



UFRJ

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MICHELLE DOS SANTOS SILVA AMARAL

**APLICAÇÃO DE COLUNAS CAPILARES DE LÍQUIDO IÔNICO
NA ANÁLISE DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DE CAFÉ POR
CROMATOLOGRAFIA GASOSA**

RIO DE JANEIRO

2016

MICHELLE DOS SANTOS SILVA AMARAL

**APLICAÇÃO DE COLUNAS CAPILARES DE LÍQUIDO IÔNICO
NA ANÁLISE DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DE CAFÉ POR
CROMATOGRAFIA GASOSA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito básico para a obtenção do título de Mestre em Ciências (Química).

Orientadores: Prof.^a Dr.^a Claudia Moraes de Rezende

Prof. Dr. Humberto Ribeiro Bizzo

RIO DE JANEIRO

2016

A485

Amaral, Michelle dos Santos Silva.

Aplicação de colunas capilares de líquido iônico na análise de compostos voláteis de café por cromatografia gasosa / Michelle dos Santos Silva Amaral. - Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2016.

128 f.; il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Rio de Janeiro, 2016.

Orientadores: Claudia Moraes de Rezende e Humberto Ribeiro Bizzo.

1. Líquidos Iônicos 2. Café. 3. Cromatografia gasosa. I. Rezende, Claudia Moraes de. (Orient.). II. Bizzo, Humberto Ribeiro. (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDD: 547

MICHELLE DOS SANTOS SILVA AMARAL

**APLICAÇÃO DE COLUNAS CAPILARES DE LÍQUIDO IÔNICO
NA ANÁLISE DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DE CAFÉ POR
CROMATOGRAFIA GASOSA**

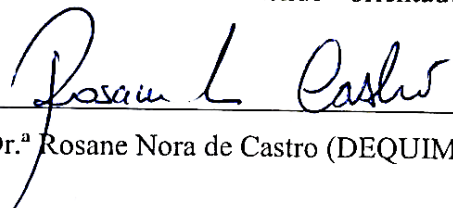
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito básico para a obtenção do título de Mestre em Ciências (Química).

Aprovada em: 26 / 09 / 2016

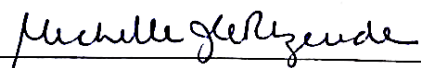
BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Claudia Moraes de Rezende - orientadora (IQ-UFRJ)



Prof.^a Dr.^a Rosane Nora de Castro (DEQUIM-UFRJ)



Prof.^a Dr.^a Michelle Jakeline Cunha Rezende (IQ-UFRJ)

AGRADECIMENTOS

À minha família, especialmente aos meus pais Ana Maria e Orlando, ao meu irmão Eduardo e minha avó Jailda, aos quais dedico mais um trabalho e todos os próximos de minha carreira, agradeço pelo eterno incentivo, força e carinho e por terem investido em mim ao longo de toda essa caminhada. Vocês são a base do que sou como pessoa e foram fundamentais para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

Aos amigos, ao meu namorado e aos colegas de trabalho que estiveram ao meu lado durante esses anos incentivando, ajudando com as dúvidas e dificuldades, apoiando e proporcionando bons momentos de descontração, que fizeram com que a caminhada fosse menos árdua.

À orientadora Claudia Moraes de Rezende pelos ensinamentos, paciência, dedicação e apoio durante todo o período do mestrado.

Ao co-orientador Humberto Ribeiro Bizzo pelo apoio e pela contribuição com alguns padrões e as colunas de líquido iônico utilizadas neste trabalho.

Aos professores Rodrigo Octavio Mendonça Alves de Souza (IQ-UFRJ), Barbara Vasconcellos da Silva (IQ-UFRJ), Simon John Garden (IQ-UFRJ), Joel Jones Junior, Alessandro Simas (IPPN), Paulo Costa (IPPN), Fernando de Carvalho da Silva e Paula Macedo Lessa por terem contribuído com alguns dos padrões utilizados neste trabalho.

À professora Mônica Costa Padilha (LABDOP-UFRJ) que cedeu uma ampola da mistura de Grob para as avaliações das colunas.

Aos membros da banca Rosane Nora Castro (DEQUIM-UFRRJ) e Michelle Jakeline Cunha Rezende (IQ-UFRJ) pela avaliação do trabalho.

Aos docentes e aos membros da coordenação do Programa de Pós-graduação em Química (PGQu) da Universidade Federal do Rio de Janeiro pelo aprendizado adquirido, pela oportunidade e competência.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro concedido.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.”

(Albert Einstein)

RESUMO

AMARAL, Michelle dos Santos Silva. **Aplicação de colunas capilares de líquido iônico na análise de compostos voláteis de café por cromatografia gasosa.** Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

As colunas capilares de líquido iônico representam uma das mais recentes inovações em cromatografia gasosa, possuindo propriedades termofísicas e de solvatação únicas. Apesar de já terem sido aplicadas na análise de diversas matrizes, inclusive de alimentos, o café e seus compostos voláteis ainda são um tema pouco explorado com essas colunas. O aroma é um dos principais indicativos de qualidade do café, que é um produto de grande importância econômica e mundialmente consumido. No entanto, a elucidação da fração volátil do café é um desafio devido a sua alta complexidade. Desta forma, o presente trabalho visa contribuir com a aplicação e avaliação da performance das colunas SLB-IL60, SLB-IL76 e SLB-IL111 em relação à DB-Wax na análise de compostos voláteis de café por meio de padrões e amostra. O teste de Grob foi aplicado para verificar a inércia e eficiência das colunas, auxiliando também o entendimento das interações entre analitos e fases estacionárias. Além disso, foram empregadas duas técnicas de extração a microextração em fase sólida e a extração dinâmica do *headspace*, comparando-se os resultados obtidos. As colunas de líquido iônico avaliadas apresentaram um caráter ácido/base moderado e uma baixa inércia para compostos capazes de realizar ligações de hidrogênio, em especial os hidroxilados como o 2,3-butanodiol no teste de Grob e os ácidos e furanonas na análise com padrões. Tanto na análise da amostra de café torrado, quanto na dos padrões as colunas em destaque foram DB-Wax e SLB-IL60 pela melhor resolução e eficiência. Apesar da coluna DB-Wax ainda ser a mais indicada em análises de perfil de voláteis, pela maior inércia apresentada, as colunas avaliadas permitiram a identificação de compostos não observados com a “Wax” neste trabalho. Entre esses compostos estão a 3,4-dimetil-2,5-furanodiona e a 2,5-dietil-pirazina, que são de pouca recorrência na literatura. Ajustes nos métodos de extração e análise, bem como a melhoria da inércia das colunas avaliadas, podem levar a resultados melhores. Por ainda estarem em fase de evolução, essas colunas podem se aplicar melhor na separação de analitos-alvo, principalmente os de caráter básico.

Palavras-chaves: líquidos iônicos, café, cromatografia gasosa.

ABSTRACT

AMARAL, Michelle dos Santos Silva. **Aplicação de colunas capilares de líquido iônico na análise de compostos voláteis de café por cromatografia gasosa.** Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Ionic liquid capillary columns represent one of the latest innovations in gas chromatography, showing unique thermophysical and solvation properties. Although they have already been applied in the analysis of many matrices, including food, coffee and its volatile compounds are still a subject little explored in the use of these columns. The aroma is one of the main indicators of quality in coffee, which is a product of great economic importance and consumed worldwide. However, the elucidation of its volatile fraction is a challenge due to the high complexity. Thus, this study aims to contribute with the application and performance evaluation of SLB-IL60, SLB-IL76 and SLB-IL111 columns, in relation to DB-Wax column in the analysis of coffee volatile compounds using standards and a sample. The Grob test was used to verify the inertness and efficiency of the columns, helping also to understand the interactions between analytes and stationary phases. In addition, two headspace extraction techniques were employed: solid phase microextraction and dynamic headspace, comparing the obtained results. The evaluated ionic liquids columns showed a moderate acid-base character and a low inertness for compounds with hydrogen bond capabilities, especially for the hydroxylated ones, as 2,3-butanediol in Grob test and furanones and acids in the analysis of standards. In the roasted coffee sample analysis, as well as in the standards analysis, the columns that stood out were DB-Wax and SLB-IL60 by the best resolution and efficiency. Although the DB-Wax column is still the most indicated in analysis of coffee volatiles profile, due to less inertness problems, the evaluated ionic liquid columns allowed the identification of compounds that were not observed in separations with the “Wax” column in this work. Among these compounds are 3,4-dimethyl-2,5-furandione and 2,5-diethylpyrazine, which are little recurrent in the literature. Adjustments in the extraction and analysis methods, as well as improvement in the inertness of the columns evaluated in this study may lead to better results. As these columns are still being improved, they can be better applied in the separation of target analytes, mainly those with basic character.

Keywords: ionic liquids, coffee, gas chromatography.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.	Fórmula para cálculo do número de separação de Trennzahl (TZ)	20
Equação 2.	Fórmulas para cálculo da resolução usando a largura dos picos na base (a) e à meia-altura (b)	20
Equação 3.	Fórmula para cálculo do Índice de Retenção Linear	21

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Principais acontecimentos históricos na evolução da cromatografia gasosa (PEREIRA e NETO, 2000; ETTRE, 2002; GROSS <i>et. al.</i> , 2005; COLLINS <i>et. al.</i> , 2006; HOLLER <i>et. al.</i> , 2009; EDWARDS <i>et. al.</i> , 2011; JENNINGS e POOLE, 2012; SUPELCO, 2014)	18
Figura 2.	Escala de polaridade, em função das constantes de McReynolds, para algumas fases estacionárias em colunas capilares comerciais e suas respectivas temperaturas máximas de operação (SUPELCO, 2014)	21
Figura 3.	Estrutura dos principais cátions (a) e ânions (b) que constituem os líquidos iônicos. Os grupos R referem-se aos diferentes grupos substituintes (SUN e ARMSTRONG, 2010; POOLE e LENCA, 2014)	24
Figura 4.	Estruturas dos íons que compõem as fases estacionárias de algumas das colunas comerciais de líquido iônico: (a) SLB-IL59 e SLB-IL60, (b) SLB-IL111, (c) SLB-IL76 (SUPELCO, 2014)	27
Figura 5.	Principais aplicações analíticas das colunas de líquido iônico, segundo a literatura (adaptado de NOLVACHAI <i>et. al.</i> , 2016)	28
Figura 6.	O pastor Kaldi e suas cabras. Ilustração da lenda mais difundida sobre a descoberta do café (TUREK, 2008)	31
Figura 7.	Mapas de produção e consumo mundial de café (adaptado de RENNEN, 2014)	32
Figura 8.	Percepção olfativa da fragrância e do aroma (adaptado de wikipedia.org)	33
Figura 9.	Esquema simplificado da formação dos principais compostos voláteis de café durante a torra, a partir de seus precursores não-voláteis oriundos do grão verde (ARRUDA, 2009)	34
Figura 10.	Etapas de extração e análise por SPME (VALENTE e AUGUSTO, 2000)	39
Figura 11.	Comparação entre as técnicas de extração de voláteis de café torrado, através da área total absoluta das análises cromatográficas (ARRUDA, 2009)	41
Figura 12.	Extração SPME em forno de CG	53
Figura 13.	Sistema de extração DHS (a) e unidade extrativa com o polímero Porapack Q (b)	54

Figura 14.	Cromatograma (CG-DIC) da mistura de Grob para a coluna DB-5 (referência apolar)	57
Figura 15.	Cromatogramas (CG-DIC) da mistura de Grob para as colunas DB-Wax (referência polar), SLB-IL60, SLB-IL76 e SLB-IL111	58
Figura 16.	Cromatogramas de íons totais dos compostos voláteis das amostras de café torrado extraídas por SPME em cada coluna avaliada	70
Figura 17.	Cromatogramas de íons totais dos compostos voláteis das amostras de café torrado extraídas por DHS em cada coluna avaliada	71

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1.	Número publicações na base de dados SciFinder entre 2000 e 2015, utilizando como palavras-chaves os termos “ <i>ionic liquids</i> ” e “ <i>gas chromatography</i> ”. Foram removidos da pesquisa os trabalhos duplicados. Levantamento realizado em maio de 2016	22
Gráfico 2.	Número de publicações na base de dados SciFinder entre janeiro de 2009 e abril de 2016, utilizando como palavras-chaves os nomes comerciais de cada coluna capilar. Foram removidos da pesquisa os trabalhos duplicados. Levantamento realizado em maio de 2016	29
Gráfico 3.	Número de publicações na base de dados SciFinder entre 2000 e 2015, utilizando como palavras-chaves o termo “ <i>coffee volatiles</i> ”. Foram removidos da pesquisa os trabalhos duplicados. Levantamento realizado em maio de 2016	35
Gráfico 4.	Composição volátil do café torrado em número de substâncias por classe, segundo a literatura	35
Gráfico 5.	Diferença nos tempos de retenção na análises dos <i>n</i> -alcanos	60
Gráfico 6.	Comparação entre os métodos de extração SPME e DHS, através das médias das áreas cromatográficas totais absolutas	67
Gráfico 7.	Número de substâncias identificadas por coluna em ambos os métodos de extração	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Principais propriedades físico-químicas das colunas de líquido iônico comerciais	26
Tabela 2.	Publicações com análise de compostos voláteis de café por CG: métodos de extração e colunas empregadas	41
Tabela 3.	Composição das soluções de padrões	47
Tabela 4.	Parâmetros de extração dos compostos voláteis de café pelos métodos de microextração em fase sólida (SPME) e extração dinâmica do <i>headspace</i> (DHS)	53
Tabela 5.	Tempos de retenção (t_R) e alturas relativas*(H) médias das substâncias do teste de Grob	59
Tabela 6.	Larguras médias à meia altura (W_h) dos picos dos ésteres, número de separação (TZ) e temperatura de eluição do dodecanoato de metila (T_{E12})	59
Tabela 7.	Tempos de retenção (t_R) e índices de retenção linear (IRL) médios dos padrões analisados	61
Tabela 8.	Resolução das soluções de pirazinas, furanos e cetonas analisadas	65
Tabela 9.	Compostos identificados na fração volátil do café torrado extraída por SPME	72
Tabela 10.	Compostos identificados na fração volátil do café torrado extraída por DHS	77
Tabela 11.	Variação do padrão interno (imidazol) nas injeções dos extratos em cada coluna	83

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

10	<i>n</i> -decano
12	<i>n</i> -dodecano
A	2,6-dimetil-anilina
A%	média das áreas percentuais relativas à soma das áreas totais integradas no cromatograma
am	diciclo-hexilamina
°C	grau(s) Celsius
C ₇	heptano
C ₂₆	hexacosano
C ₂₈	octacosano
C ₃₀	triacontano
C ₃₂	dotriacontano
C ₃₄	tetratriacontano
C ₃₆	hexatriacontano
CAR	carboxen
CV%	coeficiente de variação percentual
CW	carbowax
CG	cromatografia gasosa
CG x CG	cromatografia gasosa bidimensional
CG-EM	cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
D	2,3-butanodiol
DHS	headspace dinâmico (<i>Dynamic Headspace</i>)
DIC	detector por ionização em chama
DVB	divinilbenzeno
E ₁₀	decanoato de metila
E ₁₁	undecanoato de metila
E ₁₂	dodecanoato de metila
eV	elétron-Volt
H	alturas relativas dos picos no teste de Grob
HSSE	extração do <i>headspace</i> por sorção em fase sólida, do inglês <i>Headspace sorptive extraction</i>
HETP	altura equivalente do prato teórico, do inglês <i>Hight Equivalent to the Theoretical Plate</i>
IL	líquido(s) iônico(s), do inglês <i>Ionic Liquid(s)</i>

IRL	índice de retenção linear
m/z	razão massa/carga
N	número de pratos teóricos
ol	1-octanol
P	2,6-dimetil-fenol
PA	poliacrilato
PDMS	polidimetilsiloxano
PI	padrão interno
R	resolução
RTIL	líquidos iônicos de temperatura ambiente, do inglês <i>Room Temperature Ionic Liquids</i>
s	desvio-padrão médio dos tempos de retenção (min).
S	ácido 2-etil-hexanóico
S%	similaridade do espectro de massas experimental com o de referência, segundo a biblioteca do NIST 14. Maior valor observado na triplicata.
SDE	extração e destilação simultânea, do inglês <i>Simultaneous Distillation and Extraction</i>
SHS	<i>headspace</i> estático, do inglês <i>Static Headspace</i>
SPACE	extração em fase sólida de aroma concentrado, do inglês <i>Solid Phase Aroma Concentrate Extraction</i>
SPDE	extração dinâmica em fase sólida, do inglês <i>Solid Phase Dynamic Extraction</i>
SPME	microextração em fase sólida, do inglês <i>Solid Phase Microextraction</i>
t_R	tempo de retenção
$t_{R(Cn)}$	tempo de retenção do n -alcano que antecede o analito no cálculo do IRL.
$t_{R(Cn+1)}$	tempo de retenção do n -alcano que sucede o analito no cálculo do IRL.
$t_{R(x)}$	tempo de retenção do analito no cálculo do IRL.
TZ	número de separação de Trennzahl
w	largura do pico na base
w_h	largura do pico à meia altura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. DESENVOLVIMENTO	17
2.1. Revisão Bibliográfica	17
2.1.1. Cromatografia gasosa	17
2.1.2. Líquidos iônicos e sua aplicação à cromatografia gasosa	22
2.1.3. Café - informações botânicas, histórico e importância econômica	30
2.1.4. Estudo da fração volátil do café: composição e principais técnicas de extração	33
2.2. Objetivos	44
2.2.1 Objetivo Geral.....	44
2.2.2 Objetivos Específicos.....	44
2.3. Materiais e Métodos	45
2.3.1. Teste de Grob.....	45
2.3.2. Análise de Padrões	46
2.3.3. Análise da Amostra.....	52
2.4. Resultados e Discussão	56
2.4.1. Teste de Grob.....	56
2.4.2. Análise de Padrões	60
2.4.3. Análise da Amostra.....	66
3. CONCLUSÃO	84
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
APÊNDICE A – Tabela de componentes da fração volátil do café torrado identificados na literatura	95
APÊNDICE B – Cromatogramas de íons totais das análises de padrões	120

1. INTRODUÇÃO

A cromatografia gasosa é uma técnica empregada na análise de compostos voláteis ou volatilizáveis que possui ampla aplicação, versatilidade e extrema sensibilidade, aliando um poder de resolução excelente a baixos limites de detecção. Seu desenvolvimento se deu na década de 50 e, devido ao grande potencial da técnica, o interesse cresceu fazendo com que houvesse uma rápida e contínua evolução de equipamentos e métodos (NETO e NUNES, 2003; COLLINS *et. al.*, 2006).

Entre os mais recentes avanços da cromatografia gasosa está a elaboração e introdução comercial de colunas capilares com fases estacionárias de líquidos iônicos. Essas colunas comerciais possuem aplicações em diversas matrizes, incluindo amostras ambientais, derivados de petróleo, amostras biológicas, alimentos, produtos naturais, entre outros. Em especial, destaca-se a análise de ésteres metílicos de ácidos graxos oriundos de matrizes alimentares, que é o foco da maioria dos trabalhos publicados desde o lançamento dessas colunas (POOLE e LENCA, 2014; SUPELCO, 2014).

Os líquidos iônicos são sais geralmente constituídos de cátions orgânicos nitrogenados ou fosforados e ânions que podem ser orgânicos ou inorgânicos. Estas características estruturais fazem com que as suas interações intermoleculares tenham intensidade intermediária e, por isso, eles se apresentam no estado líquido em uma ampla faixa de temperaturas, sendo também conhecidos como “sais fundidos”. Por possuírem propriedades distintas, tais como baixa pressão de vapor, alta estabilidade térmica e seletividade ajustável, foi possível a sua introdução como fase estacionária em cromatografia gasosa (SUN e ARMSTRONG, 2010; RAGONESE *et. al.*, 2012; POOLE e LENCA, 2014).

Um dos grandes desafios em cromatografia é a análise de matrizes complexas, como o café, cuja a fração volátil é composta por mais de mil substâncias pertencentes a diversas classes, destacando-se as pirazinas e os furanos que estão presentes em maior número e concentração. O café é a segunda maior *commodity* global, sendo responsável por uma movimentação econômica de cerca de 6 bilhões de dólares com exportações em 2015 no Brasil, que atualmente é o maior produtor e segundo maior consumidor mundial (PEREIRA, 2008; ICO, 2016; ABIC, 2016).

Com o aumento do consumo mundial os pesquisadores e as indústrias vêm concentrando cada vez mais esforços para elevar a qualidade da bebida e um dos fatores de maior impacto no produto final é o aroma, que é influenciado por todas as etapas de

produção, processamento e até mesmo durante a estocagem dos grãos, justificando assim a complexidade de sua composição (SUNAHARUN *et. al.*, 2014; ICO, 2016; ABIC, 2016).

As colunas capilares de líquido iônico representam uma nova opção nesta tentativa de elucidação da fração volátil do café. No entanto, ainda são poucos os registros desta aplicação na literatura. Desta forma, no presente trabalho propõe-se avaliar o desempenho cromatográfico de algumas das colunas de líquido iônico comerciais em relação à de polietilenoglicol, ao aplica-las na análise de compostos voláteis de café torrado. Duas técnicas de extração de *headspace* foram utilizadas com o objetivo de comparar a capacidade de concentração dos voláteis, a diferença nos perfis cromatográficos e a variação dos resultados.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. Revisão Bibliográfica

2.1.1. Cromatografia gasosa

A cromatografia é um importante método físico-químico de separação desenvolvido e nomeado pelo botânico russo Mikhail Tswett no início do século 20 e que se desdobra em várias técnicas aplicáveis em todos os ramos da ciência. Entre estas técnicas está a cromatografia gasosa (CG) que consiste na separação de gases ou substâncias voláteis e semi-voláteis que são estáveis termicamente, baseando-se na diferente distribuição dos analitos entre uma fase estacionária líquida ou sólida e uma fase móvel gasosa. Esta técnica foi desenvolvida após a importante publicação de A.J.P. Martin e R.L.M. Synge em 1941, na qual foi descrita a cromatografia por partição, baseada em interações líquido-líquido, trabalho que rendeu o prêmio Nobel aos pesquisadores em 1952. Apesar da cromatografia gás-sólido ter sido descrita em 1951 por Hesse e colaboradores, o trabalho de A.T. James e A.J.P. Martin, publicado no ano de 1952 é considerado o grande marco no início do histórico da cromatografia gasosa (Fig. 1), já que nele foi relatada pela primeira vez a cromatografia gás-líquido, base das separações modernas por esta técnica. Desde então, a técnica vem se desenvolvendo rapidamente com constante evolução dos equipamentos, acessórios, colunas e fases estacionárias (COLLINS *et. al.*, 2006; HOLLER *et. al.*, 2009).

Ao serem introduzidas novas tecnologias, faz-se necessário uma avaliação de sua aplicabilidade e das vantagens e desvantagens de seu uso. A avaliação da separação de um conjunto de substâncias de uma amostra em um sistema cromatográfico é realizada por meio da determinação de alguns parâmetros que visam traduzir a experiência prática de modo a tornar o resultado compreensível e aplicável, seja para fins qualitativos ou quantitativos. Em cromatografia gasosa, é possível determinar a atividade, a seletividade, a polaridade, entre outros parâmetros de separação de uma coluna através de testes específicos que traduzem em relações matemáticas a natureza das interações intermoleculares entre o analito e a fase estacionária, sendo os mais empregados o teste de Grob, o modelo do parâmetro de solvatação e as constantes de McReynolds. Além dessas medidas, pode-se ainda determinar o índice de retenção dos analitos como ferramenta auxiliar na identificação dos mesmos (CARDOSO e NETO, 1986; NETO e NUNES, 2003; COLLINS *et. al.*, 2006).

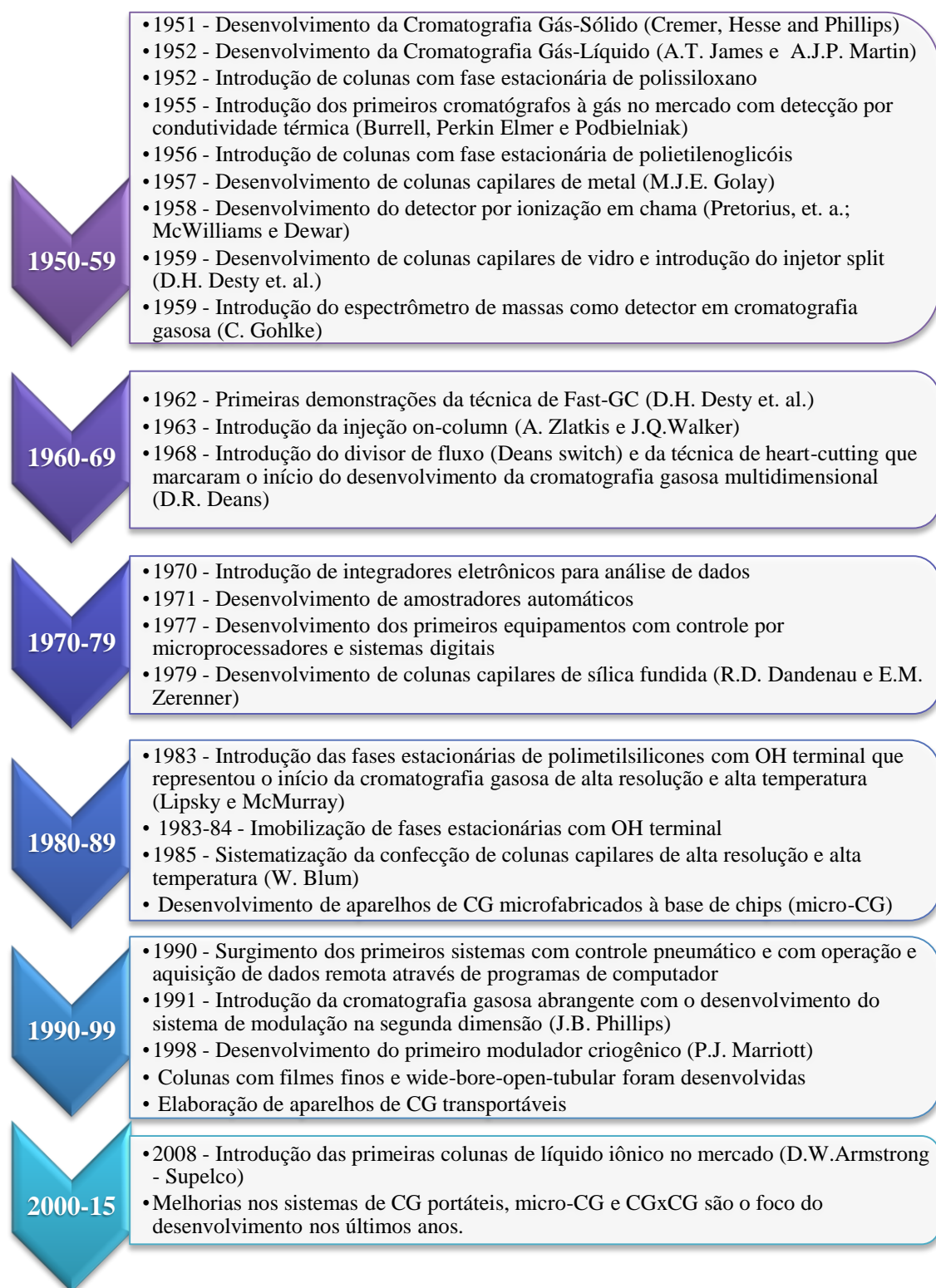


Figura 1. Principais acontecimentos históricos na evolução da cromatografia gasosa (PEREIRA e NETO, 2000; ETTRE, 2002; GROSS *et. al.*, 2005; COLLINS *et. al.*, 2006; HOLLER *et. al.*, 2009; EDWARDS *et. al.*, 2011; JENNINGS e POOLE, 2012; SUPELCO, 2014).

O tempo de retenção (t_R), ou seja, o tempo gasto para que determinada substância percorra todo o sistema, é uma das principais informações obtidas num cromatograma. Porém, ele é insuficiente para definir se dois picos estão totalmente separados, já que não faz relação direta com os efeitos que causam o alargamento dos mesmos. A eficiência de uma coluna pode ser visualizada através da largura dos picos no cromatograma e é uma medida relacionada às características intrínsecas do processo cromatográfico, tais como: os processos de difusão e transferência de massa dos compostos entre as fases estacionária e móvel, os tempos de retenção, as dimensões da coluna, tipo e velocidade do gás de arraste, podendo ser calculada através do número (N) ou altura equivalente dos pratos teóricos (HETP, do inglês *Hight Equivalent to the Theoretical Plate*), sendo este último mais indicado para a comparação entre colunas (NETO e NUNES, 2003; COLLINS *et. al.*, 2006).

Outra forma de determinação da eficiência, bem como de características de adsorção de grupos hidroxila e de aldeídos, comportamento ácido-base e a espessura do filme líquido da fase estacionária é através da realização do teste de Grob, que foi desenvolvido para a avaliação do desempenho e aplicabilidade das fases estacionárias em colunas capilares (GROB *et. al.*, 1978, 1981; CARDOSO e NETO, 1986; POOLE e LENCA, 2014).

O teste consiste na injeção, sob condições padronizadas, de uma mistura composta por *n*-decano, *n*-undecano, 1-octanol, 2,3-butanodiol, nonanal, ácido 2-etil-hexanóico, 2,6-dimetil-fenol, 2,6-dimetil-anilina, diciclo-hexilamina, decanoato de metila, undecanoato de metila e dodecanoato de metila (uma mistura alternativa não contém undecano e nonanal, contendo dodecano). Cada componente está relacionado à uma determinada propriedade da fase estacionária, sendo os álcoois relacionados à atividade de ligações de hidrogênio de grupos –OH; o nonanal indica a adsorção de aldeídos por meio da atividade de ligações de hidrogênio de grupos –CHO; o ácido e o fenol traduzem a basicidade da fase; as aminas refletem a acidez e os *n*-alcanos e ésteres da mistura são a referência, já que estes compostos geralmente são eluídos quantitativamente sob a forma de picos simétricos. A partir da altura dos picos dos *n*-alcanos e ésteres é possível traçar uma linha de referência (100%) que permite “quantificar” as propriedades da fase estacionária através da variação da altura dos outros componentes da mistura (GROB *et. al.*, 1978, 1981; CARDOSO e NETO, 1986; POOLE e LENCA, 2014).

Além disso, é possível determinar o número de separação e a espessura do filme líquido por intermédio dos picos dos ésteres. O número de separação de Trenzahl (TZ)

indica a eficiência de separação da coluna e é calculado (Eq. 1) através da diferença entre os tempos de retenção (Δt_R) entre dois picos consecutivos de ésteres, dividida pela soma das larguras de ambos os picos à meia altura (W_{hA} e W_{hB}). Geralmente, calculam-se dois conjuntos de valores para TZ (para os pares de ésteres E_{10}/E_{11} e E_{11}/E_{12}) e tira-se a média. (GROB *et. al.*, 1978, 1981; CARDOSO e NETO, 1986; POOLE e LENCA, 2014).

$$TZ = \frac{\Delta t_R}{W_{hA} + W_{hB}}$$

Equação 1. Fórmula para cálculo do número de separação de Trennzahl (TZ).

A resolução (R) é a capacidade de separação de dois picos adjacentes e, em cromatografia gasosa, pode ser calculada (Eq. 2) através dos tempos de retenção dos dois picos adjacentes ($t_{R(A)}$ e $t_{R(B)}$) e as respectivas larguras dos picos na base ($w_{(A)}$ e $w_{(B)}$) ou à meia-altura ($w_{h(A)}$ e $w_{h(B)}$). Valores iguais ou maiores que 1,50 indicam que há uma resolução completa entre os compostos, ou seja, que há uma linha de base visível entre os dois picos, enquanto valores menores que 1,50 indicam que há algum grau de co-eluição entre os mesmos (COLLINS *et. al.*, 2006).

$$R = 2 \left(\frac{t_{R(B)} - t_{R(A)}}{w_{(B)} + w_{(A)}} \right) \quad (a)$$

$$R = 1,18 \left(\frac{t_{R(B)} - t_{R(A)}}{w_{h(B)} + w_{h(A)}} \right) \quad (b)$$

Equação 2. Fórmulas para cálculo da resolução usando a largura dos picos na base (a) e à meia-altura (b).

O índice de retenção é uma medida baseada na retenção do analito em relação a uma determinada série homóloga de substâncias de referência que podem ser n -alcanos (mais frequentemente usados), ésteres metílicos, álcoois, ácidos graxos, entre outros. Este parâmetro foi introduzido em 1958 por E. Kovats para ser utilizado em separações isotérmicas com o objetivo de reduzir os erros de identificação de substâncias baseados nos tempos de retenção. Em 1963, Van Den Dool e Kratz propuseram o índice de retenção linear (IRL), ou seja, para separações com programação linear de temperatura, cuja equação (Eq. 3) é baseada no número de carbonos (n) e no tempo de retenção do n -alcano que antecede o analito ($t_{R(C_n)}$), tempo de retenção do analito ($t_{R(x)}$) e tempo de retenção do n -alcano que sucede o analito ($t_{R(C_{n+1})}$). O índice de Kovats e o IRL são os mais conhecidos e utilizados em cromatografia e a diferença entre as equações está na escala logarítmica e nos tempos de retenção ajustados que aparecem apenas no primeiro caso. O sistema de índices de retenção tem a vantagem de basear-se em materiais de referência

acessíveis e que cobrem amplas faixas de ponto de ebulição, porém sofrem variações de acordo com a fase estacionária e o modo de separação empregado (ZELLNER *et. al.*, 2008; MÜHLEN, 2009).

$$IRL = 100n + 100 \left(\frac{t_{R(x)} - t_{R(Cn)}}{t_{R(Cn+1)} - t_{R(Cn)}} \right)$$

Equação 3. Fórmula para cálculo do Índice de Retenção Linear.

A polaridade da fase estacionária (Fig. 2) é uma das características mais importantes a ser levada em consideração ao escolher uma determinada coluna, pois está diretamente ligada à seletividade, ou seja, à capacidade da fase estacionária em separar determinados compostos. As constantes de McReynolds (1970) são baseadas nas interações entre as fases estacionárias e solutos específicos: benzeno (forças dispersivas - interações π - π), n-butanol (capacidade aceptora de prótons), 2-pentanona (interações dipolares), 1-nitropropano (interações dipolares) e piridina (capacidade doadora de prótons). Os índices de retenção destes compostos são determinados para avaliar o grau de similaridade entre as fases avaliadas e uma coluna apolar de referência, com fase estacionária de esqualeno, ranqueando-as em relação às suas polaridades e auxiliando na previsão da ordem de eluição dos analitos. Quanto maior o valor da constante, maior a polaridade da fase estacionária (ZELLNER *et. al.*, 2008; POOLE e LENCA, 2014; SUPELCO, 2014; HANTAO *et. al.*, 2016).

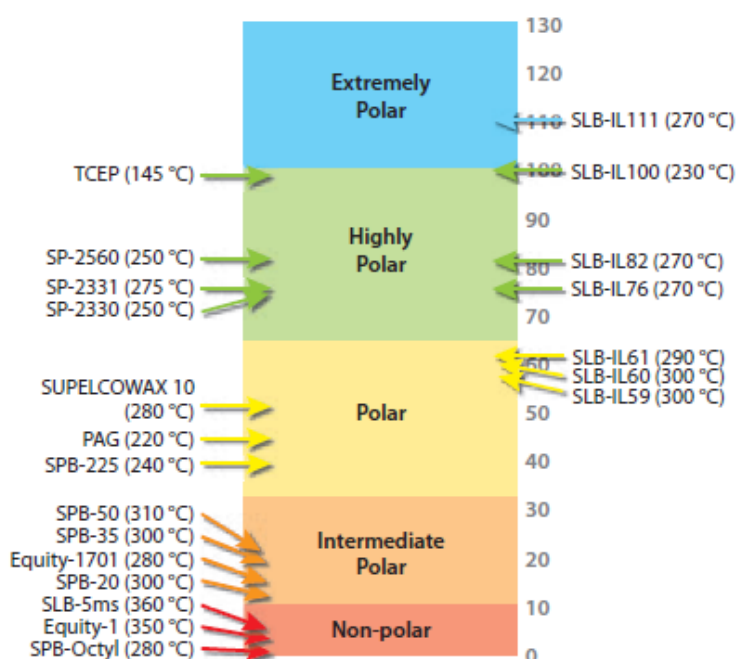


Figura 2. Escala de polaridade, em função das constantes de McReynolds, para algumas fases estacionárias em colunas capilares comerciais e suas respectivas temperaturas máximas de operação (SUPELCO, 2014).

2.1.2. Líquidos iônicos e sua aplicação à cromatografia gasosa

Um dos mais recentes avanços dentro da técnica de cromatografia gasosa foi a introdução comercial de colunas capilares com fases estacionárias de líquidos iônicos em 2008, as quais vêm sendo exploradas ao longo dos últimos anos (Gráf. 1) com aplicações nas mais diversas matrizes, incluindo amostras ambientais, biológicas, alimentos, entre outros (SUPELCO, 2014; POOLE e LENCA, 2014; HANTAO *et. al.*, 2016).

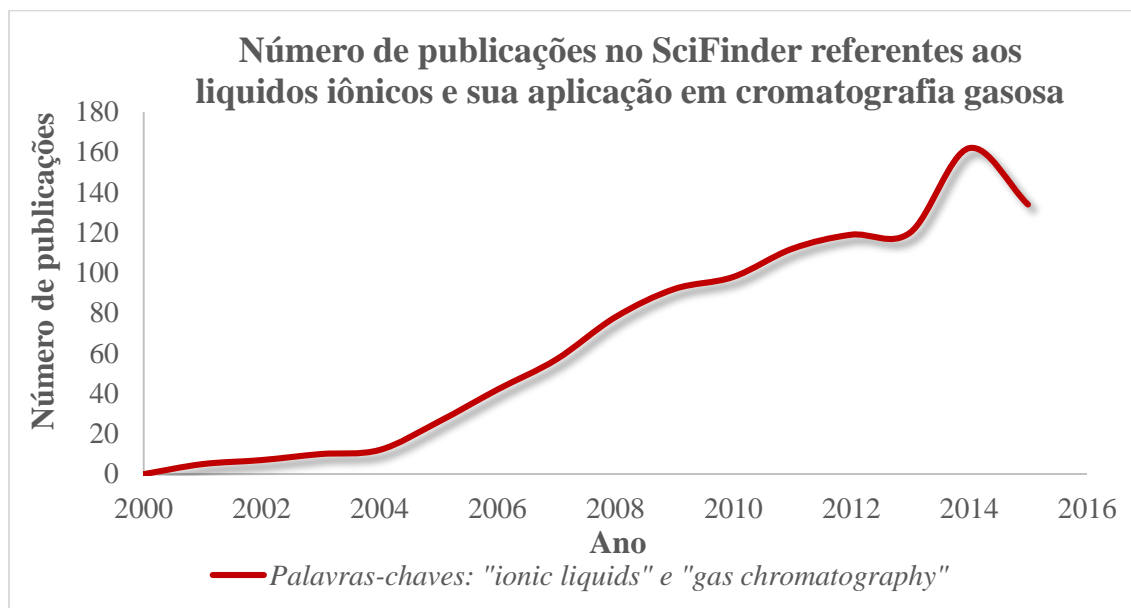


Gráfico 1. Número publicações na base de dados SciFinder entre 2000 e 2015, utilizando como palavras-chaves os termos “*ionic liquids*” e “*gas chromatography*”. Foram removidos da pesquisa os trabalhos duplicados. Levantamento realizado em maio de 2016.

Os líquidos iônicos (IL, do inglês *Ionic Liquids*) são sais orgânicos, descobertos em 1914 e que se apresentam no estado líquido em uma ampla faixa de temperatura, por isso também são conhecidos como “sais fundidos”. No entanto, o termo “líquido iônico” foi introduzido para designar, especificamente, os sais que possuem ponto de fusão de até 100°C. Muitos destes, inclusive, são líquidos à temperatura ambiente, ou seja, possuem ponto de fusão abaixo de 25°C e, por isso, são classificados como líquidos iônicos de temperatura ambiente (RTIL, do inglês *Room Temperature Ionic Liquids*). Por possuírem propriedades únicas, tais como baixíssima volatilidade, alta estabilidade térmica, viscosidade variada, miscibilidade e seletividade ajustável, solvatação, não-inflamabilidade, condutividade elétrica, entre outros, os IL têm comportamento diferenciado quando comparados aos compostos moleculares e iônicos comuns (ARMSTRONG *et. al.*, 1999; HE, 2002; BERTHOD *et. al.*, 2008; SUN e

ARMSTRONG, 2010; RAGONESE *et. al.*, 2012; POOLE e LENCA, 2014; HANTAO *et. al.*, 2016).

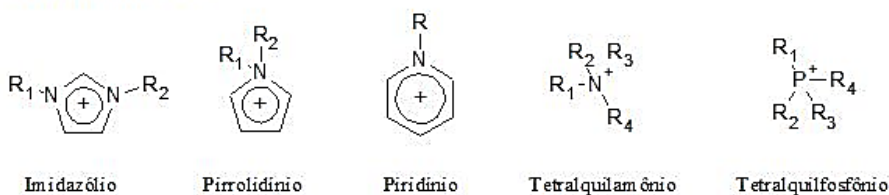
Desta forma, os IL representam uma classe de compostos especiais que vêm sendo largamente estudada desde o início do século XX. Na década de 40 foram descobertos os primeiros RTIL, a partir da reação do cátion alquilpiridínio e tricloreto de alumínio. Nos anos 70, os IL passaram a ser utilizados, principalmente, como solventes ou catalisadores de reações orgânicas, sendo introduzidos os sais com o cátion tetralquilamônio, porém seus altos pontos de fusão (>100°C) limitavam seu uso. A partir dos anos 80, com o desenvolvimento dos primeiros sais de 1,3-dialquilimidazólio, os IL ganharam grande destaque. (CONSORTI *et. al.*, 2001; HE, 2002; SUN e ARMSTRONG, 2010; POOLE e LENCA, 2014)

Desde então, diversas aplicações vêm sendo exploradas, especialmente na química analítica, onde são empregados em extrações, cromatografias líquida e gasosa, espectrometria de massas, eletroforese capilar, técnicas espectroscópicas como de fluorescência, infravermelho, Raman e ressonância magnética nuclear, em sensores eletroquímicos, entre outras (ARMSTRONG *et. al.*, 1999; CONSORTI *et. al.*, 2001; HE, 2002; BERTHOD *et. al.*, 2008; SUN e ARMSTRONG, 2010; RAGONESE *et. al.*, 2012; POOLE e LENCA, 2014).

Como quaisquer outros sais, os IL são constituídos de cátions e ânions, porém, para que estejam no estado líquido, suas ligações químicas e interações intermoleculares devem ter intensidade intermediária entre as que levariam aos estados gasoso e sólido. Isso não é comumente observado para os sais, já que as interações de natureza iônica são, geralmente, fortes o suficiente para conduzi-los ao estado sólido. Assim sendo, os IL aliam as interações intra e intermoleculares de um composto molecular, tais como dipolo-dipolo, dipolo-induzido, ligação de hidrogênio e as do tipo π - π *stacking* oriundas do empilhamento de anéis aromáticos, entre outras, com as forças eletrostáticas de um sal (CONSORTI *et. al.*, 2001; BERTHOD *et. al.*, 2008; SUN e ARMSTRONG, 2010; RAGONESE *et. al.*, 2012; POOLE e LENCA, 2014).

A estrutura dos IL é formada por cátions (Fig.3a) que, no geral, são compostos orgânicos que contêm nitrogênio ou fósforo, tais como os cátions imidazólio, pirrolidínio, piridínio, tetralquilamônio e tetralquilfosfônio. Os ânions (Fig.3b) podem ser de origem inorgânica, como cloreto, tetrafluoroborato e hexafluorofosfato ou orgânica, como trifluorometilsulfonato, trifluoroetanoato e bis[(trifluorometil)sulfonyl]imida (SUN e ARMSTRONG, 2010; POOLE e LENCA, 2014; HANTAO *et. al.*, 2016).

a) Principais cátions



b) Principais ânions

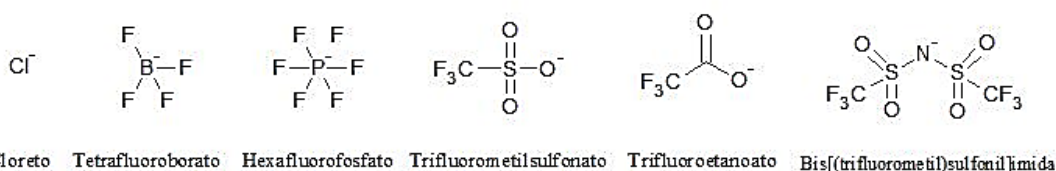


Figura 3. Estrutura dos principais cátions (a) e ânions (b) que constituem os líquidos iônicos. Os grupos R referem-se aos diferentes grupos substituintes (SUN e ARMSTRONG, 2010; POOLE e LENCA, 2014).

Apesar da relação entre a estrutura e as propriedades físico-químicas dos IL ainda estar em processo de elucidação, alguns estudos indicam que, no geral, íons com pouca simetria tendem a diminuir os pontos de fusão e ânions muito fluorados favorecem a estabilidade térmica, assim como as estruturas com maior número de metilas ou cadeias alquílicas elevam a viscosidade (SUN e ARMSTRONG, 2010; RAGONESE *et. al.*, 2012; POOLE e LENCA, 2014).

A explicação para essas características apresentadas pelos IL está no fato de que a baixa simetria, além de outros fatores como interações intermoleculares fracas, alta liberdade conformacional e deslocalização de cargas efetivas são fatores que reduzem a energia de rede da forma cristalina do sal e, conseqüentemente, o seu ponto de fusão. A deslocalização de cargas provocada pela presença de vários substituintes nucleofílicos, como o flúor, na estrutura dos ânions confere estabilidade e dificulta a quebra de ligações promovida pela degradação térmica. Os substituintes das cadeias alquílicas contribuem para a diminuição da simetria da molécula e também favorecem a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares que resultam na aglomeração das estruturas iônicas e, assim, aumentam a viscosidade (SUN e ARMSTRONG, 2010; RAGONESE *et. al.*, 2012; POOLE e LENCA, 2014).

Outra propriedade importante dos IL é a baixa pressão de vapor, explicada pela presença das interações eletrostáticas que impedem os íons de escaparem para a fase gasosa de forma mais efetiva que as interações intermoleculares em líquidos comuns. Essa característica, aliada às citadas anteriormente, foram fundamentais para possibilitar

a aplicação dos IL como fase estacionária em cromatografia gasosa (SUN e ARMSTRONG, 2010; RAGONESE *et. al.*, 2012; POOLE e LENCA, 2014).

Vários tipos diferentes de IL já foram sintetizados para aplicação como fase estacionária em cromatografia gasosa, desde estruturas compostas por um único cátion até estruturas poliméricas e quirais. A forma de recobrimento da parede interna da coluna varia de acordo com a estrutura da fase, podendo o IL estar diretamente sobre a superfície interna do capilar, como na maioria dos casos, ou associada a polissiloxanos ou ciclodextrinas. O pré-tratamento da superfície interna do capilar não é descrito em detalhes na literatura. No entanto, em alguns casos, utiliza-se uma camada de cloreto de sódio suspenso em solventes orgânicos apropriados antes do recobrimento com a fase estacionária para aumentar a rugosidade da parede da coluna e melhorar a eficiência do revestimento e, possivelmente, a estabilidade do filme de fase estacionária em altas temperaturas (POOLE e LENCA, 2014).

A partir dos trabalhos de Daniel W. Armstrong e colaboradores (ARMSTRONG *et. al.*, 1999; ANDERSON e ARMSTRONG, 2003; SUN e ARMSTRONG, 2010) foram sintetizados, caracterizados e avaliados vários líquidos iônicos com potencial aplicação na química analítica, o que levou à introdução no mercado das primeiras colunas com fase estacionária de IL, comercializadas pela Supelco®. Algumas das principais propriedades dessas colunas (Tab. 1) já foram descritas na literatura e, no geral, elas possuem seletividades parecidas, já que suas estruturas (Fig. 4) só se diferenciam pelo cátion (SUPELCO, 2014; POOLE e LENCA, 2014). As colunas SLB-IL59 e 60 possuem os mesmos íons em sua composição, diferenciando-se apenas em relação à inércia que foi melhorada para a segunda coluna (SUPELCO, 2014). Segundo Zeng *et. al.* (2013), essa melhoria está relacionada à uma etapa de desativação da superfície durante o preparo da coluna capilar.

As constantes do sistema do modelo do parâmetro de solvatação revelam os tipos mais importantes e a intensidade das interações que as fases estacionárias realizam com os analitos, ajudando entender o mecanismo de separação e a prever a seletividade das colunas (POOLE e POOLE, 2002; POOLE e LENCA 2014). Esse modelo foi aplicado para as colunas de líquido iônico comerciais em alguns trabalhos, como o de Rodríguez-Sánchez *et. al.* (2014) e Weber e Andersson (2014), onde foi observado que a retenção nestas colunas está baseada em interações do tipo dipolo e de caráter básico, sendo consideradas fases moderadamente ácidas e com coesão elevada. Já as interações π - π e n - π foram consideradas menos significativas.

Tabela 1. Principais propriedades físico-químicas das colunas de líquido iônico comerciais.

Nome da coluna	Fase estacionária	Temperatura de operação (°C)	Polaridade McReynolds	Modelo do Parâmetro de Solvatação constantes do sistema à 100°C					
				<i>e</i>	<i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>l</i>	<i>c</i>
SLB-IL59	Cátion: 1,12-Di(tripropilfosfônio)dodecano Ânion: Bis(trifluorometilsulfonil)imida	até 300	2624	0,058 ^a - 0,09 ^b	1,594 ^a	1,406 ^a	0,307 ^a	0,469 ^a	-2,95 ^a
SLB-IL60	Cátion: 1,12-Di(tripropilfosfônio)dodecano Ânion: Bis(trifluorometilsulfonil)imida	35-300	2622	-	-	-	-	-	-
SLB-IL61	Cátion: 1,12-Di(tripropilfosfônio)dodecano Ânion: Bis(trifluorometilsulfonil)imida Trifluorometilsulfonato	40-250	2710	0,11 ^b	1,25 ^{b*}	1,60 ^{b*}	0,15 ^{b*}	0,38 ^{b*}	-
SLB-IL76	Cátion: Tri(tripropilfosfôniohexamido)trietilamina Ânion: Bis(trifluorometilsulfonil)imida	até 270	3379	0,073 ^a - 0,13 ^b	1,711 ^a	1,593 ^a	0,382 ^a	0,422 ^a	-3,121 ^a
SLB-IL82	Cátion: 1,12-Di(2,3-dimetilimidazolio)dodecano Ânion: Bis(trifluorometilsulfonil)imida	50-270	3638	0,087 ^a - 0,18 ^b	1,818 ^a	1,475 ^a	0,345 ^a	0,418 ^a	-3,064 ^a
SLB-IL100	Cátion: 1,9-Di(3-vinilimidazolio)nonano Ânion: Bis(trifluorometilsulfonil)imida	até 230	4437	0,081 ^a - 0,35 ^b	1,858 ^a	1,556 ^a	0,551 ^a	0,39 ^a	-3,128 ^a
SLB-IL111	Cátion: 1,5-Di(2,3-dimetilimidazolio)pentano Ânion: Bis(trifluorometilsulfonil)imida	50-270	4938	0,15 ^{a,b}	1,75 ^{b*}	1,65 ^{b*}	1,00 ^{b*}	0,35 ^{b*}	-

Constantes do sistema: *e* = interações π - π e n- π ; *s* = interações do tipo dipolo; *a* = caráter básico; *b* = caráter ácido; *l* = energia de coesão e dispersão; *c* = constante da equação.

^a Dados extraídos de Rodríguez-Sánchez *et. al.* (2014).

^b Dados extraídos de Weber e Andersson (2014).

* Valores aproximados, extraídos através de análise de gráficos.

Fontes de dados: SUPELCO, 2014; RODRÍGEZ-SÁNCHEZ, 2014; WEBER e ANDERSSON, 2014

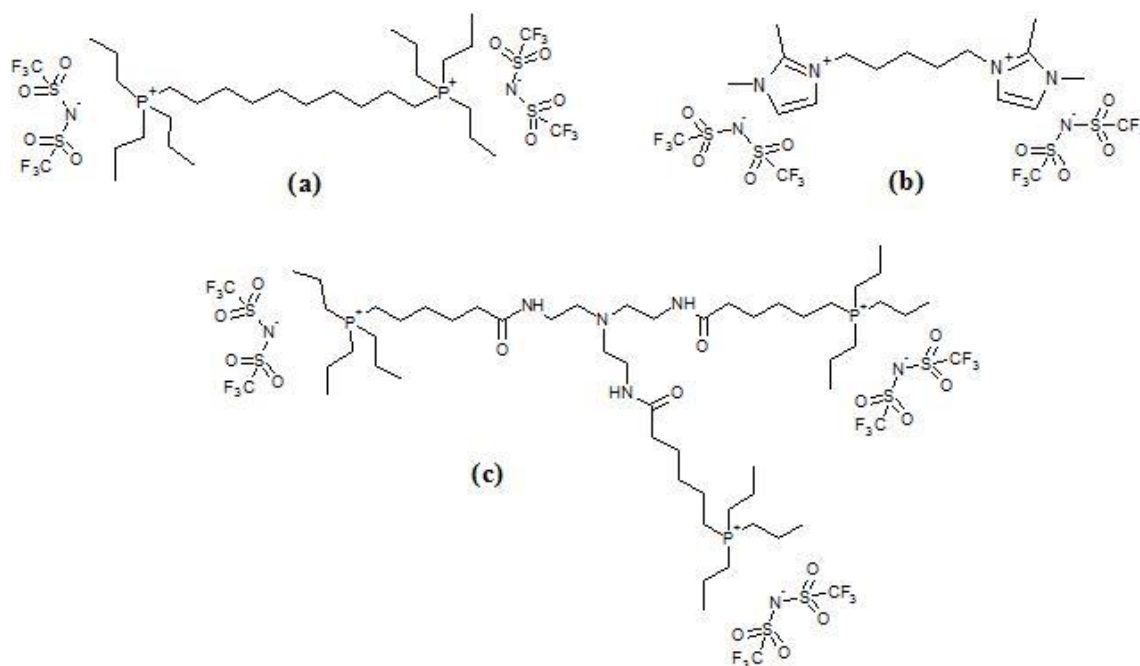


Figura 4. Estruturas dos íons que compõem as fases estacionárias de algumas das colunas comerciais de líquido iônico: (a) SLB-IL59 e SLB-IL60, (b) SLB-IL111, (c) SLB-IL76 (SUPELCO, 2014).

Segundo Rodríguez-Sánchez *et al.* (2014), as colunas de IL comerciais possuem características de separação que nenhuma outra coluna comercial com fase não-iônica possui, devido às estruturas e interações de seus íons, elas são as únicas capazes de atuar como forte aceptor de ligações de hidrogênio (caráter básico) aliada às interações do tipo dipolo (alto valor de $a + s$) e, simultaneamente, são boas doadoras de ligações de hidrogênio (caráter ácido) somada às interações π - π (alto valor de $b + e$).

A atividade apresentada por essas colunas, que resulta em adsorção de vários picos nos cromatogramas, pode estar associada à força das interações físicas e químicas dos IL, mas também pode ser relacionada a grupos silanóis livres resultantes do mal recobrimento das paredes internas do capilar. O mal recobrimento das paredes da coluna ou a atividade da fase estacionária geralmente levam a um aumento da largura dos picos e muitas vezes também afetam a simetria dos mesmos, comprometendo a eficiência da coluna no geral (CAGLIERO *et al.*, 2012; POOLE e LENCA, 2014; RODRÍGUEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2014).

As colunas comerciais de líquido iônico já foram aplicadas na análise de diversas amostras (Fig. 5) por cromatografia gasosa uni ou multidimensional, conforme constam nas tabelas do catálogo do fabricante (Supelco, 2014) e nos artigos de revisão de Ragonese *et al.* (2012) e Poole e Lenca (2014).

Em consulta à base de dados SciFinder, observa-se que entre janeiro de 2009 e abril de 2016 o maior número de publicações é referente à análise de ésteres metílicos de ácidos graxos, cujos ácidos precursores são oriundos principalmente de matrizes alimentares. As colunas de líquido iônico mostraram uma resolução superior à das colunas de bis(cianopropil)siloxano, geralmente utilizadas nas análises de ésteres metílicos de ácidos graxos que se diferem, principalmente, pela posição, número e natureza das ligações duplas e pelo comprimento, ramificação e substituição das cadeias. Essas características aliadas à grande habilidade de separação de isômeros *cis* e *trans* é muito importante para a identificação de gorduras *trans* em produtos alimentícios (POOLE e LENCA, 2014; SUPELCO, 2014).

Outros assuntos recorrentes na literatura são análises de compostos organoclorados, organosulfurados e hidrocarbonetos poliaromáticos em amostras ambientais e pesticidas; análises de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e alquil-fosfatos em petróleo e derivados, e ainda, análises de terpenos e outros compostos voláteis em óleos essenciais (POOLE e LENCA, 2014; SUPELCO, 2014).

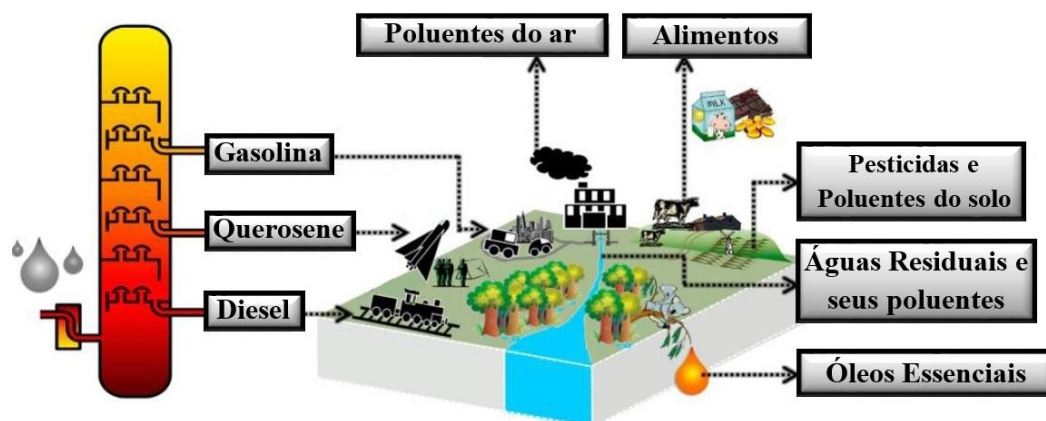


Figura 5. Principais aplicações analíticas das colunas de líquido iônico, segundo a literatura (adaptado de NOLVACHAI *et. al.*, 2016).

Dentro desse mesmo período constata-se que, entre as colunas capilares de líquido iônico comerciais, a SLB-IL111 foi a mais utilizada em trabalhos científicos (Gráf. 2). Em um dos trabalhos mais recentes em que foi utilizada, juntamente com as colunas SLB-IL59, SLB-IL61, SLB-IL76, SLB-IL82 e SLB-IL100, a coluna SLB-IL111 mostrou um comportamento diferenciado de acordo com a variação de temperatura em experimentos isotérmicos por CG e programados por CG x CG, levando a um resultado surpreendente: ao ser empregada em ambas as dimensões numa separação CG x CG de uma mistura de

37 ésteres metílicos de ácidos graxos, foi obtida uma melhor separação em relação ao esperado, que seria para a configuração de colunas de menor polaridade-maior polaridade, de acordo com o princípio da ortogonalidade (NOLVACHAI *et. al.*, 2015).

Reyes-Contreras *et. al.* (2012) avaliaram a aplicação das colunas SLB-IL59, SLB-IL61, SLB-IL82 e SLB-IL111 na análise de nitrosaminas e metabólitos de cafeína em águas residuais. Os melhores resultados em termos de resolução, simetria dos picos e tempo de análise para cada classe de compostos, respectivamente, foram alcançados com as colunas SLB-IL111 e SLB-IL59, em comparação com colunas Supelcowax10 (utilizada como coluna polar de referência) e X-5MS (utilizada como coluna apolar de referência).

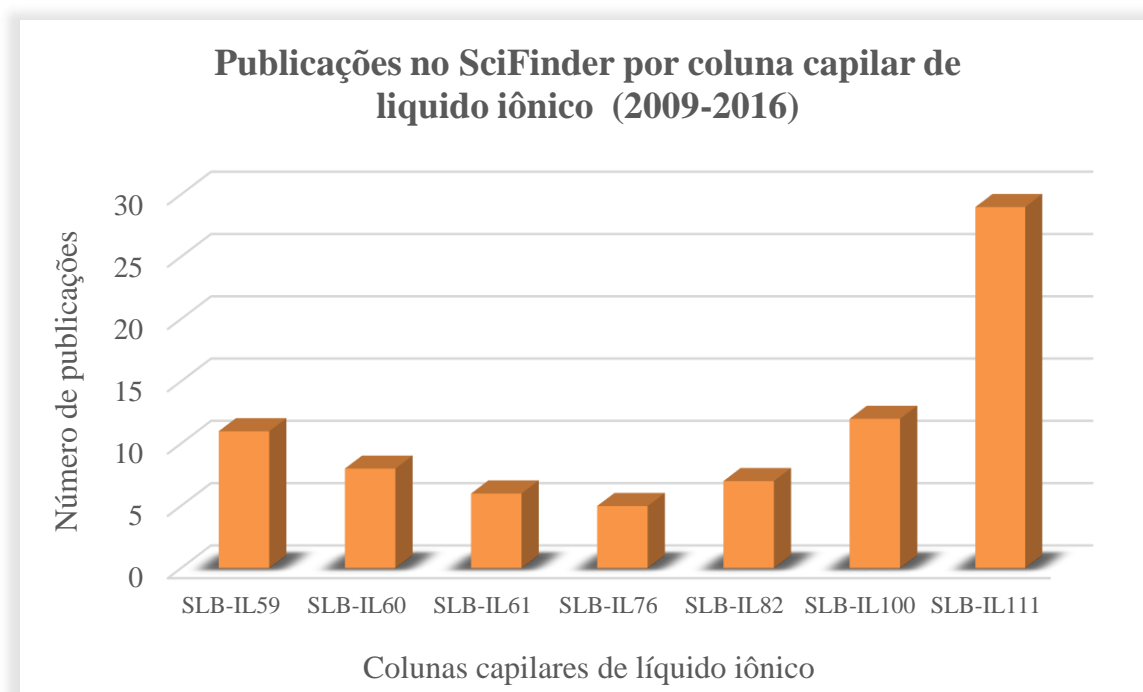


Gráfico 2. Número de publicações na base de dados SciFinder entre janeiro de 2009 e abril de 2016, utilizando como palavras-chaves os nomes comerciais de cada coluna capilar. Foram removidos da pesquisa os trabalhos duplicados. Levantamento realizado em maio de 2016.

Em contrapartida, a coluna SLB-IL60 é a mais indicada pelo fabricante para análise de compostos voláteis, relacionados ao aroma e *flavor* em amostras agrícolas, alimentos e bebidas (SUPELCO, 2014). Entretanto, dentro desse tema de análise ainda são poucos os trabalhos publicados.

Pinto *et. al.* (2012) utilizaram as colunas SLB-IL59, SLB-IL61, SLB-IL76 e SLB-IL100 para a determinação de haloanisóis em vinho. Foi utilizada a microextração em

solvente empacotado para a pré-concentração dos analitos e as análises cromatográficas foram realizadas com detecção por captura de elétrons. As colunas iônicas, no geral, apresentaram uma boa eficiência e resolução, sendo os melhores resultados atribuídos às colunas SLB-IL59 e 61 em termos de quantificação dos analitos, já que permitiram uma separação com menos interferência da matriz.

Weber e Andersson (2014) apontam que as colunas de IL comerciais apresentam uma boa seletividade para substâncias de basicidade elevada como aminas e compostos aromáticos nitrogenados. Além disso, essas colunas também mostraram boa seletividade para hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e poliaromáticos, inclusive para alguns aromáticos heterocíclicos testados, que continham enxofre ou nitrogênio.

Chin *et. al.* (2015) analisaram amostras comerciais de vinho e de café torrado e moído por cromatografia gasosa uni e multidimensional/abrangente com detecções por ionização em chama, espectrometria de massas e porta olfatométrica. As colunas SLB-IL59 (¹D) e VF-200 MS (²D) foram empregadas na análise dos compostos voláteis do café, com amostragem do *headspace* por microextração em fase sólida. O composto 2-metoxi-3-isobutilpirazina foi identificado de forma tentativa, apresentando importante resposta sensitiva na análise olfatométrica e sendo associado à um odor herbal, com notas apimentadas. Apesar da estratégia cromatográfica empregada não ter sido capaz de separar todos os compostos de aroma, 3 potentes regiões de odor foram identificadas nas análises do *headspace* de café com a coluna SLB-IL59.

2.1.3. Café - informações botânicas, histórico e importância econômica

O café é um arbusto de origem africana, cujo nome deriva da palavra árabe “*kaweh*” que significa “força” ou, no caso da bebida, “*kahwah*” que significa “vinho”. O gênero *Coffea* pertence à família Rubiaceae e conta com mais de 60 espécies, sendo que apenas *Coffea arabica* (ou café arábica) e *Coffea canephora* (ou café robusta) possuem importância econômica. Apesar de pertencerem ao mesmo gênero, há várias diferenças entre essas duas espécies. O café robusta possui 22 cromossomos, cresce em temperaturas entre 24 e 29 °C, é mais resistente às pragas, tem maior produtividade, porém fornece uma bebida com sabor amargo e adstringente. O café arábica possui 44 cromossomos, desenvolve-se em grandes altitudes e clima ameno com temperaturas entre 15 e 22 °C, é uma planta mais delicada e fornece uma bebida de gosto suave e aromática, sendo

predominante nos cafés especiais e a única que pode ser vendida pura, sem nenhum tipo de mistura (MARTINS, 2012; ABIC, 2016).

Existem várias versões acerca do descobrimento do café. Uma das mais difundidas e aceitas é a Lenda de Kaldi (Fig. 6), registrada em manuscritos do Iêmen onde também encontram-se registros dos primeiros cultivos da planta que datam do ano 575. Trata-se da história de um pastor que viveu na região da Abissínia, atualmente Etiópia, que teria observado que os frutos de coloração avermelhada provocavam um efeito estimulante ao serem mastigados por suas cabras, fazendo com que os animais tivessem energia para caminhar por vários quilômetros (MARTINS, 2012; ABIC, 2016).



Figura 6. O pastor Kaldi e suas cabras. Ilustração da lenda mais difundida sobre a descoberta do café (TUREK, 2008).

Após a comprovação desse efeito pelo próprio pastor, ao experimentar tais frutos, o consumo do café começou a se difundir rapidamente até chegar à Arábia, de onde o cultivo e o consumo seriam propagados para a Europa no século XIV, graças aos holandeses e franceses, e daí para o resto do mundo pelas mãos dos colonizadores europeus. O processo de torrefação, no entanto, só seria desenvolvido após o século XIV para a produção da bebida que hoje conhecemos (MARTINS, 2012; ABIC, 2016).

Pelas mãos dos colonizadores europeus, as primeiras mudas de café chegaram às Américas. Com a grande difusão do cultivo e importância econômica crescente na Europa, não demorou muito para que o café chamasse a atenção dos produtores brasileiros. O início do cultivo no Brasil se deu em 1727, após Francisco de Mello Palheta ser enviado à Guiana Francesa pelo governador do Maranhão e Grão-Pará com a missão de trazer clandestinamente algumas sementes e mudas de café. Em condições climáticas

favoráveis à cultura, o café estabeleceu-se no Brasil, espalhando-se pelos estados do Maranhão, Bahia, Rio de Janeiro, Espírito Santo, São Paulo, Paraná e Minas Gerais. Desta forma, passou rapidamente de uma posição secundária para o produto-base da economia brasileira (MARTINS, 2012; ABIC, 2016).

Atualmente, o café é a segunda maior *commodity* mundial, ficando atrás apenas do petróleo. A produção média mundial entre 2013 e 2014 está na faixa de 145 milhões de sacas de 60 kg por ano, ou seja, cerca de 9 milhões de toneladas. O Brasil é o maior produtor mundial de café (Fig. 7), respondendo por cerca de 33% da produção total, o que corresponde a aproximadamente 3 milhões de toneladas por ano. Em 2015 foram exportadas cerca de 37 mil sacas, o que representou uma movimentação de cerca de 6 bilhões de dólares, sendo o grão cru o produto ainda predominante na exportação do país. Em relação ao consumo (Fig. 7), o Brasil ocupa o segundo lugar no ranking mundial, perdendo apenas para os Estados Unidos (ICO, 2016; ABIC, 2016).

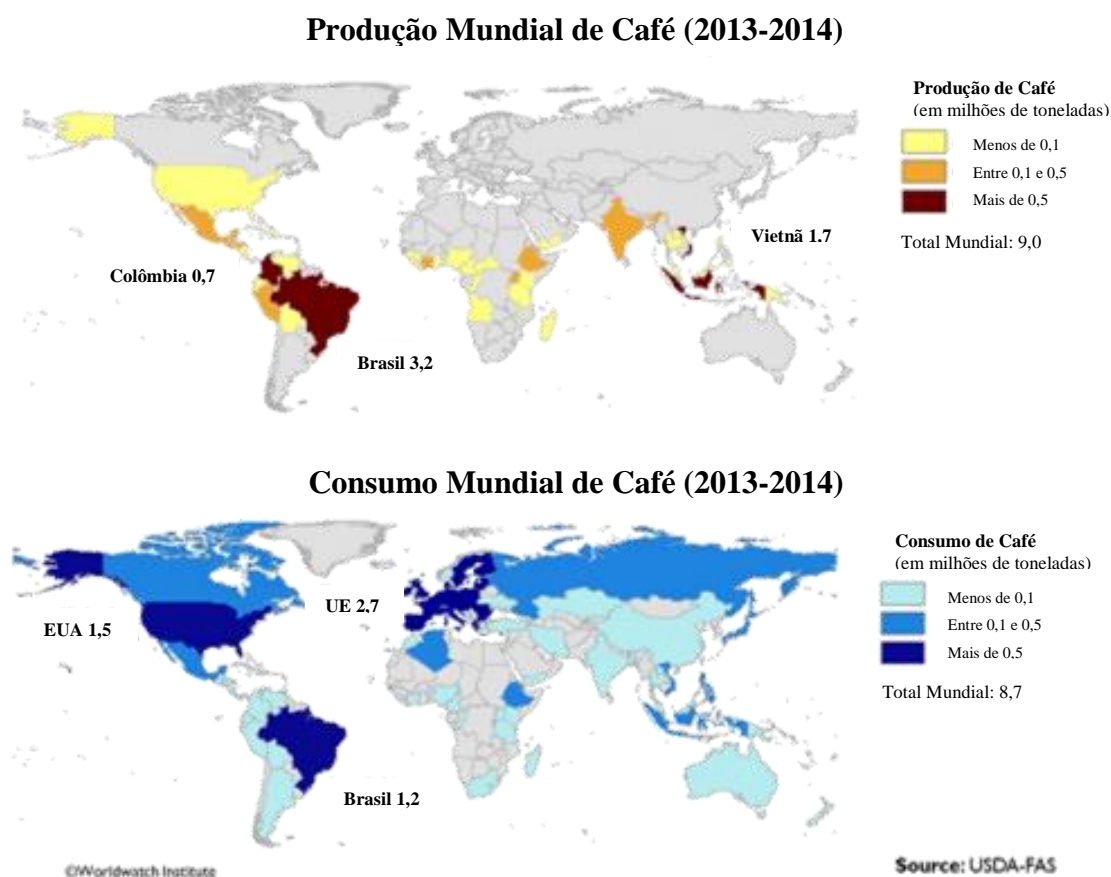


Figura 7. Mapas de produção e consumo mundial de café (adaptado de RENNERT, 2014).

O aumento do consumo mundial é alvo dos pesquisadores e das indústrias que vêm concentrando cada vez mais esforços para elevar a qualidade da bebida,

principalmente no que diz respeito às propriedades sensoriais como o aroma e o “*flavor*”, que são os fatores de maior impacto no produto final (GERMAN *et. al.*, 2007; FARAH, 2012; SUNAHARUN *et. al.*, 2014).

Flavor é uma sensação complexa que envolve aroma, gosto, textura, entre outros. O aroma é o principal componente do *flavor* e é descrito como um conjunto de compostos voláteis que são percebidos pelas cavidades ortonasal e retronasal (Fig. 8), sendo geralmente associado aos alimentos, diferentemente das fragrâncias que interagem apenas com o sistema olfativo, sendo percebida diretamente pela cavidade ortonasal. É importante destacar que nem todos os compostos voláteis, ou seja, substâncias que possuem alta pressão de vapor à temperatura ambiente, produzem sinal para o sistema olfativo (GERMAN *et. al.*, 2007; MICHISHITA *et. al.*, 2010; SUNAHARUN *et. al.*, 2014).

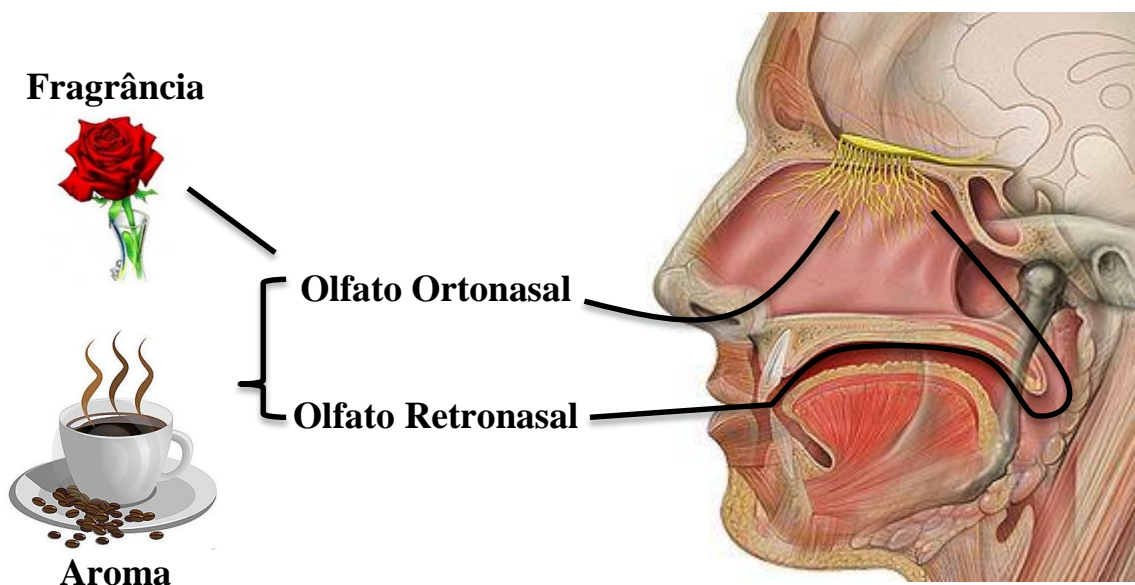


Figura 8. Percepção olfativa da fragrância e do aroma (adaptado de wikipedia.org).

Neste contexto, surgiram os chamados “cafés especiais” ou “gourmet”, os quais obedecem a certos padrões relacionados às etapas de cultivo, colheita, processamento, torra e estocagem dos grãos, que influenciam diretamente na composição do *flavor* e, conseqüentemente, do aroma da bebida (SUNAHARUN *et. al.*, 2014; ICO, 2016; ABIC, 2016).

2.1.4. Estudo da fração volátil do café: composição e principais técnicas de extração

Os compostos voláteis produzidos durante a torra dos grãos são componentes muito importantes para a determinação da qualidade do café. Estes compostos derivam

de vários precursores (Fig. 9), como aminoácidos, ácidos fenólicos, ácidos clorogênicos, ácido quínico, pigmentos, lipídeos, entre outros que se degradam principalmente no momento da torra, mas também durante o processamento e a estocagem (MARIA *et. al.*, 1999; MOREIRA *et. al.*, 2000; ARRUDA, 2009; FARAH, 2012; SUNAHARUN *et. al.*, 2014).

As principais reações envolvidas durante esse processo são a pirólise (caramelização), reação de Maillard (condensação da carbonila de um glicídio com um grupamento amino de um aminoácido), degradação de “Strecker” (conversão de α -aminoácidos em aldeídos), fermentações e as degradações de açúcares, ácidos, aminoácidos, trigonelina, lipídeos, entre outros compostos, além das interações entre os intermediários destas reações (MARIA *et. al.*, 1999; MOREIRA *et. al.*, 2000; SUNAHARUN *et. al.*, 2014).

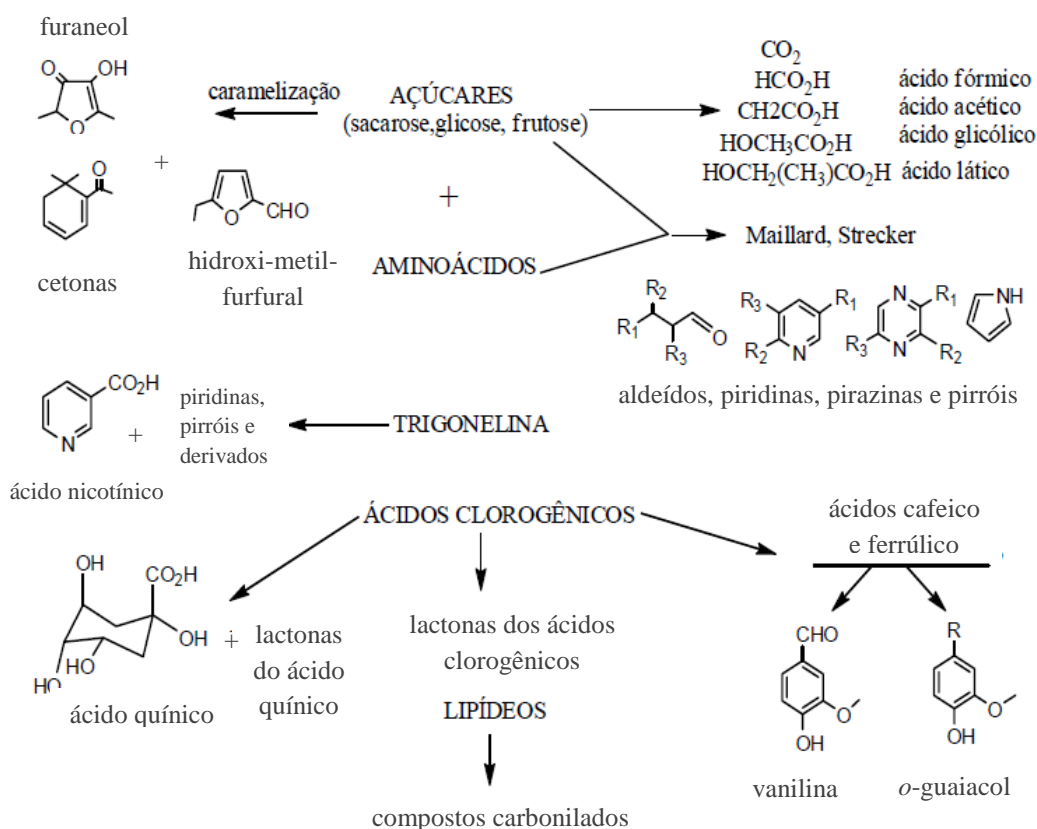


Figura 9. Esquema simplificado da formação dos principais compostos voláteis de café durante a torra, a partir de seus precursores não-voláteis oriundos do grão verde (ARRUDA, 2009).

O estudo da fração volátil do café é um tema recorrente em muitos trabalhos científicos (Gráf. 3) que visam, principalmente, determinar a composição e os compostos-chave do aroma dos grãos torrados ou da bebida recém preparada. Esses compostos estão compreendidos em várias classes, sendo as principais: furanos, pirazinas, cetonas,

aldeídos, álcoois, fenóis, ácidos carboxílicos, ésteres, piridinas, pirróis, outras bases (tais como indóis, quinolinas, etc), compostos sulfurados, hidrocarbonetos, entre outros (Gráf. 4) que variam imensamente em concentração e potência sensorial, o que torna o seu aroma tão complexo e específico (MARIA *et. al.*, 1999; MOREIRA *et. al.*, 2000; FARAH, 2012; SUNAHARUN *et. al.*, 2014).

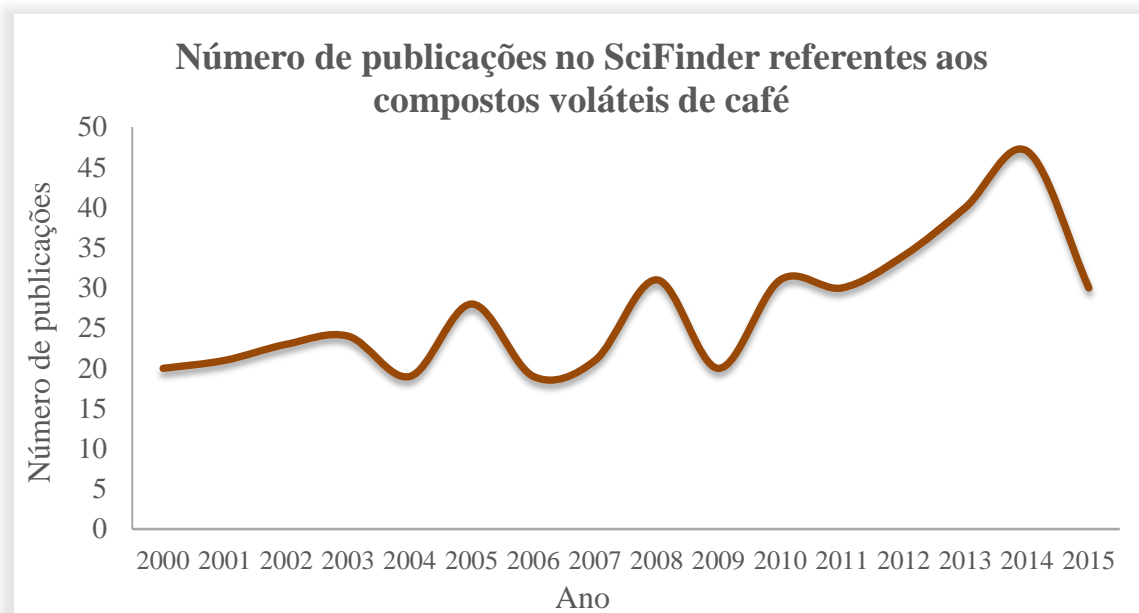


Gráfico 3. Número de publicações na base de dados SciFinder entre 2000 e 2015, utilizando como palavras-chaves o termo “*coffee volatiles*”. Foram removidos da pesquisa os trabalhos duplicados. Levantamento realizado em maio de 2016.

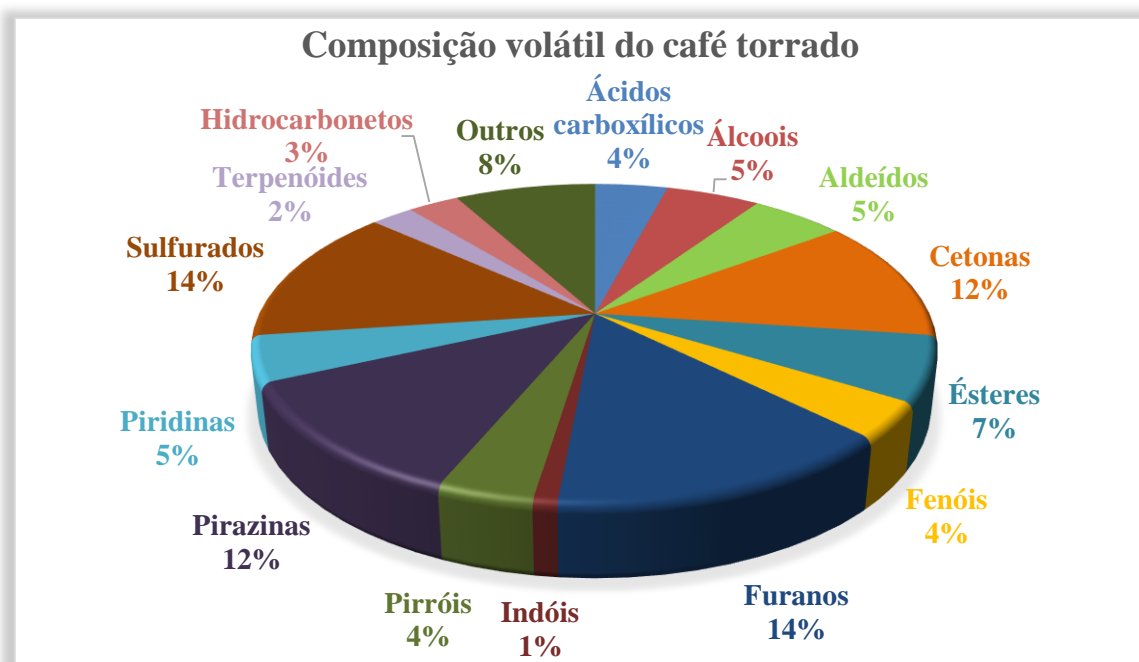


Gráfico 4. Composição volátil do café torrado em número de substâncias por classe, segundo a literatura (vide tabela no Apêndice A).

Os principais representantes da classe das pirazinas são: 2-metil-pirazina, pirazina, 2,3-dimetilpirazina, 2,5-dimetilpirazina, 2,6-dimetilpirazina, 2-etilpirazina, 2,3,5-trimetilpirazina e 2-etil-5-metilpirazina, que estão presentes em maiores quantidades no café torrado. A classe das pirazinas está associada a odores variados, geralmente do tipo verde, torrado, queimado, amendoado, de nozes e de terra. As dimetilpirazinas citadas anteriormente, juntamente com a 2-etil-3,5-dimetilpirazina, 2,3-dietil-5-metilpirazina, 3-isobutil-2-metoxipirazina, 2-etil-5-metilpirazina e 2-etil-6-metilpirazina são as mais importantes para o aroma do café torrado. (PEREIRA, 2008; SUNAHARUN *et. al.*, 2014).

Dentro da classe dos furanos, destacam-se alguns compostos de impacto no aroma do café como as furanonas: 4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona (furaneol), 3-hidroxi-4,5-dimetil-2(5H)-furanona (sotolona) e 5-etil-3-hidroxi-4-metil-2(5H)-furanona (abhexona), associadas ao odor de caramelo e ao 2-etil-furano, com cheiro de café torrado. Outras substâncias em destaque são o álcool furfurílico, furfural e 5-metil-furfural, presentes em grande quantidade na fração volátil. Estudos apontam que o café arábica torrado possui maior teor de furanos e seus derivados em relação ao robusta, fato relacionado à maior concentração de açúcares no grão arábica cru (MARIA *et. al.*, 1999; PEREIRA, 2008; SUNAHARUN *et. al.*, 2014).

Outra classe importante na composição da fração volátil do café são as cetonas, cujo aroma está geralmente associado a notas frutais, doces e carameladas. As principais representantes são a 2-butanona, 2,3-butanodiona e 2,3-pentanodiona. A concentração das cetonas de baixa massa molecular diminui durante a estocagem, o que é associado à alta volatilidade desses compostos (PEREIRA, 2008; SUNAHARUN *et. al.*, 2014).

Os compostos sulfurados, apesar de estarem presentes em baixas concentrações, são marcantes e fundamentais para o aroma do café, sendo associados a odores como doce, torrado e café. Cerca de um terço do total de compostos sulfurados identificados na fração volátil do café (tabela - Apêndice A), são também pertencentes à classe dos furanos. Os destaques entre os compostos sulfurados são 2-furfuriltiol, 3-mercaptop-3-metil-butil formato, dimetil-sulfeto, dimetil-dissulfeto, tiofeno, metanotiol e metiltiofeno. No entanto, sua determinação é um desafio devido aos baixos teores em que estão presentes na fração volátil (PEREIRA, 2008; UEKANE *et. al.*, 2013; SUNAHARUN *et. al.*, 2014).

Como outros exemplos relevantes para o aroma do café incluem-se o guaiacol, 4-etil-guaiacol, 4-vinil-guaiacol, vanilina, β -damascenona, acetaldeído, propanal, metil-

propanal, 2 e 3-metil-butanal, sendo os fenóis associados a aromas herbais ou adocicados, o terpeno com notas florais e os aldeídos com odores mais frescos e notas frutais (PEREIRA, 2008; UEKANE *et. al.*, 2013; SUNAHARUN *et. al.*, 2014).

Por se tratar de uma mistura complexa, composta por mais de mil substâncias, a fração volátil do café é de difícil elucidação. Vários trabalhos visaram a separação e identificação de compostos voláteis em matrizes alimentícias por cromatografia gasosa, sendo a publicação de Dimick e Corse (1956) a primeira a descrever tal aplicação. Segundo os autores, a maior parte dos voláteis não causavam impacto sobre o *flavor* dos alimentos, sendo de pouca relevância para a qualidade sensorial dos mesmos. A técnica de amostragem do *headspace* foi proposta em 1958 por Rhoades para a amostragem do café torrado e moído, sendo este aquecido por uma corrente de hélio umidificado e posteriormente analisado por CG. A combinação da alta eficiência das colunas capilares de CG com a sensibilidade dos detectores por espectrometria de massas se deu através de Roboz em 1974. A partir daí outras técnicas rápidas e de baixo impacto à matriz e aos compostos de aroma foram sendo introduzidas, como a extração com fluido supercrítico, o enriquecimento do *headspace* por trapeamento criogênico ou múltiplas extrações, análises cromatográficas multidimensionais e abrangentes, com multidetecção e a ressonância magnética nuclear (PEREIRA, 2008; ARRUDA, 2009).

No entanto, mesmo com os grandes avanços das técnicas de separação, identificação e elucidação de estruturas químicas, ainda há grandes desafios a serem superados como o isolamento em bons rendimentos de componentes-traço e a resolução total dos compostos de matrizes complexas como o café. Regiões de co-eluição ainda são observadas na análise da fração volátil do café, mesmo empregando-se colunas de fases estacionárias distintas, comprimentos variados como 30 e 60 m ou, até mesmo, diferentes configurações de colunas com diferentes polaridades em análises cromatográficas bidimensionais (SANZ *et. al.*, 2002; ISHIKAWA, 2004; RYAN *et. al.*, 2004; CORDERO *et. al.*, 2008; ARRUDA, 2009; TRANCHIDA *et. al.*, 2009).

Neste contexto, as colunas capilares de líquido iônico representam uma nova opção na tentativa de elucidação da fração volátil do café em análises por cromatografia gasosa mono e multidimensionais/abrangentes.

Diversos métodos de extração já foram empregados na análise da fração volátil do café, tais como a extração com solventes, hidrodestilação, condensação à baixas temperaturas, extração com fluido supercrítico, extração e destilação simultânea,

microextração em fase sólida e as técnicas de extração do *headspace*, ou seja, a fração volátil em equilíbrio com amostra (OLIVEIRA, 2007; ARRUDA, 2009; SILVA, 2013).

As técnicas de extração do *headspace* geralmente utilizam sorventes que capturam os compostos voláteis, concentrando-os para posterior recuperação e/ou análise. Essas extrações podem ser realizadas de forma estática (SHS, do inglês *Static Headspace*), na qual a amostragem é realizada diretamente na fração volátil em equilíbrio com a amostra, ou dinâmica (DHS, do inglês *Dynamic Headspace*), onde um fluxo controlado de gás arrasta de forma contínua os voláteis que se desprendem da amostra até uma unidade extrativa. Algumas das vantagens das técnicas de extração do *headspace* são: a diminuição de etapas de preparação da amostra e do uso de solventes, a boa capacidade de concentração de analitos e a redução de efeitos de matriz e formação de artefatos durante as extrações, o que possibilitam um perfil mais fidedigno da composição da fração volátil. No entanto, uma das dificuldades relacionadas a essas técnicas está na escolha dos sorventes utilizados, já que a natureza e quantidade dos mesmos influenciam no tipo e concentração de analitos capturados (THOLL *et. al.*, 2006; OLIVEIRA, 2007; ARRUDA, 2009; SUN e ARMSTRONG, 2010; SILVA, 2013).

Existem diversos métodos baseados na extração DHS e alguns deles já foram empregados na análise de café, como nos trabalhos de Bicchi *et. al.* (2004), e Ochiai *et. al.* (2014), que utilizaram como adsorventes, respectivamente, polidimetilsiloxano e carvão ativo (10%), Tenax TA e Shincarbon X/Carbotrap B/Carbotrap X. Os autores puderam observar uma boa repetitividade (precisão) nessas técnicas, além de uma boa capacidade de concentração dos analitos que possibilitaram a identificação e quantificação de importantes compostos de aroma do café. Ao comparar as técnicas de *headspace* estático, microextração em fase sólida e extração dinâmica em fase sólida, Bicchi *et. al.* (2004) verificaram que a última se mostrou mais eficaz na concentração dos voláteis de café, obtendo-se resultados até cinco vezes maiores em relação aos demais métodos.

Já Akiyama *et. al.* (2003), utilizaram a técnica de microextração em fase sólida de forma estática e dinâmica para a extração dos voláteis de café lançados durante a torra e moagem. A identificação dos voláteis se deu com análises por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e também com detector olfatométrico (CG-EM e CG-O). A amostragem dinâmica levou a áreas ligeiramente maiores que a estática, inclusive para compostos considerados importantes para o odor do café, como 4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona (furaneol), 2-metoxi-fenol (*o*-guaiacol), 4-etenil-2-metoxi-

fenol (4-vinil-guaiacol) e 2-etil-3,5-dimetil-pirazina nas análises CG-EM. A amostragem dinâmica também gerou maior liberação de compostos de aroma, detectados nas análises CG-O, mesmo para compostos muito voláteis como 2,3-butanodiona, 2,3-pentanodiona, 2-metil-butanal e 3-metil-butanal ou compostos de difícil detecção por CG-EM como o 2-metil-3-furanotiol. No entanto, não foram detectadas nesse estudo as furanonas sotolona e abhexona que também são consideradas potentes compostos de aroma do café.

A microextração em fase sólida (SPME, do inglês *Solid Phase Micro-Extraction* – Fig. 10) é uma técnica de extração e pré-concentração de analitos que consiste em um dispositivo formado por um bastão de sílica fundida com 100 mm de diâmetro, no qual 10 mm de uma das extremidades é recoberto por um filme fino de um polímero e/ou sólido adsorvente. A SPME pode ser realizada em contato direto com a amostra pura ou em solução ou através da exposição da fibra ao *headspace*, sendo a segunda abordagem a mais comumente utilizada para as análises com café (VALENTE e AUGUSTO, 2000; ARRUDA, 2009).

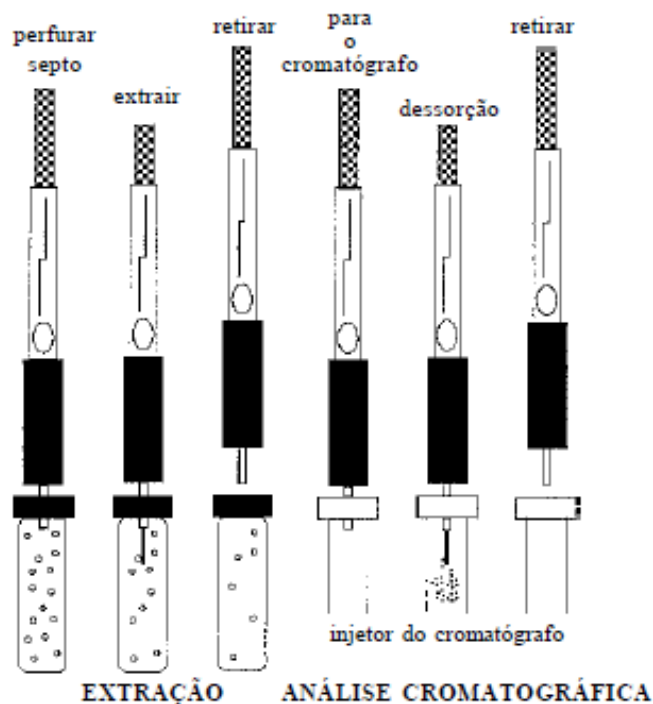


Figura 10. Etapas de extração e análise por SPME (VALENTE e AUGUSTO, 2000).

O princípio da técnica, desenvolvida por Janusz Pawliszyn e colaboradores, está baseado em equilíbrios múltiplos e simultâneos em sistemas multifásicos, onde os analitos se distribuiriam basicamente entre a amostra, o *headspace* (ou solução) e a fibra (PAWLISZYN e LIU, 1987; ARTHUR e PAWLISZYN, 1990). Os constituintes

extrativos comerciais mais comuns atualmente são: polidimetilsiloxano (PDMS), poliacrilato (PA), divinilbenzeno (DVB), polietileno ou carbowax (CW) e carvão ativo microparticulado ou carboxen (CAR), os quais possuem diferentes seletividades e podem estar sozinhos ou em conjunto no recobrimento das fibras (VALENTE e AUGUSTO, 2000; ARRUDA, 2009).

A técnica de extração do *headspace* por SPME engloba a maior parte das vantagens das demais técnicas de extração do *headspace*, com destaque para a praticidade e a considerável capacidade de concentração de analitos. Além disso, tem se mostrado uma ponte de sucesso entre as técnicas de *headspace* estático (SHS) e dinâmico (DHS), já que é tão simples, sensível e de fácil automatização quanto a primeira e tão seletiva quanto a segunda. (BICCHI *et. al.*, 2004; THOLL *et. al.*, 2006; ARRUDA, 2009).

Porém, essa capacidade de concentração é limitada pelo pequeno volume de polímero ou adsorvente no recobrimento da fibra, o que pode levar à necessidade de extrações múltiplas ou cumulativas para melhorar a sensibilidade e recuperação dos analitos, especialmente para os minoritários ou menos voláteis, e conseqüentemente sua detecção e quantificação (BICCHI *et. al.*, 2004, 2011; LEE *et. al.*, 2013). A SPME também apresenta aplicação limitada para alguns compostos de alto ponto de ebulição e compostos voláteis polares, quando realizada a extração do *headspace* de forma estática (CHIN *et. al.*, 2015).

Uma outra dificuldade relacionada às técnicas de extração do *headspace* e à SPME está na realização de determinações quantitativas, particularmente quando é necessário analisar os voláteis emitidos por matrizes sólidas e complexas como o café, que possui um grande número de compostos com diferentes polaridades e volatilidades. Desta forma, aconselha-se adotar uma abordagem quantitativa como a adição de padrão, o ensaio de diluição de isótopos estáveis ou a extração múltipla do *headspace* para favorecer a quantificação dos analitos e, em alguns casos, lançar mão de métodos multivariados de forma a viabilizar a comparação entre amostras (THOLL *et. al.*, 2006; ARRUDA, 2009; BICCHI *et. al.*, 2011).

Ao comparar diferentes fibras SPME e a técnica de extração e destilação simultânea (SDE, do inglês *Simultaneous Distillation and Extraction*) na análise de compostos voláteis de café (Fig. 11), Arruda (2009) constatou que a extração SPME do *headspace* com a fibra comercial de fase tripla (PDMS/CAR/DVB) gerou um cromatograma com a maior área total e menor desvio padrão entre as 5 réplicas de análise. Outros autores também optaram pela mesma fibra por conta, principalmente, da sua

capacidade superior de extração já reconhecida (OLIVEIRA, 2007; TRANCHIDA *et. al.*, 2009; LEE *et. al.*, 2013; MESTDAGH *et. al.*, 2014).

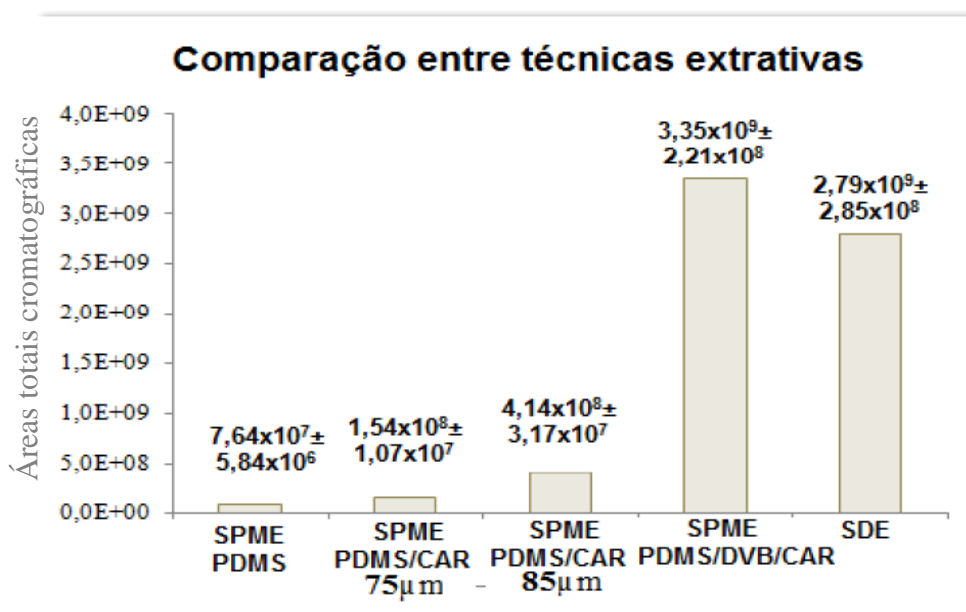


Figura 11. Comparação entre as técnicas de extração de voláteis de café torrado, através da área total absoluta das análises cromatográficas (ARRUDA, 2009).

Por conta da praticidade e das diversas vantagens apresentadas, as técnicas de extração do *headspace* e a SPME são amplamente empregadas na extração de voláteis do café, constando em diversos trabalhos publicados ao longo dos últimos quinze anos com análises por cromatografia gasosa em uma ou mais dimensões (Tab.2).

Tabela 2. Publicações com análise de compostos voláteis de café por CG: métodos de extração e colunas empregadas.

Extração	Tipo de sorvente / solvente	Coluna(s) / Dimensão	Referência
Trabalhos com análises CG monodimensionais			
SPME	PDMS 100 µm	DB-wax (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)	Freitas <i>et. al.</i> , 2001
SHS	sem sorventes, amostrador automático de headspace	HP-Wax (60 m x 0,25 mm x 0,5 µm)	Sanz <i>et. al.</i> , 2002
SDE	água e a mistura pentano/éter etílico (1:1)	Supelcowax 10 (60 m x 0,32 mm x 0,25 µm)	Schenker <i>et. al.</i> , 2002
SPME	PDMS 100µm, CAR/PDMS 75µm e PDMS/DVB 65µm (amostragem estática e dinâmica)	DB-Wax (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm)	Akiyama <i>et. al.</i> , 2003

SHS, SPME e SPDE	PDMS 100 µm (SPME), PDMS/carbono ativo (SPDE)	HTS-FSOT PEG 20M (25 m x 0,25 mm x 0,25 µm)	Bicchi <i>et. al.</i> , 2004
SPACE, DHS, SPME e extração com solvente	18% grafite e 2% carbono ativo em etanol (SPACE), Tenax TA (DHS), PDMS 100 µm (SPME) e diclorometano (extração com solvente)	TC-Wax (60 m x 0,25 mm x 0,5 µm)	Ishikawa <i>et. al.</i> , 2004
SPME	PDMS 100 µm	Supelcowax (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)	Zambonin <i>et. al.</i> , 2005
SPME	PDMS/CAR/DVB (50/30 µm)	RTX-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)	Agresti <i>et. al.</i> , 2008
SDE	água e diclorometano	DB-Wax (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)	Pereira, 2008
SPME	PDMS/CAR/DVB (50/30 µm), PDMS/CAR 75µm, PDMS/CAR 85µm e PDMS 100µm	DB-Wax (30 m x 0,20 mm x 0,25 µm)	Arruda, 2009
SPME	PDMS/CAR/DVB (50/30 µm)	Megawax 20M (50 m x 0,20 mm x 0,20µm)	Ruosi <i>et. al.</i> , 2012
SPME	PDMS 100 µm	DB-Wax (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm)	Caprioli <i>et. al.</i> , 2012
SPME e HSSE	PDMS/CAR (SPME); PU e PDMS (HSSE)	TRB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)	Rodrigues <i>et. al.</i> , 2012
SPME	PDMS/CAR/DVB (50/30 µm)	ZB-Wax (60 m X 0,5 mm X 0,25 µm)	Lee <i>et. al.</i> , 2013
SPME	PDMS/CAR/DVB (50/30 µm)	Omegawax (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)	Toci e Farah, 2014
DHS	Shincarbon X/Carbotrap B/Carbotrap X	DB-Wax (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)	Ochiai <i>et. al.</i> , 2014
Extração	Tipo de sorvente / solvente	Coluna(s) / Dimensão	Referência

Trabalhos com análises CG multidimensionais e/ou abrangentes

SPME	PDMS/CAR/DVB (50/30 µm)	Supelcowax10 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)-SPB-5 (1 m x 0,10 mm x 0,10 µm)	Mondello <i>et. al.</i> , 2004
SPME	PDMS/CAR/DVB (50/30 µm)	configuração 1: Solgel-Wax (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)-BPX-5 (1 m x 0,10 mm x 0,10 µm) e configuração 2: BPX-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)-BP20 (0,8 m x 0,10 mm x 0,10 µm)	Ryan <i>et. al.</i> , 2004

SPME	PDMS/CAR/DVB (50/30 μm)	configuração 1: SE52 (30m x 0,25mm x 0,25 μm)-OV1701 (1 m x 0,1 mm x 0,1 μm); configuração 2: SE52 (30m x 0,25mm x 0,25 μm)-OV17 (1 m x 0,1 mm x 0,1 μm) e configuração 3: CW20 (30m x 0,25mm x 0,25 μm)-OV1701 (1 m x 0,1 mm x 0,1 μm)	Cordero <i>et. al.</i> , 2008
SPME	PDMS/CAR/DVB (50/30 μm)	Omegawax 250 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm)-SLB-5MS (1,1 m x 0,05 mm x 0,05 μm)	Tranchida <i>et. al.</i> , 2009
SPME	PA e PDMS/CAR/DVB	SLB-IL59 (30 m x 0,25 mm x 0,20 μm)-VF200-MS (1 m x 0,1 mm x 0,1 μm) e VF200-MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm)	Chin <i>et. al.</i> , 2015

Métodos de extração - siglas e seus significados em inglês:

SPME - *Solid Phase Microextraction*; SHS - *Static Headspace*;

SDE - *Simultaneous Distillation and Extraction*; SPDE - *Solid Phase Dynamic Extraction*;

SPACE - *Solid Phase Aroma Concentrate Extraction*; DHS - *Dynamic Headspace*;

HSSE - *Headspace sorptive extraction*.

OBS: Todas as siglas dos métodos de extração foram mantidas em inglês, devido à falta de terminologias reconhecidas em português para alguns dos métodos.

As colunas capilares com fase estacionária de polietilenoglicol (geralmente denominadas com o termo “Wax”) são, até o presente momento, as mais utilizadas nas análises de compostos voláteis de café por CG (Tab. 2), principalmente por conta da melhor resolução apresentada para esses analitos que são, em sua maior parte, de caráter polar. Observa-se a utilização dessas colunas inclusive em separações multidimensionais e abrangentes, onde são comumente utilizadas em conjunto com colunas apolares ou de baixa polaridade. Entre as configurações testadas por Ryan *et. al.* (2004), a que mostrou melhor resolução dos voláteis de café foi a que empregou uma coluna polar com fase estacionária de polietilenoglicol (Solgel-Wax) na primeira dimensão e uma coluna apolar (BPX-5) na segunda.

2.2. Objetivos

2.2.1. Objetivo geral

Avaliar o desempenho cromatográfico de colunas capilares com fase estacionária de líquido iônico em relação à de polietilenoglicol, aplicando-as na análise de compostos voláteis de café por cromatografia gasosa.

2.2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a inércia e a eficiência das colunas capilares de líquido iônico SLB-IL60, SLB-IL76 e SLB-IL111 por meio do teste de Grob, comparando-as com a coluna DB-Wax (referência polar) e DB-5 (referência apolar);
- Calcular índices de retenção linear e resolução para alguns representantes das principais classes de compostos voláteis de café nas colunas de líquido iônico avaliadas, com análises de padrões por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas;
- Avaliar o perfil cromatográfico da fração volátil de uma amostra comercial de café torrado e moído extraída por microextração em fase sólida (SPME) e extração dinâmica do *headspace* (DHS), comparando os resultados de ambos os métodos de extração e das separações nas colunas de líquido iônico e DB-Wax;

2.3. Parte Experimental

2.3.1. Teste de Grob

Para a avaliação do desempenho cromatográfico das colunas, foi realizado o teste desenvolvido por Grob e colaboradores (1978, 1981), injetando-se uma mistura composta por: *n*-decano, *n*-dodecano, 1-octanol, 2,3-butanodiol, ácido 2-etil-hexanóico, 2,6-dimetil-anilina, 2,6-dimetil-fenol, diciclo-hexilamina, decanoato de metila, undecanoato de metila e dodecanoato de metila, em hexano. Uma ampola da mistura, nas concentrações definidas por Grob *et. al.* (1978, 1981), foi cedida pela prof.^a Dr^a Mônica Padilha (LABDOP, UFRJ) e utilizada nas avaliações das colunas SLB-IL60, SLB-IL76 e SLB-IL111 (30 m x 0,25 mm x 0,20 µm, Supelco, USA), tomando-se como referência apolar a coluna DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25µm, Agilent J&W, USA) e como referência polar a coluna DB-Wax (30 m x 0,25 mm x 0,25µm, Agilent J&W, USA) para fins de comparação.

As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás (Agilent 6890N) com detecção por ionização em chama (CG-DIC). As injeções de 1µL da mistura foram realizadas manualmente, em triplicata, com divisão de fluxo (modo split), razão de 20:1, à 250°C e liner sem lã de vidro com diâmetro interno de 4 mm (Agilent 5181-3316i). A análise cromatográfica foi conduzida em fluxo constante de 1,9 ml/min, que é equivalente à uma velocidade linear de 50 cm/s, conforme as condições padronizadas por Grob *et. al.* para análises em colunas de 30 m com hidrogênio como gás de arraste. A programação de temperatura de 50-200°C à 1,67°C/min para o forno. A temperatura do detector foi mantida à 250°C e o fluxo dos gases eram de 40 mL/min para hidrogênio e 400 mL/min para o ar sintético. Não foi utilizado “make-up flow”.

A identificação dos picos foi feita através da comparação dos cromatogramas obtidos pelo método descrito acima com os obtidos por análise da mesma mistura em cromatógrafo a gás (Agilent 6850) acoplado ao espectrômetro de massas (Agilent 5975C), com injeção automática (injetor Agilent 7683), sob as mesmas condições anteriores, exceto pela taxa de aquecimento que foi de 0,84°C/min e pelo fluxo do gás de arraste que foi de 0,6 ml/min, equivalente a uma velocidade linear de 28 cm/s, obedecendo às condições padronizadas por Grob *et. al.* para análises em colunas de 30 m com hélio como gás de arraste. As temperaturas da linha de transferência, fonte e do quadrupolo

foram de 250°C, 230°C e 150°C, respectivamente. A ionização eletrônica (70 eV) foi realizada com varredura de íons no intervalo de m/z de 40-350 u.

A determinação das interações analito-fase estacionária e o cálculo do número de separação (TZ, Eq. 1 – pág. 20) foram realizados a partir das análises CG-DIC, seguindo o método desenvolvido por Grob *et. al.* (1978, 1981). Os resultados foram processados através do software ChemStation - Data Analysis (Agilent Technologies, Inc).

OBS: Diferente dos métodos de referência, as programações de temperatura para todas as análises deste trabalho foram iniciadas a 50°C devido a temperatura mínima de operação da coluna SLB-IL111, com a finalidade de serem mantidas as mesmas condições para todas as colunas avaliadas.

2.3.2. Análise de padrões

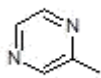
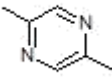
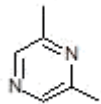
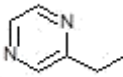
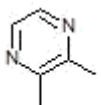
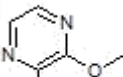
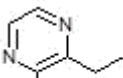
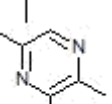
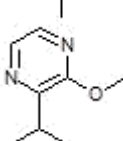
Para a determinação dos índices de retenção linear e resolução das colunas estudadas foram analisadas 67 substâncias já identificadas em outros trabalhos com café e obtidas através de compra (Sigma-Aldrich, pureza 93-99%) e doação de laboratórios parceiros (pureza avaliada por análise cromatográfica prévia). As substâncias foram divididas em 8 soluções (Tab. 3) que foram preparadas em frascos de 1,8 mL, de modo que a concentração de cada componente fosse de aproximadamente 2 mg/mL. Foi utilizado hexano ou a mistura hexano/acetona (1:1) como solvente. Uma mistura de *n*-alcanos contendo C₇-C₂₆, C₂₈, C₃₀, C₃₂, C₃₄ e C₃₆ foi utilizada como referência para cálculo dos índices de retenção, e foi preparada numa concentração de aproximadamente 1 mg/mL em frasco de 1,8 mL, utilizando hexano como solvente. Após o preparo e as injeções, todas as soluções foram armazenadas em freezer a -10°C, sendo trocados os lacres dos frascos após a perfuração para evitar a evaporação do solvente.

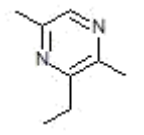
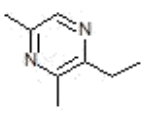
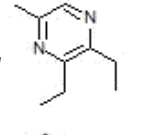
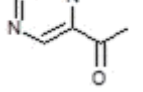
As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo a gás (Agilent 6850) acoplado ao espectrômetro de massas (Agilent 5975C), equipado com injetor automático (Agilent 7683). O gás de arraste utilizado foi hélio, com fluxo constante de 1 mL/min. As injeções automáticas, de 1 µL de cada solução, foram realizadas em quatro réplicas, com divisão de fluxo (modo split), razão de 50:1, a 250°C, utilizando *liner* sem lã de vidro com diâmetro interno de 4 mm (Agilent 5181-3316i). A programação de temperatura de 50°C (1 min), 50-240°C à 3°C/min, 240°C (5 min) foi utilizada no forno (método adaptado de CORDERO *et. al.*, 2008).

As temperaturas da linha de transferência, fonte e do quadrupolo foram mantidas a 250°C, 230°C e 150°C, respectivamente. Foi realizada a ionização eletrônica (70 eV), com varredura de íons no intervalo de m/z de 40-350 u para a análise dos padrões e de 40-550 u para os *n*-alcanos. As colunas utilizadas foram: DB-Wax (30 m x 0,25 mm x 0,25µm, Agilent J&W, USA), SLB-IL60, SLB-IL76 e SLB-IL111 (30 m x 0,25 mm x 0,20 µm, Supelco, USA).




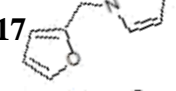
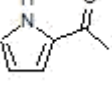
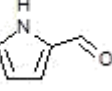
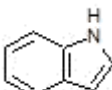
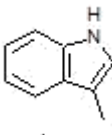
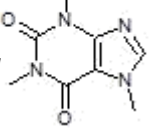
Os índices de retenção linear dos padrões estudados foram calculados segundo a equação 3 (pág. 21), determinando-se também os coeficientes de variação dos mesmos e dos tempos de retenção. A equação 2b (pág. 20) foi utilizada para os cálculos de resolução. Os resultados foram processados através do software ChemStation - Data Analysis (Agilent Technologies, Inc).

Tabela 3. Composição das soluções de padrões.



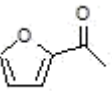
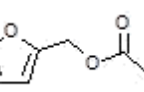
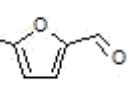
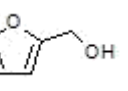
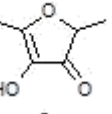
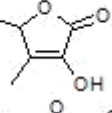
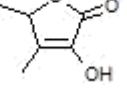
n°	Estrutura	Substância	CAS	Fornecedor	m/z íons principais*
Solução 1					
1		2-metil-pirazina	109-08-0	Sigma-Aldrich, ≥99%	94, 67, 40
2		2,5-dimetil-pirazina	123-32-0	-	42, 108, 40
3		2,6-dimetil-pirazina	108-50-9	-	108, 42, 40
4		2-etil-pirazina	13925-00-3	-	107, 108, 80
5		2,3-dimetil-pirazina	5910-89-4	-	67, 108, 40
6		3-metil-2-metoxi-pirazina ¹	2847-30-5	-	124, 106, 109
7		2-etil-3-metil-pirazina	15707-23-0	-	121, 122, 60
8		2,3,5-trimetil-pirazina	14667-55-1	-	122, 42, 81
9		3-isopropil-2-metoxi-pirazina ¹	25773-40-4	-	137, 152, 124

10		3-etil-2,5-dimetil-pirazina	13360-65-1	-	135, 136, 42
11		2-etil-3,5-dimetil-pirazina	13925-07-0	-	135, 136, 56
12		2,3-dietil-5-metil-pirazina	18138-04-0	Sigma-Aldrich, $\geq 97\%$	150, 135, 149
13		2-acetil-pirazina	22047-25-2	-	122, 43, 80

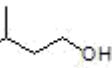
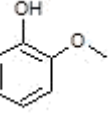
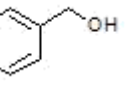
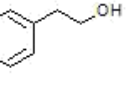
Solvente: hexano

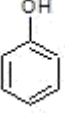
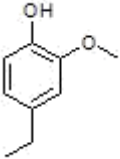
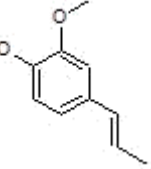
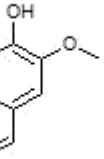
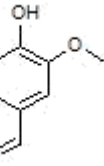
n°	Estrutura	Substância	CAS	Fornecedor	<i>m/z</i> íons principais*
Solução 2					
14		1-metil-pirrol	96-54-8	-	81, 80, 53
15		piridina	110-86-1	-	79, 52, 51
16		pirrol	109-97-7	SAFC, $\geq 98\%$	67, 41, 40
17		1-(2-furfuril)-pirrol	1438-94-4	Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$	81, 147, 53
18		2-acetil-pirrol	1072-83-9	Sigma-Aldrich, $\geq 98,5\%$	94, 109, 66
19		2-formil-pirrol	1003-29-8	Sigma-Aldrich, 98%	95, 94, 66
20		indol	120-72-9	SAFC, $\geq 99\%$	117, 90, 89
21		3-metil-indol ¹	83-34-1	-	130, 131, 77
22		cafeína	58-08-2	-	194, 109, 67

Solvente: hexano/acetona (1:1)


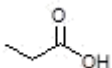
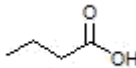
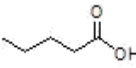
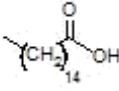
n°	Estrutura	Substância	CAS	Fornecedor	m/z íons principais*
Solução 3					
23		2-metil-furano	534-22-5	-	82, 81, 53
24		2-furaldeído (furfural)	98-01-1	Sigma-Aldrich, ≥98%	96, 95, 67
25		2-acetil-furano	1192-62-7	Sigma-Aldrich, ≥99%	95, 110, 43
26		acetato de 2-furfurila (acetato de furfurila)	623-17-6	Sigma-Aldrich, ≥98%	81, 98, 140
27		5-metil-2-furaldeído (5-metil-furfural)	620-02-0	Sigma-Aldrich, ≥98%	110, 109, 53
28		2-furanometanol (álcool furfurílico)	98-00-0	Sigma-Aldrich, ≥98%	98, 97, 81
29		4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)- furanona (furaneol)	3658-77-3	Sigma-Aldrich, ≥98%	43, 128, 57
30		3-hidroxi-4,5-dimetil-2(5H)- furanona (sotolona)	28664-35-9	Sigma-Aldrich, ≥97%	83, 55, 128
31		5-etil-3-hidroxi-4-metil- 2(5H)-furanona (abhexona)	698-10-2	-	97, 57, 142

Solvente: hexano/acetona (1:1)



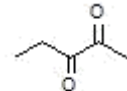


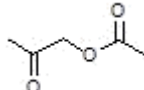
n°	Estrutura	Substância	CAS	Fornecedor	m/z íons principais*
Solução 4					
32		álcool isoamílico	123-51-3	-	55, 70, 42
33		2-metoxi-fenol (<i>o</i> -guaiacol)	90-05-1	-	129, 124, 81
34		álcool benzílico	100-51-6	-	79, 108, 107
35		álcool fenetílico	60-12-8	-	91, 92, 122







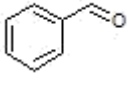

36		fenol	108-95-2	-	94, 66, 65
37		4-etil-2-metoxi-fenol (4-etil-guaiacol)	2785-89-9	Sigma- Aldrich, ≥98%	137, 152, 122
38		4-alil-2-metoxi-fenol (eugenol)	97-53-0	-	164, 149, 77
39		4-etenil-2-metoxi-fenol (4-vinil-guaiacol)	7786-61-0	Sigma- Aldrich, ≥98%	150, 135, 77
40		4-hidroxi-3-metoxi- benzaldeído (vanilina)	121-33-5	-	151, 152, 81





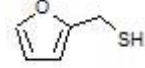
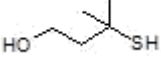
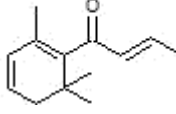
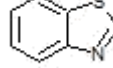
Solvente: acetona

nº	Estrutura	Substância	CAS	Fornecedor	m/z íons principais*
Solução 5					
41		ácido acético	64-19-7	-	43, 45, 60
42		ácido propanoico	79-09-4	-	74, 73, 45
43		ácido butanoico	107-92-6	-	60, 73, 42
44		ácido pentanóico	109-52-4	-	60, 73, 41
45		ácido hexadecanóico (ácido palmítico)	57-10-3	-	73, 60, 43

Solvente: acetona

n°	Estrutura	Substância	CAS	Fornecedor	<i>m/z</i> íons principais*
Solução 6					
46		2-butanona	78-93-3	Sigma-Aldrich, $\geq 99,7\%$	43, 72, 57
47		2,3-butanodiona	431-03-8	-	43, 86, 42
48		2,3-pentanodiona	600-14-6	Sigma-Aldrich, $\geq 96\%$	43, 57, 100
49		2-hexanona ¹	591-78-6	-	43, 58, 57
50		1-octen-3-ona	4312-99-6	Sigma-Aldrich, 96%	55, 70, 97
51		acetoxi-acetona	592-20-1	-	43, 86, 116
Solvente: acetona					

n°	Estrutura	Substância	CAS	Fornecedor	<i>m/z</i> íons principais*
Solução 7					
52		acetaldeído	75-07-0	Sigma-Aldrich, $\geq 99,5\%$	44, 43, 42
53		propanal	123-38-6	Sigma-Aldrich, $\geq 97\%$	58, 57, 45
54		2-metil-propanal	78-84-2	-	43, 41, 72
55		2-metil-butanal	96-17-3	Sigma-Aldrich, $\geq 95\%$	57, 41, 58
56		3-metil-butanal	590-86-3	-	44, 41, 43
57		hexanal	66-25-1	-	44, 56, 41
58		benzaldeído	100-52-7	-	106, 105, 77
59		(E)-2-nonenal	18829-56-6	Sigma-Aldrich, $\geq 95\%$	70, 55, 41
Solvente: hexano					

n°	Estrutura	Substância	CAS	Fornecedor	m/z íons principais*
Solução 8					
60		tiofeno	110-02-1	Sigma-Aldrich, ≥99%	84, 58, 45
61		dimetil-dissulfeto	624-92-0	Sigma-Aldrich, ≥99%	94, 79, 45
62		limoneno	5989-27-5	-	68, 67, 93
63		acetato de n-hexila	142-92-7	-	43, 56, 61
64		2-furfuriltiol	98-02-2	Sigma-Aldrich, ≥99%	81, 53, 114
65		3-mercapto-3-metil-1-butanol	34300-94-2	Sigma-Aldrich, ≥98%	69, 41, 71
66		β-damascenona	23726-93-4	-	69, 121, 105
67		benzotiazol	95-16-9	-	135, 108, 69

Solvente: hexano/acetona (1:1)

* Íons mais abundantes nos espectros de massa dos padrões dentro da faixa de varredura de m/z de 40-350, segundo os resultados das análises e os espectros de massa do NIST Webbook.

¹ Compostos ainda não identificados no café torrado, mas presentes no café expresso, extrato aquoso ou grão cru, segundo OLIVEIRA, 2007; MICHISHITA *et. al.*, 2010; FARAH, 2012; TOCI e FARAH, 2014.

OBS¹: A numeração dos compostos segue a ordem de eluição na coluna DB-Wax.

OBS²: As estruturas e numeros CAS dos compostos foram consultadas na base de dados Sci-Finder.

OBS³: As substâncias sem informação de fornecedor foram obtidas através de doação e suas purezas foram avaliadas através de análise cromatográfica prévia.

2.3.3. Análise da amostra

Uma amostra comercial de café, adquirida em um supermercado da cidade do Rio de Janeiro e composta por uma mistura de grãos Arábica e Robusta torrados em nível médio e moídos, foi extraída por SPME e por DHS (Tab. 4) em frascos de vidro apropriados de 40 mL, com tampas de plástico e septo de silicone.

Tabela 4. Parâmetros de extração dos compostos voláteis de café pelos métodos de microextração em fase sólida (SPME) e extração dinâmica do *headspace* (DHS).

Parâmetros	SPME	DHS
Tempo de equilíbrio (min)	20	-
Tempo de extração (min)	40	40
Temperatura (°C)	60	60
Amostra (g)	1,6	1,6
Fibra / Adsorvente	PDMS/CAR/DVB	Porapack Q
Padrão Interno – PI	Imidazol	Imidazol
Concentração do PI (mg/mL)	10	10
Volume adicionado PI (µL)	10	10
Solvente do extrato	-	Acetona (100 µL)

As extrações por SPME foram realizadas com uma fibra de fase tripla (DVB/CAR/PDMS, 50/30 µm, Supelco Ref. 57328-U/ Lot. P343350), adaptando-se as condições do método de Cordero *et. al.* (2008). O aquecimento a 60°C foi realizado em forno de CG (Agilent 6890N, Fig 12), como realizado por Arruda (2009).



Figura 12. Extração SPME em forno de CG.

O sistema de DHS (Fig. 13a) é composto por uma bomba de aquário (Marina® Battery Air Pump; fluxo ~ 40 mL/min), uma unidade extrativa, um tubo de vidro com carvão ativo, usado como filtro de ar e um tubo de vidro artesanal de 40 mL com duas extremidades por onde ocorre a entrada e a saída de ar. As extrações foram realizadas em

quatro réplicas com aquecimento da amostra em banho-maria em chapa de aquecimento com controle de temperatura por termopar. Como unidade extrativa, foi utilizado um capilar de vidro (Fig. 13b) recheado com 5 mg do adsorvente etilvinilbenzeno/divinilbenzeno (Porapack Q[®], mesh 80/100, Waters Associates, Inc.) e pérolas de vidro, sendo o mesmo lavado com 100 µL de acetona (TEDIA, grau espectrofotométrico) antes e após cada extração para a limpeza e recuperação dos analitos. Antes das extrações, foi realizada a lavagem do tubo extrativo, do filtro de carvão e do capilar com acetona e uma extração “branco” foi feita para garantir a pureza do sistema.

O sistema e o método DHS utilizados foram adaptados de Silva (2013) e Kaiser (2000), sendo as condições de extração ajustadas para fins de comparação com a SPME, com o objetivo de avaliar a capacidade extrativa de ambas as técnicas, as diferenças no perfil cromatográfico e a variação das áreas totais e dos tempos e índices de retenção das injeções manuais (SPME) e automáticas (DHS).

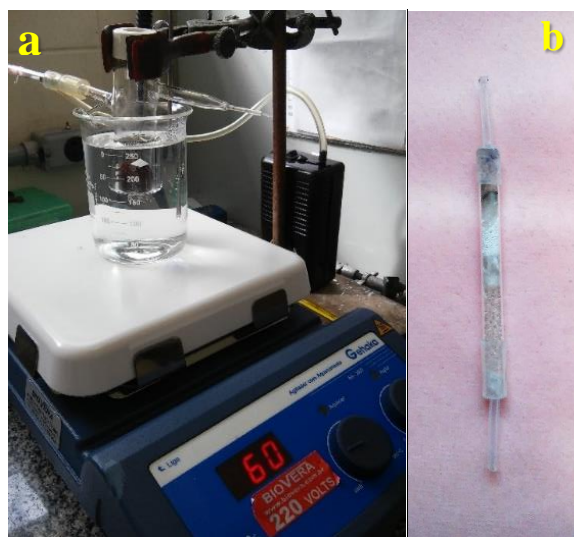


Figura 13. Sistema de extração DHS (a) e unidade extrativa com o polímero Porapack Q (b).

Em ambas as formas de extração foram adicionados 10 µL do padrão interno (Imidazol solução aquosa - 10 mg/mL) em um pedaço de papel de filtro de 1 cm e este foi introduzido no tubo da amostra no início do processo extrativo, procedimento semelhante ao que foi realizado por Ceva-Antunes *et. al.* (2006).

As frações voláteis extraídas foram analisadas em cromatógrafo a gás (Agilent 6850) acoplado ao espectrômetro de massas (Agilent 5975C) e equipado com injetor automático (Agilent 7683). As injeções SPME foram realizadas manualmente através da

dessorção da fibra no injetor equipado com *liner* apropriado para SPME, cujo diâmetro interno é de 0,75 mm (Supelco, Ref. 2637505/ Lote 080713).

Já os extratos oriundos das extrações DHS foram injetados automaticamente, utilizando 1 µL das soluções em acetona e *liner* sem lã de vidro com diâmetro interno de 4 mm (Agilent, 5181-3316i). Três das quatro réplicas de extração foram reunidas em um único frasco para a obtenção de um extrato enriquecido, na tentativa de melhorar a relação sinal/ruído e favorecer a identificação dos analitos. A quarta réplica foi analisada separadamente para que fosse possível realizar uma comparação entre áreas totais em relação à técnica de SPME.

As injeções de ambos os métodos foram realizadas em triplicata, sem divisão de fluxo (modo *splitless*) a 250°C durante 5 min (SPME) e 1 min (DHS). Na injeção dos extratos DHS, foi utilizado um atraso de detecção de 5 min para garantir a saída do solvente. Nas injeções SPME a fibra permaneceu por mais 5 min no injetor para garantir a limpeza completa. As análises cromatográficas foram conduzidas sob as mesmas condições e com as mesmas colunas das análises de padrões (método adaptado de CORDERO, 2008).

Uma solução de imidazol 1mg/mL em acetona foi preparada em frasco de 1,8 mL e injetada nas mesmas condições das amostras. Os tempos e índices de retenção do padrão interno (m/z 68) injetado sozinho foram utilizados para a confirmação da identidade do mesmo e para o cálculo do erro relativo percentual dos resultados das análises com amostras.

Além disso, foram calculados os índices de retenção linear pela equação 3 (pág. 21), a partir da mistura de *n*-alcanos utilizada nas análises dos padrões para fins de comparação com os dados experimentais e da literatura (tabela - Apêndice A). Foram calculados também o desvio-padrão (s) e os coeficientes de variação percentual (CV%) dos tempos e índices de retenção de cada pico identificado e do padrão interno em cada extrato, para avaliação da repetitividade de ambas as formas de injeção. As áreas cromatográficas totais, obtidas por ambos os métodos em cada coluna, foram comparadas para avaliação da capacidade extrativa das técnicas.

A identificação dos componentes das frações voláteis de café obtidas por ambos os métodos de extração foi realizada de forma tentativa, através da comparação de espectros de massa com a biblioteca (NIST14). Todos os resultados foram integrados igualmente através do software ChemStation - Data Analysis (Agilent Technologies, Inc).

2.4. Resultados e discussão

2.4.1. Teste de Grob

Todas as colunas testadas apresentaram um caráter ácido/base leve a moderado. Observou-se uma diminuição do pico do ácido 2-etil-hexanóico (S), indicador mais sensível da basicidade, em 65% para a coluna apolar (DB-5) e $\geq 86\%$ para as colunas polares. Já o pico do 2,6-dimetil-fenol (P), indicativo de basicidade forte, não sofreu grandes variações, mantendo-se próximo à linha dos 100% (linha vermelha tracejada, Fig. 14 e 15). Já a dicitlo-hexilamina (am), indicador de acidez leve a moderada, apresentou picos baixíssimos ($H \leq 3\%$) para as colunas polares, as quais apresentaram picos da 2,6-dimetil-anilina (A) próximos à linha de referência. Na separação com a coluna DB-5, o pico (am) ficou mais alto que (A), porém ambos maiores que 50% (Tab. 5).

Apesar de não apresentarem um equilíbrio entre centros ácidos e básicos próximos da “neutralidade”, as colunas de líquido iônico tiveram resultado similar à coluna polar de referência (DB-Wax), que, mesmo pouco utilizada, gerou picos muito baixos e distorcidos para os indicadores ácido/base mais sensíveis (am/S). Tal característica está associada tanto à estrutura dessas fases, quanto ao recobrimento do capilar com a fase estacionária e não desqualifica as colunas de IL para utilização, podendo ser favorável à separação de alguns compostos de acidez e basicidade leve a moderada, tais como cetonas, ésteres, éteres, compostos aromáticos, entre outros, como sugerido por Rodríguez-Sánchez *et. al.* (2014) e Weber e Andersson (2014).

A acidez das fases estacionárias de líquido iônico está fortemente relacionada à estrutura do cátion e a basicidade ao ânion. Sendo assim, as diferentes combinações e interações entre esses íons resulta em diferenças nas constantes ácido/base dessas fases, como descrito por Rodríguez-Sánchez *et. al.* (2014) e Weber e Andersson (2014). Desta forma, pode-se inferir que as colunas comerciais de IL apresentam basicidades parecidas, já que possuem o mesmo ânion, e que as variações percebidas estão relacionadas à acidez da estrutura dos cátions e seus substituintes. O cátion imidazólio, presente na coluna SLB-IL111, por exemplo, tem um núcleo aromático com dois átomos de nitrogênio, o que possibilita sua atuação tanto como base, por acepção de ligações de hidrogênio, quanto como ácido por doação de ligação de hidrogênio, enquanto o cátion fosfônio não realiza esse tipo de interação. Por isso, as colunas SLB-IL60 e SLB-IL76 apresentam uma basicidade ligeiramente menor e acidez levemente maior, como observado,

respectivamente pela maior altura dos picos dos ácidos e menor altura dos picos das bases para essas duas colunas em relação à primeira no teste de Grob (Fig. 15).

A maior diferença entre as separações nas colunas de referência e nas de líquido iônico aparece na comparação entre os picos dos álcoois. É possível observar que as colunas de IL apresentam picos com altura entre 88 e 100% para o 1-octanol (ol) e de 2 a 24% para o 2,3-butanodiol (D), enquanto ambas as colunas de referência apresentam picos em 100% para o primeiro e em 66 e 100% para o segundo álcool (Tab. 5). Essa diminuição do pico do padrão mais sensível (D), aliada à sua distorção, revela uma baixa inércia das colunas de IL frente a compostos que interagem por ligação de hidrogênio, como relatado por Rodríguez-Sánchez *et. al.* (2014). Essa característica pode estar relacionada ao próprio comportamento ácido/base da fase estacionária, relatado anteriormente, ou a problemas no preparo e recobrimento do capilar que contribui para o surgimento de sítios ativos (grupos silanóis) que interagem fortemente com os analitos, especialmente com álcoois e compostos mais polares, causando a adsorção e distorção dos picos, como exposto por Cagliero *et. al.* (2012) e Poole e Lenca (2014).

A eficiência, observada através do número de separação (TZ), foi menor para as colunas de líquido iônico, sendo a coluna SLB-IL60 a que mais se aproximou dos valores obtidos para as colunas de referência (Tab. 6). Esses resultados se relacionam à menor distância de eluição entre os ésteres nas colunas de IL, que é de cerca de 5 min, enquanto nas colunas de referência essa distância está entre 6 e 7 min. Além disso, foi observado um alargamento dos picos dos ésteres nas colunas SLB-IL76 e 111. Já a coluna SLB-IL60 apresentou picos com menor largura à meia altura (W_h) em relação às colunas de referência para os mesmos compostos.

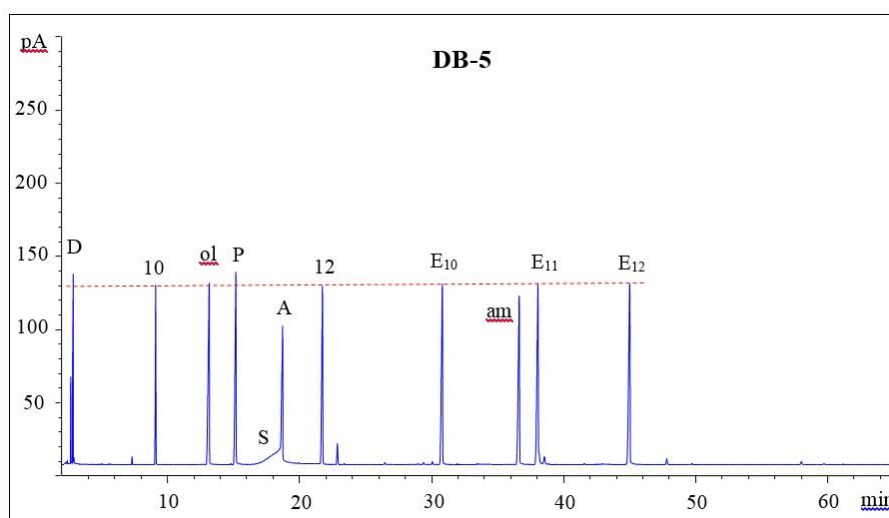


Figura 14. Cromatograma (CG-DIC) da mistura de Grob para a coluna DB-5 (referência apolar).

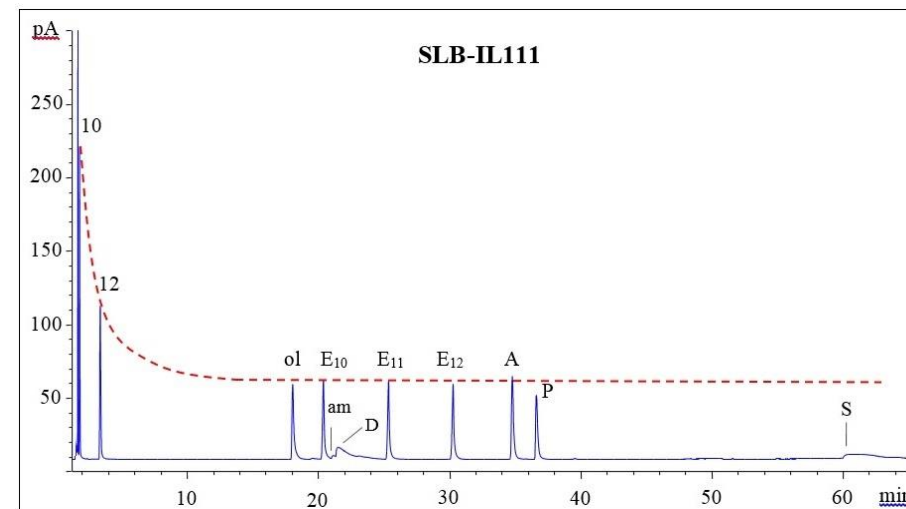
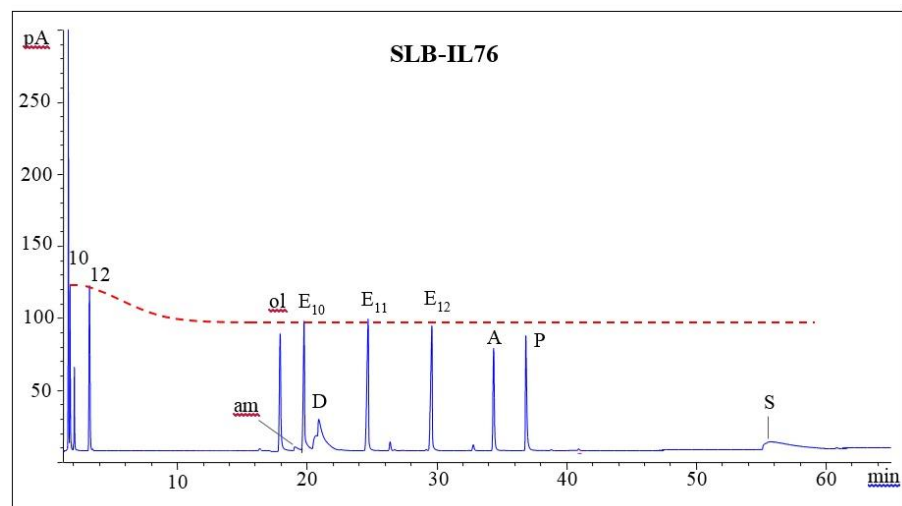
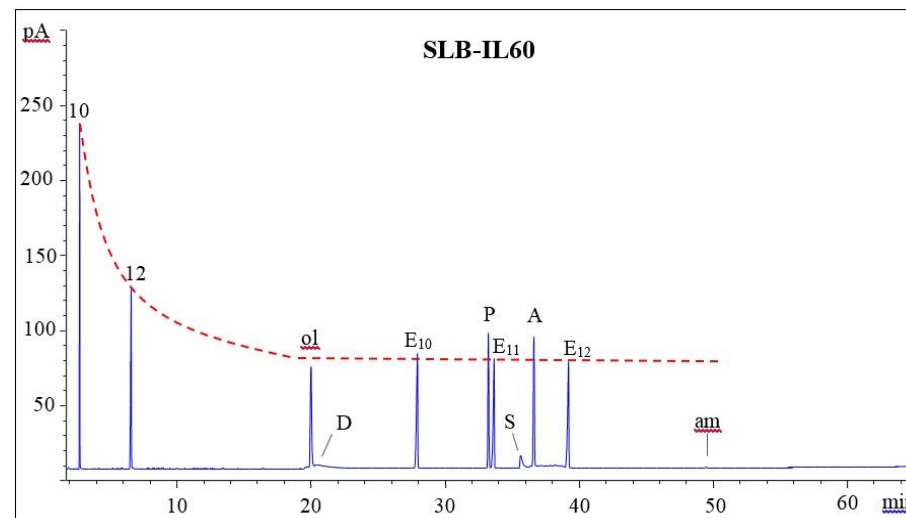
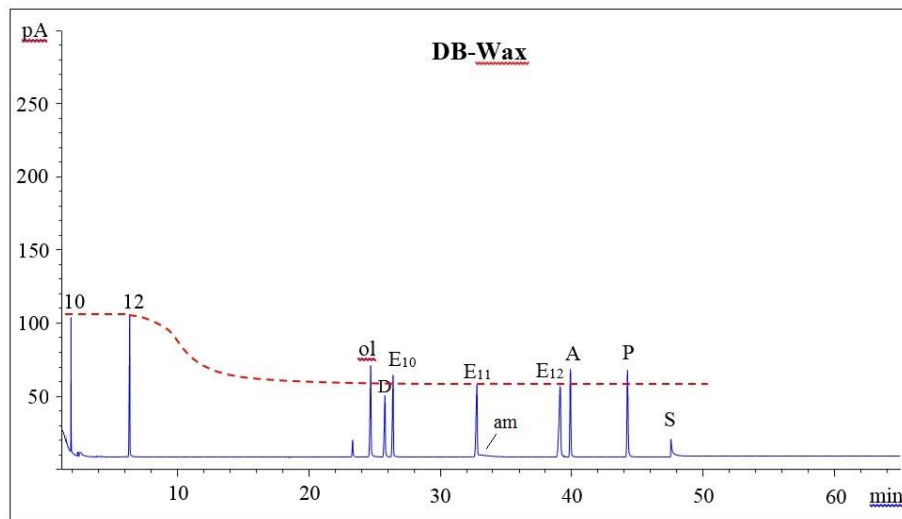


Figura 15. Cromatogramas (CG-DIC) da mistura de Grob para as colunas DB-Wax (referência polar), SLB-IL60, SLB-IL76 e SLB-IL111.

Tabela 5. Tempos de retenção (t_R) e alturas relativas*(H) médias das substâncias do teste de Grob.

Símbolo	Substâncias	Indicativo no teste	DB-5		DB-Wax		SLB-IL60		SLB-IL76		SLB-IL111	
			t_R (min)	H (%)	t_R (min)	H (%)	t_R (min)	H (%)	t_R (min)	H (%)	t_R (min)	H (%)
10	decano	referência	9,086	100	1,916	100	2,763	100	1,741	100	1,807	100
12	dodecano	referência	21,767	100	6,454	100	6,568	100	3,233	100	3,376	100
A	2,6-dimetilanilina	acidez ⁺	18,749	56	39,985	100	36,662	100	34,394	85	34,768	100
am	diciclohexilamina	acidez ⁺⁺	36,647	94	33,025	2	49,495	1	18,982	2	21,092	3
D	2,3-butanodiol	atividade ⁺⁺ , lig. de hidrog.	2,840	100	25,880	66	20,538	2	20,852	24	21,442	9
ol	1-octanol	atividade ⁺ , lig. de hidrog.	13,191	100	24,865	100	20,012	88	17,948	95	18,066	100
P	2,6-dimetilfenol	basicidade ⁺	15,156	100	44,256	100	33,232	100	36,844	93	36,621	85
S	ácido 2-etil-hexanóico	basicidade ⁺⁺	18,687	35	47,655	14	35,672	10	55,380	4	60,769	4
E ₁₀	decanoato de metila	TZ, referência	30,845	100	26,584	100	27,922	100	19,806	100	20,393	100
E ₁₁	undecanoato de metila	TZ, referência	38,079	100	32,814	100	33,672	100	24,737	100	25,368	100
E ₁₂	dodecanoato de metila	TZ, referência	45,060	100	39,290	100	39,209	100	29,635	100	30,300	100

*Altura dos picos em relação à linha dos 100% (determinada pela altura dos picos de referência: 10, 12, E₁₀, E₁₁, E₁₂).

⁺ padrão menos reativo; ⁺⁺ padrão mais reativo; TZ = número de separação (Trennzahl).

Tabela 6. Larguras médias à meia altura (W_h) dos picos dos ésteres, número de separação (TZ) e temperatura de eluição do dodecanoato de metila (T_{E12}).

Colunas	W_h (min)			TZ			T _{E12} (°C)
	E ₁₀	E ₁₁	E ₁₂	(E ₁₀ /E ₁₁)	(E ₁₁ /E ₁₂)	Média	
DB-5	0,085	0,092	0,095	39,870	36,332	38,101	125
DB-Wax	0,095	0,092	0,100	32,402	32,819	32,610	116
SLB-IL60	0,084	0,093	0,091	31,423	29,040	30,231	115
SLB-IL76	0,122	0,120	0,130	19,463	18,669	19,066	99
SLB-IL111	0,136	0,138	0,140	17,221	16,805	17,013	101

2.4.2. Análise de padrões

Algumas diferenças de retenção entre as colunas avaliadas já aparecem nas análises de *n*-alcanos (Gráf. 5), os quais eluíram em tempos ligeiramente menores nas colunas de líquido iônico, em comparação com a DB-Wax.

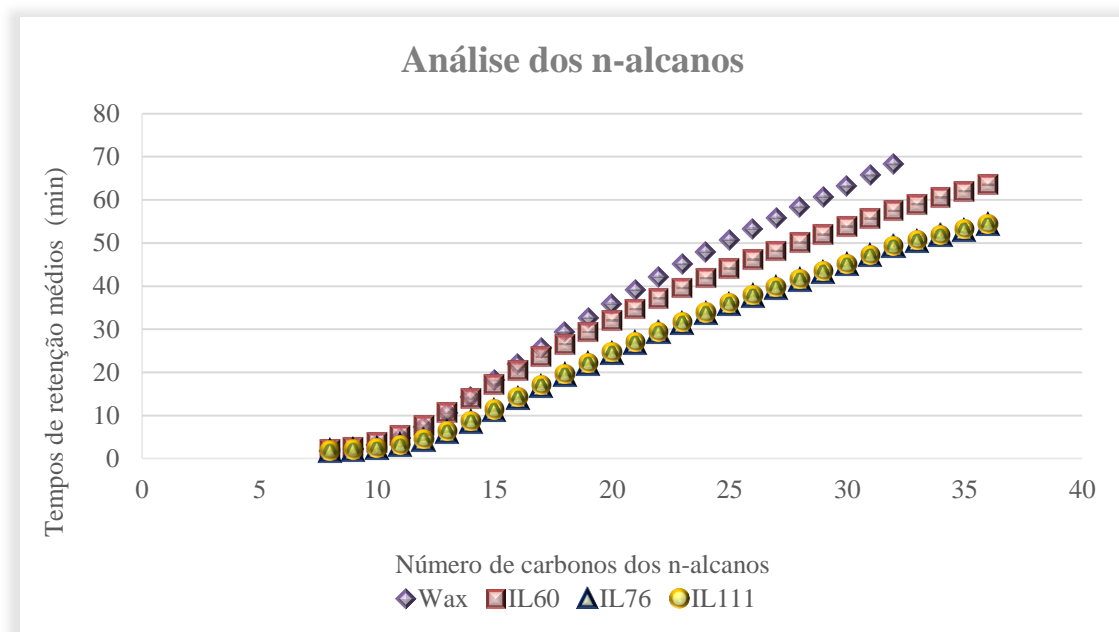


Gráfico 5. Diferença nos tempos de retenção na análises dos *n*-alcanos.

Apesar dos tempos de retenção dos *n*-alcanos serem utilizados nos cálculos de índices de retenção linear (IRL) dos analitos, essas diferenças observadas não são determinantes para que todos os compostos tenham IRL menores nas colunas de IL. A relação analito-fase estacionária é o fator que rege a separação cromatográfica, determinando as diferenças de eluição entre os analitos e, conseqüentemente, seus IRL. Na comparação entre as colunas de IL avaliadas e a DB-Wax, observam-se algumas mudanças consideráveis no tempo e na ordem de eluição dos padrões analisados (Tab. 7).

De um modo geral, as colunas de IL apresentaram uma boa repetitividade, com coeficientes de variação percentual (CV%) abaixo de 1,5% para os tempos de retenção e IRL, exceto na análise dos ácidos na coluna SLB-IL60, onde os tempos de retenção variaram em até 5,68%. Ragonese *et. al.* (2011, 2012) também observaram uma boa estabilidade dos IRL, obtidos através de *n*-alcanos, na análise de padrões e amostras de óleos essenciais em colunas de IL, obtendo variações próximas às das colunas apolares.

Tabela 7. Tempos de retenção (t_R) e índices de retenção linear (IRL) médios dos padrões analisados.

n°	Solução/Classe/Substância	DB-Wax			SLB-IL60			SLB-IL76			SLB-IL111		
		t_R (min)	s^*	IRL	t_R (min)	s^*	IRL	t_R (min)	s^*	IRL	t_R (min)	s^*	IRL
Solução 1: Pirazinas													
1	2-metil-pirazina	9,219	0,007	1256	8,334	0,009	1219	6,896	0,003	1331	7,162	0,024	1334
2	2,5-dimetil-pirazina	11,269	0,012	1317	10,086	0,006	1278	8,192	0,012	1387	8,466	0,009	1390
3	2,6-dimetil-pirazina	11,500	0,013	1323	9,961	0,005	1274	8,081	0,016	1382	8,347	0,005	1385
4	2-etil-pirazina	11,632	0,013	1326	10,598	0,005	1296	8,538	0,015	1402	8,822	0,008	1405
5	2,3-dimetil-pirazina	12,109	0,013	1339	10,750	0,005	1301	8,936	0,015	1417	9,212	0,004	1419
6	3-metil-2-metoxi-pirazina	13,030	0,014	1364	9,868	0,004	1271	7,683	0,025	1365	7,907	0,005	1366
7	2-etil-3-metil-pirazina	14,309	0,015	1399	12,550	0,003	1356	10,153	0,028	1463	10,431	0,004	1465
8	2,3,5-trimetil-pirazina	14,410	0,020	1401	12,078	0,004	1342	9,802	0,024	1449	10,071	0,005	1451
9	3-isopropil-2-metoxi-pirazina	15,386	0,018	1427	11,879	0,003	1336	8,766	0,053	1410	8,980	0,019	1410
10	3-etil-2,5-dimetil-pirazina	15,933	0,017	1441	13,649	0,003	1390	10,744	0,025	1485	11,043	0,014	1488
11	2-etil-3,5-dimetil-pirazina	16,552	0,018	1457	13,649	0,003	1390	10,851	0,036	1489	11,117	0,004	1491
12	2,3-dietil-5-metil-pirazina	17,842	0,022	1491	14,913	0,003	1429	11,563	0,050	1515	11,827	0,004	1516
13	2-acetil-pirazina	22,286	0,019	1607	19,629	0,003	1573	17,129	0,031	1712	17,528	0,042	1720
Solução 2: Piridina, Pirróis, Indóis e Metil-Xantina													
14	1-metil-pirrol	5,443	0,003	1125	6,253	0,046	1137	5,186	0,005	1246	5,375	0,017	1246
15	piridina	6,713	0,002	1175	7,275	0,036	1179	6,097	0,002	1296	6,364	0,013	1300
16	pirrol	17,873	0,004	1491	13,544	0,108	1387	14,100	0,089	1604	14,122	0,062	1598
17	1-(2-furfuril)-pirrol	29,324	0,008	1802	27,450	0,127	1832	25,428	0,027	2042	25,776	0,027	2046
18	2-acetil-pirrol	34,185	0,012	1946	30,474	0,088	1941	30,314	0,067	2250	30,486	0,086	2247
19	2-formil-pirrol	35,680	0,006	1991	30,813	0,034	1953	31,589	0,118	2306	31,690	0,075	2300
20	indol	47,715	0,006	2391	47,542	0,157	2669	46,993	0,095	3093	47,260	0,400	3097
21	3-metil-indol	49,040	0,006	2438	48,723	0,154	2729	47,565	0,085	3121	47,670	0,078	3116
22	cafeína	65,422	0,033	3088	64,356	0,212	-	61,432	0,075	-	61,992	0,018	-

n°	Solução/Classe/Substância	DB-Wax			SLB-IL60			SLB-IL76			SLB-IL111		
		t _R (min)	s*	IRL	t _R (min)	s*	IRL	t _R (min)	s*	IRL	t _R (min)	s*	IRL
Solução 3: Furanos													
23	2-metil-furano	2,073	0,002	862	2,290	0,009	816	1,980	0,001	886	2,055	0,006	884
24	furfural	16,033	0,006	1444	16,169	0,050	1467	14,266	0,007	1610	14,640	0,017	1616
25	2-acetil-furano	17,649	0,009	1486	19,157	0,028	1559	16,571	0,014	1691	17,018	0,018	1701
26	acetato de furfurila	19,071	0,008	1523	16,823	0,022	1487	14,418	0,014	1615	14,806	0,015	1622
27	5-metil-furfural	20,214	0,008	1552	22,349	0,021	1659	19,516	0,012	1804	19,949	0,018	1811
28	álcool furfurílico	23,771	0,009	1647	17,745	0,075	1515	20,268	0,108	1834	20,190	0,062	1821
29	furaneol	36,571	0,012	2019	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	sotolona	41,400	0,010	2174	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31	abexona	43,351	0,009	2239	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Solução 4: Álcoois e Fenóis													
32	álcool isoamílico	7,658	0,013	1209	6,527	0,017	1148	6,456	0,084	1312	6,495	0,046	1306
33	o-guaiacol	30,543	0,015	1838	26,679	0,062	1805	28,073	0,101	2153	28,128	0,078	2146
34	álcool benzílico	31,275	0,015	1859	26,397	0,074	1788	27,847	0,112	2143	27,816	0,093	2132
35	álcool fenetílico	32,487	0,021	1895	28,733	0,051	1878	28,772	0,081	2182	28,865	0,066	2177
36	fenol	35,372	0,004	1982	29,338	0,095	1899	33,782	0,214	2406	33,445	0,178	2381
37	4-etil-guaiacol	36,253	0,017	2009	32,937	0,060	2033	32,821	0,086	2362	32,907	0,063	2356
38	eugenol	40,472	0,017	2144	35,992	0,064	2152	35,784	0,078	2497	35,876	0,066	2492
39	4-vinil-guaiacol	41,237	0,015	2169	37,643	0,067	2219	38,410	0,139	2635	38,876	0,085	2647
40	vanilina	51,257	0,008	2520	47,867	0,034	2685	50,824	0,191	-	52,326	0,191	-
Solução 5: Ácidos carboxílicos													
41	ácido acético	15,574	0,032	1432	10,646	0,605	-	-	-	-	-	-	-
42	ácido propanoico	19,001	0,028	1521	12,752	0,386	-	-	-	-	-	-	-
43	ácido butanoico	22,477	0,025	1612	16,042	0,393	-	-	-	-	-	-	-
44	ácido pentanóico	26,570	0,026	1724	19,990	0,424	-	-	-	-	-	-	-
45	ácido palmítico	60,785	0,048	2901	52,080	0,336	-	-	-	-	-	-	-

n°	Solução/Classe/Substância	DB-Wax			SLB-IL60			SLB-IL76			SLB-IL111		
		t _R (min)	s*	IRL	t _R (min)	s*	IRL	t _R (min)	s*	IRL	t _R (min)	s*	IRL
Solução 6: Cetonas													
46	2-butanona	2,266	0,013	902	3,571	0,006	986	2,811	0,012	1055	2,962	0,003	1060
47	2,3-butanodiona	2,852	0,020	967	3,328	0,007	961	2,859	0,007	1062	2,972	0,012	1062
48	2,3-pentanodiona	3,949	0,028	1049	4,827	0,010	1068	3,990	0,009	1169	4,162	0,013	1171
49	2-hexanona	4,422	0,034	1077	7,532	0,012	1190	5,381	0,003	1256	5,630	0,013	1260
50	1-octen-3-ona	10,497	0,048	1295	13,849	0,023	1397	10,257	0,002	1467	10,622	0,020	1472
51	acetoxi-acetona	16,403	0,051	1453	18,648	0,027	1543	16,433	0,021	1686	16,880	0,045	1696
Solução 7: Aldeídos													
52	acetaldeído	1,559	0,009	733	1,965	0,009	742	1,770	0,011	786	1,840	0,006	786
53	propanal	1,757	0,001	793	2,302	0,003	818	1,996	0,005	893	2,077	0,003	894
54	2-metil-propanal	1,833	0,002	810	2,542	0,003	865	2,127	0,002	929	2,213	0,002	929
55	2-metil-butanal	2,343	0,003	911	3,555	0,032	985	2,739	0,012	1045	2,887	0,029	1050
56	3-metil-butanal	2,371	0,004	914	3,555	0,032	985	2,739	0,012	1045	2,887	0,029	1050
57	hexanal	4,406	0,012	1076	6,401	0,039	1143	4,619	0,027	1214	4,894	0,066	1220
58	benzaldeído	18,131	0,028	1498	18,379	0,062	1535	15,888	0,079	1667	16,382	0,087	1678
59	(E)-2-nonenal	19,202	0,036	1526	22,883	0,076	1676	18,491	0,141	1765	19,003	0,042	1775
Solução 8: Sulfurados, Terpenóides e Éster													
60	tiofeno	3,381	0,013	1014	3,186	0,008	947	2,721	0,005	1042	2,821	0,009	1042
61	dimetil-dissulfeto	4,191	0,016	1063	3,685	0,011	998	2,941	0,005	1073	3,042	0,011	1071
62	limoneno	7,159	0,014	1192	6,158	0,020	1133	4,064	0,009	1175	4,212	0,013	1175
63	acetato de n-hexila	9,577	0,015	1267	11,762	0,021	1332	8,117	0,012	1384	8,488	0,030	1391
64	2-furfuriltiol	14,895	0,024	1414	10,135	0,032	1280	9,161	0,051	1425	9,405	0,047	1426
65	3-mercapto-3-metil-1-butanol	23,759	0,023	1646	20,280	0,011	1593	20,215	0,070	1832	20,220	0,034	1822
66	beta-damascenona	29,355	0,024	1803	31,962	0,034	1996	26,985	0,017	2107	27,451	0,037	2117
67	benzotiazol	33,309	0,022	1919	30,421	0,041	1939	28,174	0,016	2157	28,538	0,015	2163

*s = desvio-padrão médio dos tempos de retenção (min).

OBS: A numeração dos compostos segue a ordem de eluição na coluna DB-wax.

A maioria dos IRL calculados para a coluna DB-Wax está dentro ou bem próximo (erro relativo $\leq 1\%$) dos valores de referência (tabela - Apêndice A). Porém, para a 2-acetil-pirazina, sotolona, acetaldeído, propanal e 2-furfuriltiol foi observado um erro relativo de até 4% em relação à literatura.

Os IRL para a cafeína nas colunas de IL não foram calculados devido à eluição mais adiantada dos *n*-alcanos nestas colunas. Já os t_R e IRL das furanonas (furaneol, sotolona e abhexona) não foram determinados para as mesmas colunas devido a não visualização ou ao alargamento e baixa resolução dos picos, fato que acontece até mesmo ao injetar esses compostos separadamente e compromete a identificação dos mesmos. Essa característica pode estar relacionada à atividade dessas colunas frente a grupos hidroxila e à basicidade demonstradas no teste de Grob. Pelo mesmo motivo, os t_R e IRL dos ácidos não foram determinados para as colunas SLB-IL76 e IL111, sendo incluídos na tabela apenas os tempos de retenção e desvios-padrões (*s*) para a coluna SLB-IL60, que apresentou a melhor separação para os ácidos entre as colunas de IL, mas ainda com picos baixos e/ou alargados.

O pico da vanilina não foi visualizado nos cromatogramas das colunas SLB-IL76 e SLB-IL111, nas análises com a mistura de fenóis (solução 4). Porém, foi possível observá-lo ao analisar uma solução de vanilina (2 mg/mL em acetona) em modo de injeção splitless (1 μ L, 250°C/ 0,5 min), mantendo-se todas as demais condições de análise. Entre os fenóis avaliados, a vanilina era o único com um aldeído como substituinte, localizado na posição *para* ao grupo hidroxila. A carbonila do grupo aldeído possui um hidrogênio ácido que, assim como as hidroxilas, também interage com as fases estacionárias de líquido iônico, especialmente as mais polares. A presença de ambos os grupos (-CHO e -OH) na molécula da vanilina pode explicar a forte interação dessa substância com as colunas SLB-IL76 e 111 e, por isso, o pico não foi observado nas análises em modo split (tanto da mistura de fenóis – razão 1:50, quanto da solução do padrão sozinho – razão 1:50 e 1:20) e apresentou-se pequeno e alargado nas análises em modo splitless do padrão sozinho. Os IRL não foram determinados para as mesmas colunas, sendo incluídos (Tab. 7) apenas os tempos de retenção (t_R) e os seus respectivos desvios-padrões (*s*) médios.

Em termos de resolução, as colunas DB-Wax e SLB-IL60 se destacam em relação às demais, apresentando co-eluições apenas para as pirazinas, entre os valores calculados (Tab. 8). A resolução foi calculada apenas para as pirazinas (solução 1), furanos (solução 3) e cetonas (solução 5), por conterem o maior número de componentes eluindo em

tempos próximos e por serem as classes de compostos mais representativas da fração volátil do café (além dos compostos sulfurados) em número de componentes (Gráf. 4, pág 35), concentração e/ou aroma.

Mesmo apresentando uma co-eluição a mais do que a DB-wax para a solução de pirazinas, as colunas de IL tiveram melhor resolução que a primeira coluna para os pares de compostos 3/4, 6/7, 7/8 e 9/10. Já as colunas SLB-IL76 e 111 apresentaram co-eluições nas três soluções avaliadas e também para solução de ácidos, cuja separação foi muito ruim. O par de aldeídos 55/56 apresentou co-eluição em todas as colunas, inclusive na DB-Wax. Os cromatogramas das análises de padrões encontram-se no Apêndice B, com numeração dos picos conforme a ordem da tabela 7.

Tabela 8. Resolução das soluções de pirazinas, furanos e cetonas analisadas.

Pares de substâncias*	DB-Wax	SLB-IL60	SLB-IL76	SLB-IL111
Solução 1 – Pirazinas				
1/2	22,825	19,645	9,135	8,794
2/3	2,306	1,368	0,767	0,827
3/4	1,385	6,508	3,201	3,697
4/5	5,265	1,547	2,679	2,802
5/6	9,450	7,660	7,653	8,332
6/7	10,702	22,568	15,038	15,896
7/8	0,880	4,593	2,181	2,227
8/9	9,277	1,662	6,065	6,343
9/10	4,956	14,019	12,725	12,346
10/11	6,015	0,000	0,760	0,434
11/12	10,673	10,730	4,330	3,925
12/13	32,735	36,271	30,041	32,341
1/6	41,415	13,608	5,093	4,951
3/6	14,976	0,803	2,522	3,007
2/4	3,928	5,341	2,466	2,593
5/9	30,887	9,901	1,000	1,378
7/11	18,587	10,045	4,479	3,911
10/12	15,905	10,730	5,313	4,831
4/9	36,375	10,812	1,434	1,040
5/8	24,817	13,416	5,401	5,381
7/10	13,554	10,045	4,063	3,896

Solução 3 – Furanos				
24/25	15,374	20,426	15,525	16,015
25/26	13,915	18,715	13,099	13,414
26/27	11,145	42,070	30,447	32,044
27/28	34,295	31,400	4,354	1,397
24/26	30,430	4,694	1,046	1,124
26/28	47,895	6,943	35,290	30,634
25/28	59,217	10,086	21,808	17,927
25/27	23,795	23,048	17,203	18,128

Solução 6 – Cetonas				
46/47	16,616	3,460	0,541	0,098
47/48	23,194	35,956	8,128	8,531
48/49	8,112	29,119	8,924	9,732
49/50	77,086	62,221	36,502	36,861
50/51	56,472	34,319	41,506	42,490
46/48	38,628	16,621	9,148	8,823

Co-eluições ($R < 1,5$) em destaque.

*A numeração dos compostos é a mesma da tabela 7.

O maior número de pares de comparação para as pirazinas é devido às diferenças na ordem de eluição para esses compostos. As furanonas não foram incluídas nos cálculos de resolução, por conta da não visualização de seus picos nas colunas de IL e o 2-metil-furano também não foi incluído por sair em um tempo bem distante dos demais furanos em todos os cromatogramas.

Sob um aspecto geral, a coluna DB-Wax ainda se mostra mais vantajosa, pois, além de apresentar maiores valores de resolução para a maioria dos pares de compostos das soluções avaliadas, ainda foi capaz de separar os ácidos e as furanonas.

2.4.3. Análise da amostra

Nas condições testadas, a técnica de SPME mostrou uma maior capacidade extrativa em relação a DHS. Uma única amostragem através desta técnica, gerou cromatogramas com áreas totais maiores que as obtidas a partir de uma ou três amostragens com a técnica de DHS nas colunas avaliadas (Gráf. 6). No entanto, mesmo sendo realizados sob as mesmas condições de temperatura, tempo de extração e

quantidade de amostra, os processos extrativos utilizados são diferentes e dependentes de outras variáveis como os tipos de sorvente e a forma de amostragem do *headspace*. Todos os fatores envolvidos no processo influenciam na natureza e na concentração dos analitos capturados. Desse modo, o ajuste das variáveis envolvidas no método DHS pode melhorar os resultados observados.

Uma vantagem da técnica de DHS está no fato de que o processo extrativo e suas replicatas é realizado de uma só vez, obtendo-se material suficiente para todas as injeções necessárias. Isso representa um menor tempo operacional total, ao contrário da SPME, onde é necessário repetir as extrações a cada nova injeção.

Como a SPME foi a técnica que mostrou um maior poder de concentração de analitos, um maior número de compostos foi identificado, no geral, já que a relação sinal/ruído nas análises foi favorecida e, conseqüentemente, o reconhecimento dos espectros de massa.

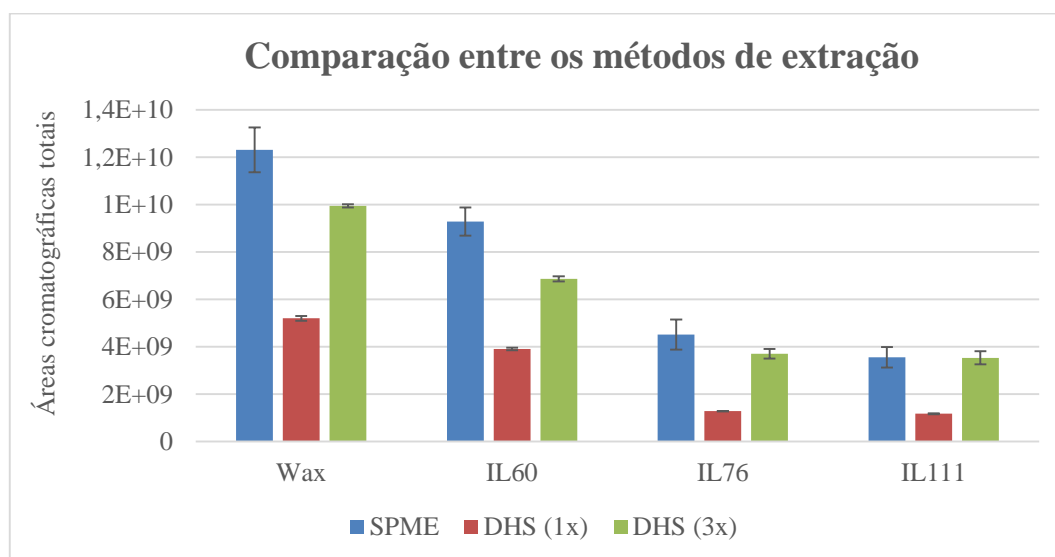


Gráfico 6. Comparação entre os métodos de extração SPME e DHS, através das médias das áreas cromatográficas totais absolutas.

Apesar disso, algumas substâncias como 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, 2-pentil-furano, 2,3-dietil-pirazina, 2,3-dimetil-5-etil-pirazina, 2,5-dietil-pirazina, 2,3,5,6-tetrametil-pirazina e 2,3,5-trimetil-6-etil-pirazina, foram identificadas tentativamente neste trabalho apenas nas análises DHS. Contudo, estas substâncias já foram identificadas em outros trabalhos na literatura que empregam a técnica de extração por SPME na análise de grãos de café torrado (tabela Apêndice A). O composto 2-pentil-furano não consta na tabela, porém foi identificado por Toci e Farah (2014) como um dos principais marcadores presentes em grãos de café defeituosos tanto crus, como torrados.

Outra diferença observada para os resultados de cada método de extração foi em relação ao pico mais abundante. Para os extratos SPME, verifica-se que o pico mais intenso em todos os cromatogramas é o do álcool furfurílico. Já nos cromatogramas do extrato DHS, o acetato de furfurila é o principal pico. Porém, o benzaldeído aparece como pico mais intenso nos resultados DHS nas colunas DB-Wax e SLB-IL111, fato atribuído à uma contaminação ocorrida no momento da injeção, provavelmente por conta de uma lavagem ineficiente da seringa. Essa solução fazia parte de uma sequência de injeção automática e todas as análises desse extrato partiram da mesma solução.

Comparando-se os resultados para cada coluna, verifica-se que a DB-Wax e a SLB-IL60 foram as que separam o maior número de substâncias, em ambos os métodos de extração/injeção empregados (Gráf. 7). Estas colunas geraram cromatogramas (Fig.16 e 17) com picos mais finos e intensos, o que significa que possuem uma melhor resolução e eficiência em relação às outras colunas testadas. Assim como nos resultados com padrões, observou-se um perfil de eluição muito parecido para as colunas SLB-IL76 e 111, com tempos e índices de retenção bem próximos para as substâncias identificadas.

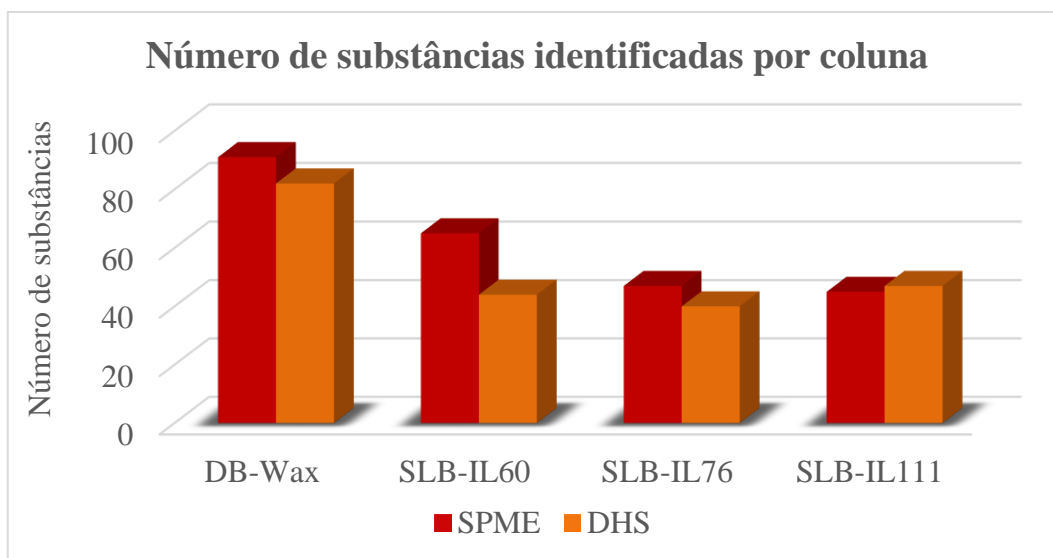


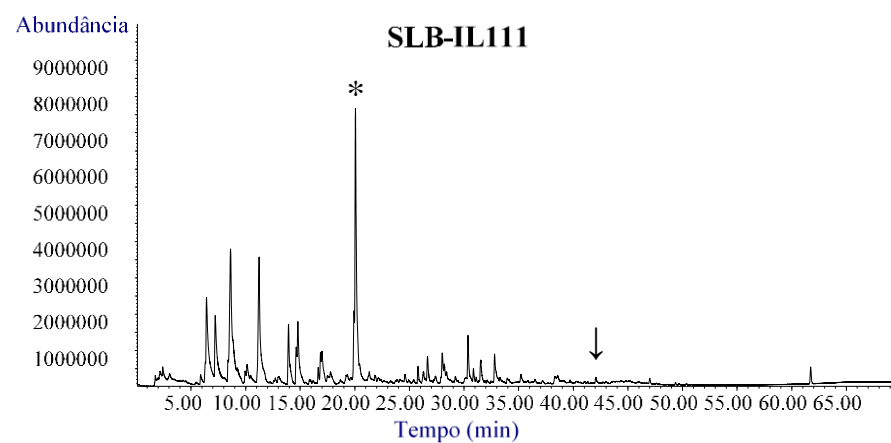
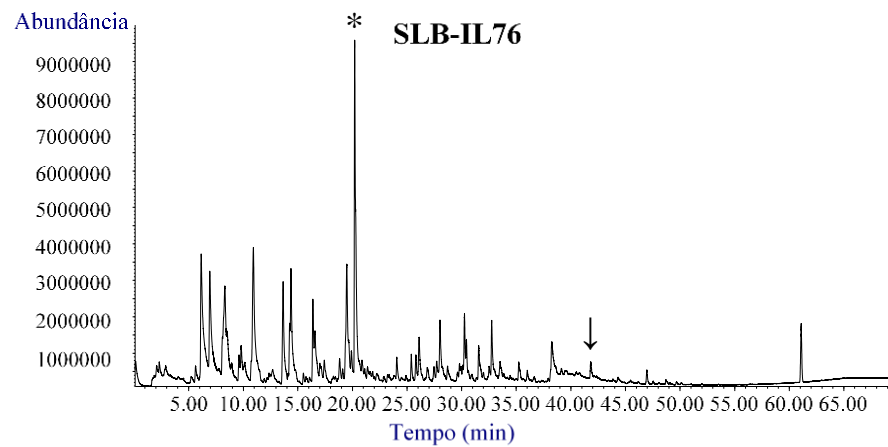
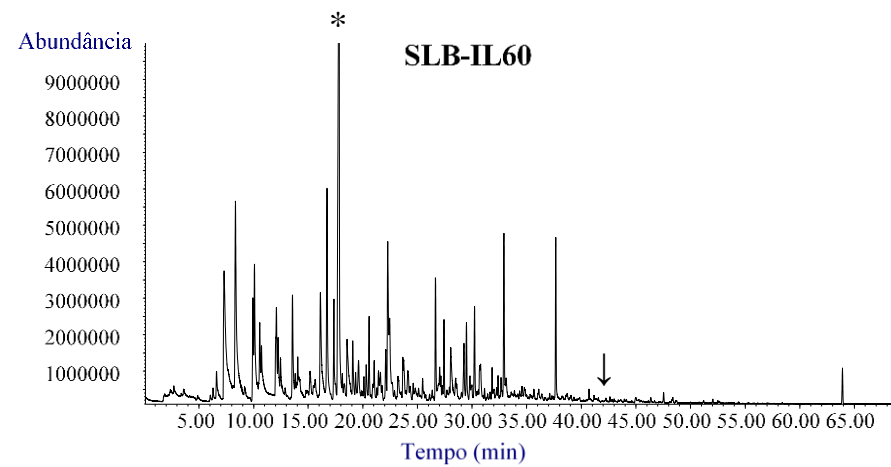
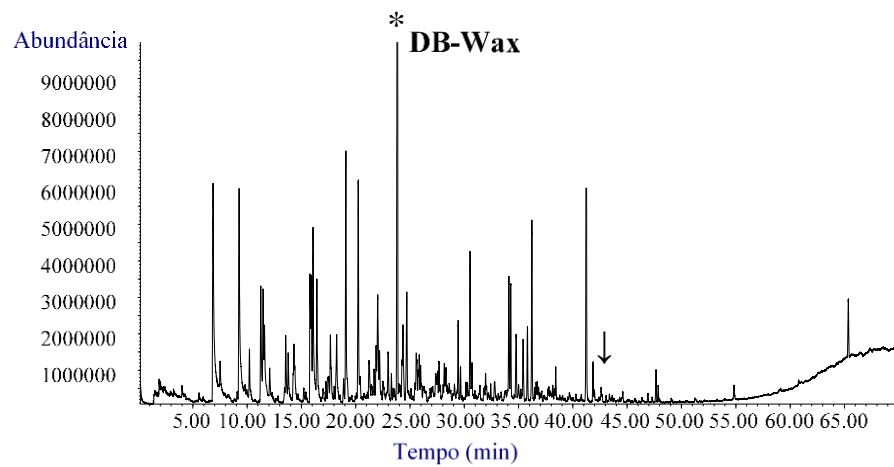
Gráfico 7. Número de substâncias identificadas por coluna em ambos os métodos de extração.

Nota-se que a maior parte dos compostos separados pelas colunas de líquido iônico (Tab. 9 e 10) possuem um caráter básico, tais como pirazinas, pirróis e piridinas, indicando uma maior seletividade dessas colunas para esse tipo de substâncias, como observado por Weber e Andersson (2014). Além disso, os picos dos álcoois e ácidos observados na separação com a coluna DB-Wax, não foram verificados para as colunas de IL, corroborando com os resultados do teste de Grob e de padrões expostos anteriormente.

Apesar de perder em número e diversidade de compostos separados, principalmente devido aos problemas de inércia já relatados, as colunas de IL, em especial a coluna SLB-IL60, separaram alguns compostos como 1-acetoxi-2-butanona, 2-acetil-5-metil-furano, 3,4-dimetil-2,5-furanodiona, 2,3-dietil-5-metil-pirazina, 2,5-dietil-pirazina e 5-metil-(5H)-6,7-diidrociclopentapirazina, entre outros, que não foram identificados nas análises com a DB-Wax no presente trabalho. Essa característica pode ser útil quando o objetivo da análise é a identificação e quantificação de analitos-alvo.

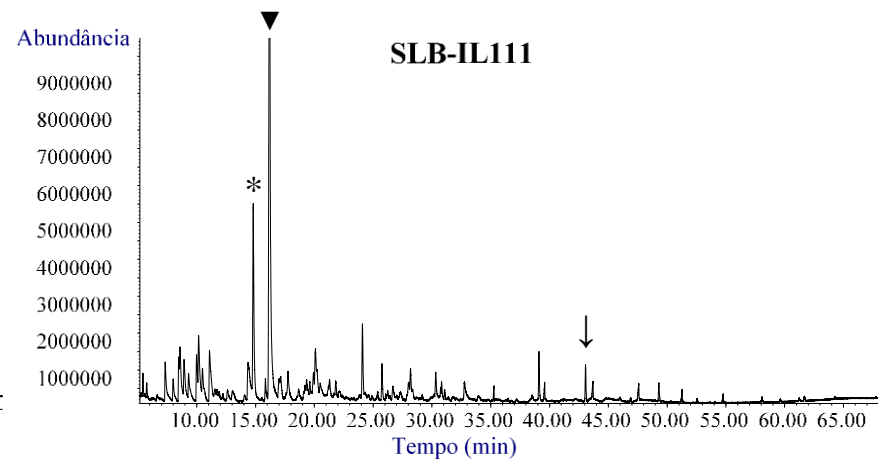
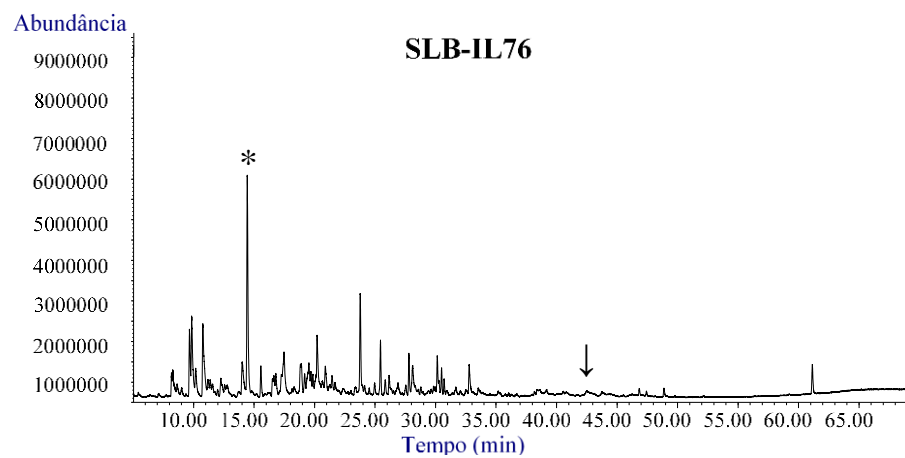
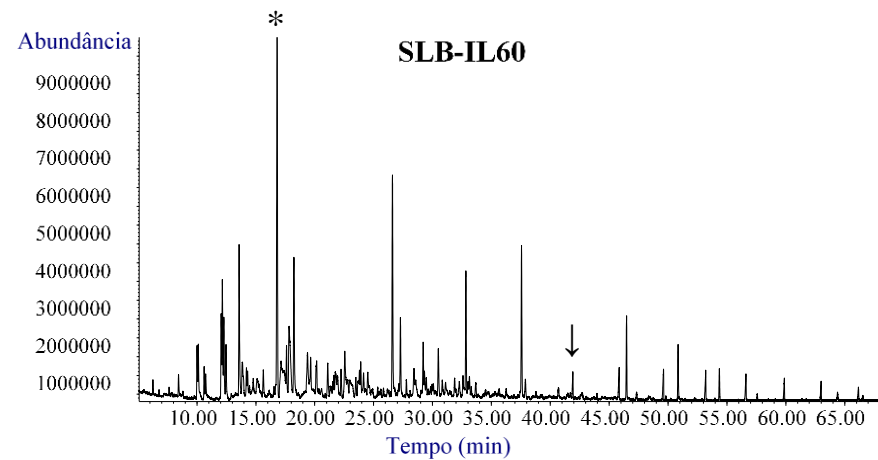
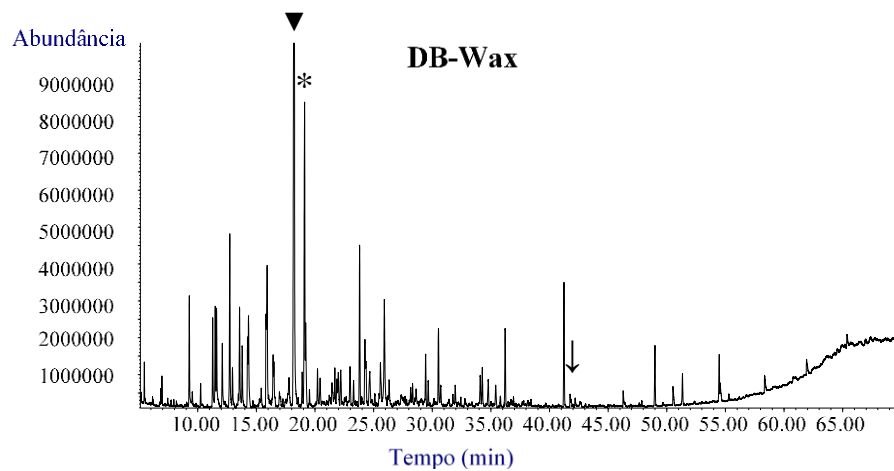
Entre esses compostos separados apenas com as colunas de IL, destacam-se a 3,4-dimetil-2,5-furanodiona e a 2,5-dietil-pirazina por serem substâncias pouco recorrentes na literatura. A 2,5-dietil-pirazina foi identificada por Sanz *et. al.* (2002) utilizando uma coluna HP-Wax (60 m x 0,25 mm x 0,50 μ m) e por Tranchida *et. al.* (2009) em uma análise 2D, utilizando uma coluna Omegawax 250 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) na primeira dimensão e na segunda uma SLB-5MS (1,1 m x 0,05 mm x 0,05 μ m), ambos os trabalhos empregando extração dos voláteis de grãos de café torrados por SPME. A 3,4-dimetil-2,5-furanodiona não consta na tabela de levantamento bibliográfico do apêndice A, porém foi identificada por Budryn *et. al.* (2011) na bebida preparada por grãos de café robusta torrados em microondas, usando uma coluna com fase FFAP (30 m x 0,32 mm x 0,50 μ m) e extração SPME. Cheong *et. al.* (2013) identificaram a mesma substância em grãos de café arábica torrados através de extração por solventes e análise com coluna DB-FFAP (60 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). Lee *et. al.* (2016) também relataram a presença dessa substância, além da 2,5-dietil-pirazina, em grãos de café arábica torrados, com extração por SPME e análises GC-FID (coluna não especificada). Os demais compostos separados apenas pelas colunas de IL no presente trabalho já foram identificados com maior recorrência, alguns inclusive em colunas de polietilenoglicol de 30 m, constando em 3 ou mais trabalhos no levantamento bibliográfico realizado (tabela Apêndice A).

Outros compostos observados com pouca frequência na literatura foram identificados tentativamente na amostra estudada, tais como: pirrol[1,2-a]pirazina (SASAKI *et. al.*, 1987); hexadecanoato de butila (CANTEGANI *et. al.*, 2001); álcool nicotínico (TOCI e FARAH, 2008); nicotinato de metila (LEE *et. al.*, 2013); catecol (NAGASAWA *et. al.*, 2014); 4-etil-fenol (OCHIAI *et. al.*, 2014); 2-hidroxi-3-propil-2-ciclopenten-1-ona, 6-metil-3-piridinol, 1-(3-tienil)-etanona, 2-metil-3-piridinol, 4-metil-2(1H)-quinolinona (LEE *et. al.*, 2015); ácido benzoico, 3-fenil-furano e 3-metil-indol (LEE *et. al.*, 2016).



* Álcool furfurílico ↓ Imidazol (padrão interno)

Figura 16. Cromatogramas de íons totais dos compostos voláteis das amostras de café torrado extraídas por SPME em cada coluna avaliada.



* Acetato de furfurila ▼ Benzaldeído → Imidazol (padrão interno)

Figura 17. Cromatogramas de íons totais dos compostos voláteis das amostras de café torrado extraídas por DHS em cada coluna avaliada.

Tabela 9. Compostos identificados na fração volátil do café torrado extraída por SPME.

Classe /Substância	DB-Wax					SLB-IL60					SLB-IL76					SLB-IL111				
	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%
Ácidos carboxílicos																				
ácido acético	1437	15,78	0,014	1,6	91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ácido 3-metil-butanóico	1660	24,27	0,007	0,4	53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ácido benzóico	2400	47,99	0,006	0,1	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Álcoois e Fenóis																				
2,3-butanodiol	1537	19,64	0,008	0,1	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-metoxi-fenol	1837	30,53	0,004	1,6	96	1804	26,65	0,005	1,8	97	2151	28,02	0,006	2,5	95	2138	27,96	0,055	1,5	97
álcool benzílico	1858	31,22	0,004	0,1	97	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
álcool fenetílico	1891	32,43	0,003	0,2	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
fenol	1983	35,40	0,003	0,9	94	1904	29,48	0,004	1,3	76	2407	33,81	0,004	0,2	76	2382	33,47	0,250	0,1	76
4-etil-2-metoxi-fenol	2008	36,21	0,006	2,0	91	2032	32,91	0,008	2,6	90	2358	32,74	0,006	1,7	91	2351	32,81	0,016	1,6	91
4-etil-fenol	2153	40,77	0,008	0,1	93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
acetofenona	-	-	-	-	-	2205	37,31	0,006	0,1	87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-metoxi-4-vinil-fenol	2168	41,23	0,004	4,3	91	2220	37,66	0,007	2,9	91	2633	38,37	0,137	0,7	93	2631	38,57	0,009	0,6	64
2,5-diidroxiacetofenona	2189	41,85	0,002	0,5	86	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
vanilina	2520	51,28	0,032	0,2	95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
catecol	2659	54,84	0,004	0,3	96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cetonas																				
1-hidroxi-2-propanona	1286	10,21	0,005	0,7	59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-acetoxi-2-propanona	1454	16,42	0,006	1,8	72	1540	18,56	0,010	1,9	64	1685	16,38	0,002	1,7	53	1695	16,85	0,027	1,3	64
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	1812	29,65	0,004	0,4	81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Classe /Substância	DB-Wax					SLB-IL60					SLB-IL76					SLB-IL111				
	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%
2-hidroxi-3-etil-2-ciclopenten-1-ona	1879	31,96	0,005	0,3	93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-hidroxi-3-propil-2-ciclopenten-1-ona	1959	34,60	0,004	0,1	96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Furanos																				
2-metil-3(2H)-diidro-furanona	1252	9,077	0,006	0,1	87	1247	9,18	0,002	0,1	38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
furfural	1444	16,07	0,007	2,9	91	1465	16,11	0,006	3,3	91	1609	14,24	0,010	1,0	91	1616	14,64	0,013	1,2	91
furfuril formato	1480	17,45	0,003	0,2	40	1395	13,81	0,006	0,3	72	1542	12,35	0,006	0,3	83	1548	12,71	0,011	0,3	64
1-(2-furanil)-etanona	1486	17,67	0,004	1,2	91	1556	19,07	0,008	1,1	87	1691	16,55	0,005	2,8	64	1700	16,99	0,029	2,3	58
acetato de 2-furfurila	1523	19,09	0,009	2,8	96	1484	16,71	0,015	3,4	96	1614	14,37	0,002	4,5	94	1621	14,79	0,020	5,0	90
5-metil-furfural	1553	20,23	0,009	2,8	91	1657	22,28	0,003	3,2	91	1802	19,47	0,008	4,9	91	1811	19,94	0,031	3,3	91
2,2'-bifurano	1573	21,00	0,006	0,1	76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
propanoato de 2-furfurila	1585	21,45	0,001	0,2	93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,2'-metilenobis-furano	1591	21,69	0,007	0,3	96	-	-	-	-	-	1654	15,51	0,007	0,4	95	1661	15,90	0,053	0,3	96
butirolactona	1600	22,02	0,013	1,7	80	1854	28,06	0,011	1,4	87	2069	26,09	0,006	1,7	87	2083	26,66	0,019	1,4	91
álcool furfúrico	1649	23,85	0,011	8,7	97	1516	17,78	0,036	12,2	97	1830	20,17	0,002	13,1	97	1813	20,00	0,087	13,3	97
pentanoato de 2-furfurila	1683	25,10	0,001	0,2	64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-acetil-5-metil-furano	-	-	-	-	-	1751	25,11	0,007	0,2	87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-fenil-furano	1826	30,16	0,002	0,3	94	1873	28,60	0,005	0,3	94	-	-	-	-	-	2076	26,48	0,011	0,1	70
3,4-dimetil-2,5-furanodiona	-	-	-	-	-	1984	31,65	0,006	0,1	91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-(2-furanil)-3-buten-2-ona	1882	32,05	0,005	0,2	96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,2'-[oxibis(metileno)]bis-furano	1964	34,77	0,004	1,0	93	-	-	-	-	-	2255	30,44	0,003	0,8	87	2264	30,86	0,004	0,6	91
2,3-diidro-benzofurano	2362	46,90	0,003	0,1	83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Classe /Substância	DB-Wax					SLB-IL60					SLB-IL76					SLB-IL111				
	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%
Indóis																				
indol	2395	47,85	0,006	0,2	97	2668	47,53	0,005	0,2	95	3089	46,91	0,004	0,2	97	3080	46,92	0,068	0,2	95
3-metil-indol	2443	49,17	0,006	0,0	91	2728	48,71	0,002	0,1	90	3117	47,48	0,007	0,0	60	-	-	-	-	-
Pirazinas																				
pirazina	1204	7,50	0,003	1,0	72	1152	6,61	0,006	0,7	90	1270	5,63	0,004	0,7	90	1274	5,87	0,026	0,7	90
metil-pirazina	1257	9,25	0,009	3,9	91	1219	8,33	0,006	4,5	91	1333	6,93	0,007	5,6	83	1336	7,21	0,014	6,0	90
2,5-dimetil-pirazina	1316	11,25	0,004	1,4	91	1276	10,03	0,053	2,3	91	1387	8,18	0,006	2,1	78	1391	8,48	0,006	3,2	78
2,6-dimetil-pirazina	1322	11,46	0,006	1,3	91	1272	9,92	0,017	1,1	91	1382	8,08	0,003	0,7	86	1386	8,38	0,003	0,8	87
2-etil-pirazina	1325	11,59	0,004	1,3	90	1294	10,56	0,009	0,8	94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3-dimetil-pirazina	1338	12,07	0,005	0,4	86	1299	10,71	0,016	0,5	59	-	-	-	-	-	1420	9,23	0,002	0,7	59
2-etil-6-metil-pirazina	1378	13,55	0,004	0,8	93	1342	12,08	0,012	1,4	83	1442	9,60	0,004	0,9	83	1503	9,94	0,022	0,6	90
2-etil-5-metil-pirazina	1384	13,78	0,003	0,7	97	1347	12,24	0,013	0,8	95	1442	9,77	0,287	1,8	83	1454	10,13	0,018	1,7	87
2-etil-3-metil-pirazina	1397	14,24	0,006	0,2	96	1354	12,46	0,009	0,7	93	1461	10,12	0,006	1,4	91	1466	10,45	0,026	0,6	90
2,3,5-trimetil-pirazina	1399	14,31	0,005	0,6	90	1340	12,01	0,001	0,3	74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-(n-propil)pirazina	1409	14,69	0,009	0,1	95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
etenil-pirazina	1422	15,22	0,004	0,2	91	1367	12,89	0,001	0,2	81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-dietil-pirazina	1427	15,40	0,005	0,1	87	1408	14,23	0,012	0,4	93	-	-	-	-	-	1510	11,64	0,021	0,3	68
3-etil-2,5-dimetilpirazina	1440	15,91	0,006	1,5	95	1387	13,55	0,010	1,5	90	1484	10,72	0,004	0,8	94	1488	11,05	0,011	1,2	94
2,3-dietil-5-metil-pirazina	-	-	-	-	-	1425	14,79	0,016	0,1	92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-etenil-6-metil-pirazina	1476	17,26	0,004	0,2	91	1437	15,17	0,011	0,7	90	1554	12,69	0,006	0,9	86	1558	13,01	0,009	0,6	64
2-etenil-5-metil-pirazina	1482	17,51	0,000	0,2	86	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,5-dietil-2-metil-pirazina	1509	18,55	0,010	0,1	87	1451	15,62	0,017	0,3	64	1537	12,20	0,003	0,2	76	1543	12,58	0,022	0,2	81
2-isopropenil-pirazina	1579	21,22	0,004	0,8	90	1564	19,33	0,008	0,6	93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-acetil-pirazina	1604	22,19	0,008	0,8	93	1572	19,60	0,002	1,0	89	1708	17,03	0,004	0,5	93	1720	17,52	0,038	0,4	93

Classe /Substância	DB-Wax					SLB-IL60					SLB-IL76					SLB-IL111				
	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%
5H-5-metil-6,7-diidrociclopentapirazina	-	-	-	-	-	1587	20,09	0,006	0,2	94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-metil-6-(1-propenil)-pirazina	1638	23,45	0,002	0,2	94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-metil-5-(1-propenil)-pirazina	1641	23,57	0,008	0,2	93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-(6-metil-2-pirazinil)-1-etanona	1672	24,70	0,01	1,6	91	1687	23,23	0,014	0,5	91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-(3,5-dimetilpirazinil)-etanona	1766	28,05	0,003	0,2	64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Piridinas																				
piridina	1180	6,856	0,004	4,6	91	1180	7,29	0,006	6,0	91	1298	6,14	0,007	7,8	91	1302	6,41	0,014	8,0	91
3-etil-piridina	1375	13,44	0,009	0,2	97	1446	15,46	0,033	0,3	93	1547	12,48	0,004	0,3	91	-	-	-	-	-
2-metil-3-piridinol	2281	44,59	0,008	0,1	91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6-metil-3-piridinol	2376	47,30	0,008	0,1	94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-piridinol	2388	47,65	0,006	0,4	91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>n</i> -acetil-4(H)-piridina	1696	25,58	0,002	0,5	83	1896	29,26	0,005	1,0	72	2138	27,72	0,001	0,7	86	-	-	-	-	-
Pirróis																				
1-metil-pirrol	1130	5,567	0,005	0,1	91	1139	6,29	0,007	0,1	87	1249	5,25	0,014	0,2	87	1251	5,45	0,010	0,2	87
pirrol	1495	18,02	0,003	0,2	72	-	-	-	-	-	1602	14,05	0,008	0,1	58	1599	14,16	0,020	1,4	53
1-metil-1H-pirrol-2-carboxaldeído	1596	21,87	0,008	0,7	93	1651	22,09	0,004	0,7	94	2468	35,15	0,003	0,4	91	2467	35,33	0,054	0,4	87
1-(1-metil-1H-pirrol-2-il)-etanona	1634	23,29	0,006	0,3	97	1704	23,74	0,007	0,7	94	1857	20,86	0,003	1,1	80	1866	21,32	0,039	0,9	64
1-(2-furanilmetil)-1H-pirrol	1805	29,43	0,003	0,9	90	1831	27,43	0,005	0,9	90	2040	25,39	0,002	0,9	90	2047	25,79	0,004	0,8	90
1-(1H-pirrol-2-il)-etanona	1949	34,27	0,003	1,4	94	1932	30,23	0,007	1,7	94	2244	30,18	0,002	2,0	91	2243	30,38	0,016	2,0	91

Classe /Substância	DB-Wax					SLB-IL60					SLB-IL76					SLB-IL111				
	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%
pirrol[1,2-a]pirazina	1970	34,99	0,004	0,3	91	2095	34,56	0,001	0,4	55	2348	32,51	0,005	0,3	64	-	-	-	-	-
4-metil-pirrol[1,2-a]pirazina	1977	35,19	0,004	0,2	90	2088	34,36	0,007	0,2	91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1H-pirrol-2-carboxaldeido	1995	35,80	0,006	0,9	91	1949	30,70	0,003	0,4	91	2301	31,48	0,017	0,6	91	2296	31,60	0,083	0,9	91
Sulfurados																				
2-[(metiltio)metil]-furano	1468	16,99	0,004	0,2	94	1399	13,93	0,013	0,2	93	1527	11,92	0,003	0,1	87	1531	12,24	0,012	0,1	87
1-(3-tienil)-etanona	1742	27,22	0,003	0,1	87	1869	28,50	0,003	0,4	30	2002	24,47	0,009	0,1	46	2011	24,93	0,019	0,2	55
2-tiofenometanol	1922	33,39	0,001	0,2	93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Outros																				
tetradecano	1401	14,39	0,005	0,5	95	1403	14,04	0,006	0,8	98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pentadecano	1501	18,25	0,005	1,3	96	1498	17,19	0,427	0,1	97	1490	10,89	0,005	3,4	97	-	-	-	-	-
benzaldeído	-	-	-	-	-	1532	18,29	0,004	0,4	96	1662	15,75	0,002	0,3	93	1670	16,17	0,017	0,2	96
hexadecano	1600	22,04	0,013	1,4	98	1602	20,57	0,012	1,4	97	1587	13,63	0,001	1,7	97	-	-	-	-	-
heptadecano	1701	25,77	0,004	0,4	92	1701	23,66	0,007	0,6	98	-	-	-	-	-	1688	16,66	0,031	0,1	98
5,6,7,8-Tetraidroquinoxalina	1718	26,37	0,012	0,1	95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-benzisoxazol	1739	27,10	0,009	0,2	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
salicilato de metila	1746	27,37	0,011	0,6	95	1763	25,48	0,001	0,3	93	1913	22,26	0,017	0,3	64	1922	22,73	0,064	0,1	45
naftaleno	-	-	-	-	-	1809	26,79	0,013	0,1	43	1972	23,73	0,084	0,2	60	1977	24,10	0,043	0,2	60
nicotinato de metila	1755	27,68	0,004	0,5	97	1817	27,03	0,002	0,7	96	1985	24,06	0,008	0,6	95	1997	24,59	0,004	0,5	95
maltol	1943	34,10	0,003	1,4	97	2053	33,45	0,117	0,1	49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-etenil-1,2-dimetoxi-benzeno	2016	36,48	0,005	0,2	94	2197	37,11	0,002	0,1	94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-metil-2(1H)-quinolinona	2057	37,78	0,005	0,2	87	2157	36,11	0,004	0,3	76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
álcool nicotínico	2080	38,50	0,121	0,1	86	1651	22,09	0,004	0,7	87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
cafeína	3086	65,37	0,006	0,7	95	-	63,89	0,004	0,6	97	-	61,08	0,011	1,0	97	-	61,71	0,020	0,4	97

Tabela 10. Compostos identificados na fração volátil do café torrado extraída por DHS.

Classe /Substância	DB-Wax					SLB-IL60					SLB-IL76					SLB-IL111				
	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%
Ácidos carboxílicos																				
ácido acético	1438	15,82	0,013	0,9	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ácido propanóico	1526	19,21	0,009	1,4	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ácido 3-metil-butanóico	1660	24,26	0,004	1,2	72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Álcoois e Fenóis																				
2,3-butanodiol	1538	19,65	0,006	0,0	53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-metoxi-fenol	1838	30,54	0,006	1,2	96	-	-	-	-	-	2153	28,08	0,003	2,3	90	2140	28,01	0,004	0,7	97
álcool benzílico	1858	31,25	0,009	0,0	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
álcool fenetílico	1894	32,45	0,005	0,2	86	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
fenol	1984	35,43	0,004	0,5	95	1899	29,33	0,007	0,5	93	2310	31,68	0,006	0,6	49	2308	31,86	0,005	0,2	53
4-etil-2-metoxi-fenol	2008	36,23	0,007	1,2	91	2030	32,85	0,005	2,2	91	2360	32,76	0,006	1,9	91	2349	32,76	0,005	1,1	94
4-etil-fenol	2154	40,79	0,004	0,1	87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-metoxi-4-vinil-fenol	2169	41,24	0,005	1,8	91	2216	37,57	0,006	2,7	91	2634	38,39	0,011	0,2	81	2643	38,80	0,049	0,0	60
2,5-diidroxiaacetofenona	2189	41,86	0,005	0,1	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cetonas																				
1-hidroxi-2-propanona	1288	10,25	0,015	0,3	59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-hidroxi-4-metil-2-pentanona	1356	12,74	0,010	2,5	59	1497	17,14	0,010	1,0	50	1601	14,02	0,001	2,8	64	1606	14,36	0,003	2,6	64
1-acetoxi-2-propanona	1454	16,43	0,007	0,8	72	-	-	-	-	-	1690	16,53	0,004	0,6	58	1700	17,01	0,003	0,9	27
1-acetoxi-2-butanona	-	-	-	-	-	1646	21,93	0,015	0,7	49	1791	19,18	0,003	1,1	43	1798	19,61	0,003	0,5	58
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	1812	29,67	0,005	0,4	81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Classe /Substância	DB-Wax					SLB-IL60					SLB-IL76					SLB-IL111				
	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%
2-hidroxi-3-etil-2-ciclopenten-1-ona	1880	31,97	0,002	0,4	97	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-hidroxi-3-propil-2-ciclopenten-1-ona	1959	34,62	0,004	0,1	95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Furanos																				
2-pentil-furano	1219	7,99	0,035	0,1	76	1194	7,63	0,007	0,2	55	1259	5,43	0,012	0,1	87	1257	5,56	0,009	0,2	72
furfural	1444	16,05	0,010	0,2	83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
furfuril-formato	1481	17,47	0,001	0,1	59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-(2-furanil)-etanona	1486	17,68	0,009	0,3	87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
acetato de 2-furfurila	1524	19,11	0,003	4,8	97	1486	16,80	0,006	6,3	96	1616	14,44	0,004	11,4	97	1621	14,79	0,002	6,3	98
5-metil-furfural	1553	20,22	0,005	0,6	94	1666	22,55	0,005	1,6	50	1805	19,53	0,001	1,7	87	1810	19,92	0,002	1,0	76
propanoato de 2-furfurila	1585	21,45	0,005	0,4	94	1574	19,65	0,003	1,3	96	1699	16,79	0,004	1,3	90	1705	17,13	0,003	1,0	64
2,2'metilenobis-furano	1591	21,70	0,007	0,7	96	1511	17,60	0,003	1,1	98	1656	15,56	0,003	1,4	96	1658	15,83	0,003	0,5	97
butirolactona	1599	22,00	0,009	0,7	87	1867	28,44	0,009	0,9	43	2072	26,15	0,006	0,9	64	2083	26,67	0,003	0,7	80
álcool furfurílico	1648	23,81	0,004	2,3	97	1518	17,83	0,019	3,4	97	1832	20,21	0,005	4,0	97	1817	20,08	0,002	1,8	96
pentanoato de 2-furfurila	1683	25,11	0,008	0,2	76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-fenil-furano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2074	26,44	0,003	0,2	64
4-(2-furanil)-3-buten-2-ona	1882	32,06	0,008	0,0	94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,2'-[oxibis(metileno)]bis-furano	1964	34,79	0,005	0,5	94	-	-	-	-	-	2257	30,49	0,004	1,2	94	2262	30,82	0,001	0,6	91
Indóis																				
indol	2396	47,88	0,008	0,1	93	2659	47,35	0,010	0,2	70	3086	46,84	0,005	0,4	95	3079	46,90	0,005	0,1	95
3-metil-indol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3114	47,43	0,006	0,3	97	-	-	-	-	-

Classe /Substância	DB-Wax					SLB-IL60					SLB-IL76					SLB-IL111					
	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	
Pirazinas																					
metil-pirazina	1258	9,28	0,018	1,4	91	1222	8,43	0,015	0,4	81	-	-	-	-	-	1340	7,30	0,004	1,6	91	
2,5-dimetil-pirazina	1317	11,28	0,013	1,2	91	1279	10,11	0,012	1,0	87	1391	8,27	0,013	1,7	83	1394	8,57	0,002	2,2	90	
2,6-dimetil-pirazina	1323	11,49	0,011	1,3	87	1275	10,01	0,012	0,7	90	1389	8,23	0,013	0,2	87	1389	8,46	0,003	0,9	91	
2-etil-pirazina	1326	11,61	0,013	1,5	94	1296	10,61	0,010	0,5	93	1406	8,66	0,027	0,9	87	1408	8,91	0,002	1,8	94	
2,3-dimetil-pirazina	1339	12,10	0,012	1,0	91	1300	10,74	0,009	0,6	81	1420	9,02	0,008	0,5	64	1422	9,30	0,000	1,5	90	
2-etil-6-metil-pirazina	1373	13,57	0,010	1,5	91	1344	12,16	0,006	2,0	91	1444	9,66	0,004	3,0	91	1448	9,97	0,003	1,3	94	
2-etil-5-metil-pirazina	1378	13,79	0,009	0,9	97	1348	12,28	0,009	1,5	95	-	-	-	-	-	1454	10,15	0,002	2,7	72	
2-etil-3-metil-pirazina	1397	14,25	0,010	0,9	96	1354	12,47	0,007	1,1	94	1464	10,19	0,025	2,0	91	1467	10,47	0,002	1,6	96	
2,3,5-trimetil-pirazina	1399	14,33	0,010	1,5	91	1341	12,06	0,001	1,2	91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2-(n-propil)pirazina	1397	14,70	0,007	0,1	95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2,6-dietil-pirazina	1427	15,41	0,006	0,3	97	1410	14,30	0,006	0,5	94	1502	11,19	0,022	1,0	90	1506	11,53	0,004	0,5	90	
3-etil-2,5-dimetilpirazina	1440	15,91	0,006	2,5	95	1386	13,52	0,055	2,8	96	1486	10,78	0,023	5,3	95	1489	11,08	0,001	2,6	96	
2,3-dietil-pirazina	1447	16,15	0,006	0,1	95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2,3-dimetil-5-etil-pirazina	1456	16,50	0,008	0,7	86	1408	14,21	0,006	0,6	87	1508	11,37	0,002	0,8	87	1512	11,70	0,004	0,4	87	
2-etil-3,5-dimetilpirazina	1456	16,53	0,049	0,6	91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2,5-dietil-pirazina	-	-	-	-	-	1415	14,47	0,006	0,4	95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2,3-dietil-5-metil-pirazina	-	-	-	-	-	1424	14,76	0,038	0,8	91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2,3,5,6-tetrametil-pirazina	1470	17,06	0,008	0,2	91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2-etenil-6-metil-pirazina	1476	17,26	0,009	0,1	90	1436	15,15	0,054	0,5	62	1556	12,74	0,028	0,4	64	1559	13,03	0,004	0,4	47	
2-etenil-5-metil-pirazina	1482	17,52	0,009	0,2	64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3,5-dietil-2-metil-pirazina	1489	17,78	0,003	0,7	86	1451	15,64	0,006	0,8	90	1540	12,27	0,013	1,1	81	1544	12,60	0,002	0,6	89	
2,3,5-trimetil-6-etil-pirazina	1509	18,57	0,011	0,2	94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2-isopropenil-pirazina	1579	21,22	0,007	0,3	87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2-acetil-pirazina	1605	22,20	0,006	0,7	93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1723	17,60	0,001	0,2	76	
2-metil-6-(1-propenil)-pirazina	1642	23,58	0,006	0,1	91	1479	16,55	0,003	0,3	30	1591	13,73	0,010	0,2	50	1768	18,82	0,001	0,1	53	

Classe /Substância	DB-Wax					SLB-IL60					SLB-IL76					SLB-IL111				
	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%
2-metil-5-(1-propenil)-pirazina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1758	18,31	0,012	0,5	60	1762	18,66	0,004	0,6	92
1-(6-metil-2-pirazinil)-1- etanona	1671	24,68	0,010	1,0	81	1680	23,00	0,032	1,2	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Piridinas																				
piridina	1184	6,95	0,022	0,4	91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1311	6,61	0,008	0,2	91
3-etil-piridina	1376	13,47	0,015	0,2	97	-	-	-	-	-	1551	12,58	0,016	0,5	95	1559	13,03	0,004	0,4	42
<i>n</i> -acetil-4(H)-piridina	1696	25,59	0,006	1,0	86	1895	29,22	0,008	1,1	86	2141	27,80	0,001	1,8	86	2147	28,17	0,001	1,0	87
Pirróis																				
1-metil-pirrol	1126	5,45	0,025	0,3	91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1250	5,45	0,060	0,6	91
pirrol	1495	18,02	0,006	0,0	41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-metil-1H-pirrol-2- carboxaldeído	1596	21,87	0,007	0,5	93	1655	22,23	0,004	0,6	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-(1-metil-1H-pirrol-2-il)- etanona	1634	23,30	0,006	0,4	97	1710	23,91	0,004	0,7	90	1858	20,88	0,006	1,8	90	1865	21,29	0,002	0,7	90
1-(2-furanilmetil)-1H-pirrol	1806	29,45	0,004	0,8	91	1826	27,28	0,006	1,6	87	2059	25,84	0,006	0,9	91	2045	25,74	0,001	1,0	91
1-(1H-pirrol-2-il)-etanona	1949	34,28	0,004	0,6	94	1942	30,50	0,003	1,1	91	2242	30,14	0,008	1,9	91	2240	30,32	0,001	1,1	91
pirrol[1,2-a]pirazina	1971	35,02	0,013	0,1	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-metil-pirrol[1,2-a]pirazina	1977	35,21	0,004	0,1	53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1H-pirrol-2-carboxaldeído	1996	35,82	0,005	0,2	90	1965	31,13	0,006	0,6	58	-	-	-	-	-	2303	31,75	0,006	0,1	72
Sulfurados																				
2-[(metiltio)metil]-furano	1468	16,97	0,007	0,3	93	1397	13,87	0,011	1,2	55	1530	11,99	0,008	0,5	94	1530	12,20	0,004	0,3	94
1-(3-tienil)-etanona	1742	27,23	0,014	0,1	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-tiofenometanol	1922	33,41	0,005	0,1	83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Classe /Substância	DB-Wax					SLB-IL60					SLB-IL76					SLB-IL111					
	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	IRL	t _R	s	A%	S%	
Outros																					
limoneno	1180	6,86	0,010	0,1	99	1137	6,26	0,012	0,2	89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
benzaldeído	1503	18,32	0,148	17,5	97	1530	18,23	0,003	3,1	97	-	-	-	-	-	1671	16,17	0,003	23,6	97	
4-metoxi-benzenamina	1634	23,30	0,006	0,4	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
naftaleno	1705	25,92	0,005	2,5	95	1802	26,60	0,006	4,1	93	1974	23,77	0,003	3,7	95	1977	24,09	0,000	2,2	95	
1,2-benzisoxazol	1739	27,12	0,009	0,1	46	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
salicilato de metila	1746	27,37	0,009	0,4	95	1759	25,35	0,008	0,3	60	1916	22,34	0,019	0,3	49	-	-	-	-	-	-
nicotinato de metila	1756	27,69	0,009	0,2	97	-	-	-	-	-	1988	24,13	0,003	0,5	94	1998	24,60	0,013	0,3	95	
maltol	1944	34,11	0,004	0,6	95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-etenil-1,2-dimetoxi-benzeno	2017	36,49	0,006	0,1	55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-metil-2(1H)-quinolinona	2058	37,81	0,006	0,1	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
hexadecanoato de butila	2437	49,00	0,006	0,9	91	2616	46,49	0,002	1,2	91	-	-	-	-	-	2660	39,10	0,001	1,2	90	
cafeína	-	-	-	-	-	-	64,40	0,006	0,2	96	-	61,14	0,001	1,9	97	-	61,68	0,005	0,2	95	

IRL – índices de retenção linear médios.

t_R – tempos de retenção médios (min).

s – desvio-padrão médio dos tempos de retenção (min).

A% - média das áreas percentuais relativas à soma das áreas totais integradas no cromatograma.

S% - similaridade do espectro de massas experimental com o de referência, segundo a biblioteca do NIST 14. Maior valor observado na triplicata.

Não foram encontrados trabalhos que apontam a presença dos compostos: 2-metil-6-(1-propenil)-pirazina e 1,2-benzisoxazol no café, os quais também foram identificados tentativamente na amostra estudada em ambos os métodos de extração empregados. O primeiro composto foi separado por todas as colunas nas análises DHS e apenas na DB-Wax nas análises SPME, enquanto o segundo foi separado apenas com a DB-Wax em ambos os casos. As maiores similaridades espectrais para esses compostos foram verificadas nas separações com a coluna DB-Wax. Em pesquisa na base de dados (SciFinder – novembro, 2016), usando apenas o nome dos compostos como palavras-chave, é possível observar que a 2-metil-6-(1-propenil)-pirazina já foi observada em outras matrizes naturais e alimentícias como pistache, gergelim e amendoim. Já o 1,2-benzisoxazol, está mais relacionado a trabalhos de síntese, entre outros assuntos, sendo seus derivados bastante estudados por apresentarem potencial atividade farmacológica.

Cruzando os compostos identificados com as classificações de odor da literatura (tabela - Apêndice A), é possível perceber que o aroma da amostra de café estudada possui vários componentes com odor característico de nozes, torra e café, principalmente no grupo das pirazinas e furanos. Além desses, outros importantes grupos como os caramelados, frutais e odor de pão também são relacionados a alguns compostos identificados na classe dos furanos e cetonas.

O fato dos tempos de retenção serem, na maioria das vezes, menores nas colunas de IL pode ser útil em análises de rotina, melhorando a produtividade e diminuindo os custos envolvidos ao uso do equipamento. Análises bi e multidimensionais também podem ser uma boa alternativa de aplicação dessas colunas, uma vez que estas geralmente requerem separações mais rápidas que as usuais e, no caso do café, a melhor configuração observada por Ryan *et. al.* (2004) foi a que utilizou uma coluna polar na primeira dimensão.

Uma outra característica importante, que pode ser observada através dos cromatogramas (Fig.16 e 17), é o baixo sangramento das colunas de líquido iônico em relação a de polietilenoglicol, como também exposto na revisão de Ragonese *et. al* (2012). Ao final das corridas (~240°C), as colunas de IL apresentam uma linha de base bem mais baixa, especialmente a SLB-IL76 e SLB-IL111, que possuem limites de temperatura (270°C) bem próximos da DB-Wax (260°C). Essa alta estabilidade térmica e a maior faixa de temperatura de operação das colunas de líquido iônico são características que as colocam em posição superior em relação às colunas de polietilenoglicol.

Ambas as técnicas de extração/injeção mostraram uma boa precisão ($CV\% < 1$) e exatidão (Erro relativo% < 1) nos tempos e índices de retenção do padrão interno. No entanto, uma menor variação nas áreas cromatográficas totais (Gráf. 6) e nos tempos de retenção do padrão interno (Tab. 11) foi observada para as injeções em modo automático dos extratos DHS.

Tabela 11. Variação do padrão interno (imidazol) nas injeções dos extratos em cada coluna.

Método	Parâmetro	DB-Wax	SLB-IL60	SLB-IL76	SLB-IL111
SPME	t_R (min)	42,174	41,823	41,694	42,138
	IRL	2199	2398	2813	2826
	t_R (CV%)	0,062	0,149	0,035	0,185
DHS	t_R (min)	42,210	41,760	41,678	42,192
	IRL	2200	2395	2812	2829
	t_R (CV%)	0,037	0,006	0,019	0,037
Padrão	t_R (min)	42,340	42,154	41,831	42,247
	IRL	2205	2413	2821	2832
Erro relativo (%)	t_R SPME	0,392	0,785	0,328	0,258
	IRL SPME	0,254	0,617	0,270	0,216
	t_R DHS	0,307	0,935	0,366	0,130
	IRL DHS	0,202	0,734	0,301	0,109

Quanto aos IRL calculados para os analitos em cada coluna (Tab. 09 e 10), verificou-se uma boa repetitividade ($CV\% \leq 1$) e correspondência aos valores da literatura para a coluna DB-Wax e em relação aos valores obtidos para os padrões analisados, quando estes foram identificados nas amostras.

3. CONCLUSÃO

As colunas com fase estacionária de líquido iônico avaliadas apresentam um caráter ácido/base moderado e uma forte interação com compostos capazes de realizar ligações de hidrogênio, especialmente os hidroxilados. Estas características estão mais relacionadas, respectivamente, à estrutura dos íons e ao preparo da coluna capilar. Desta forma, foram verificadas fortes adsorções de picos para o 2,3-butanodiol (D) e para os indicadores ácido/base mais sensíveis dicitlo-hexilamina (am) e ácido 2-etil-hexanóico (S) no teste de Grob.

Na análise de padrões foram observadas fortes interações das colunas de IL com ácidos e furanonas, além da vanilina para as colunas IL76 e 110. Apesar disso, mudanças na ordem de eluição permitiram que as colunas de IL separassem melhor alguns componentes, em especial os pares de pirazinas 2,6-dimetil-pirazina / 2-etil-pirazina e 2-etil-3-metil-pirazina / 2,3,5-trimetil-pirazina que co-eluem na DB-Wax.

Todas as colunas avaliadas apresentaram boa repetitividade ($CV\% \leq 2$) em tempos e índices de retenção para a maioria dos compostos, tanto nas análises de padrões, quanto nas análises da amostra.

As colunas DB-Wax e SLB-IL60 se destacaram das demais por apresentarem uma melhor eficiência no teste de Grob, melhor resolução para os padrões avaliados e por separarem um maior número de compostos da amostra.

As colunas de IL, em especial a coluna SLB-IL60, mostraram-se capazes de separar compostos como 3,4-dimetil-2,5-furanodiona e a 2,5-dietil-pirazina que não foram verificados nas separações com a DB-Wax no presente trabalho e são pouco recorrentes na literatura. Entre as colunas de líquido iônico avaliadas, a SLB-IL60 é a mais recomendada para a análise dos compostos voláteis do café, já que apresentou a melhor resolução em comparação com a SLB-IL76 e SLB-IL111. As colunas de IL avaliadas representam uma boa opção no estudo de analitos-alvo. Sobretudo, quando se tratam de substâncias com caráter básico, para as quais estas colunas indicam ter uma maior seletividade.

Outro fator de destaque nas colunas de IL foi o menor sangramento dessas fases estacionárias na temperatura final do método (240°C), a qual se aproxima bastante do limite máximo das colunas IL-76 e 111 (270°C).

No entanto, a coluna DB-Wax separou um maior número de analitos, incluindo os ácidos e furanonas, que foram fortemente adsorvidos pelas colunas de IL na análise com

padrões. Desse modo, caso o objetivo da análise seja uma avaliação de perfil da composição da fração volátil, a coluna DB-Wax ainda se mostra mais vantajosa em termos de resolução e inércia.

Quanto aos métodos de extração, a SPME mostrou uma maior capacidade extrativa, nas condições testadas, o que possibilitou a identificação de um maior número de analitos, no geral. Porém, a partir das extrações DHS, alguns compostos não observados na SPME, no presente trabalho, puderam ser identificados. Ambas as formas de extração/injeção apresentaram uma boa repetitividade e precisão, porém a injeção automática dos extratos DHS gerou resultados com menor variação.

Os compostos 2-metil-6-(1-propenil)-pirazina e 1,2-benzisoxazol, identificados tentativamente na amostra estudada nas análises de ambos os métodos de extração empregados, não foram encontrados na literatura.

Ajustes no sistema e no método de extração, como o uso de um outro tipo de sorvente, maior quantidade de amostra e menor tempo de extração, podem melhorar os resultados das extrações DHS, enquanto um sistema de amostragem e injeção automática pode diminuir a variação nos resultados das análises SPME.

Sob um aspecto geral, as colunas de IL apresentam características interessantes como a seletividade ajustável e o baixo sangramento (alta estabilidade térmica), fatores que favorecem as separações nessas colunas. Porém, elas ainda se encontram em fase de aperfeiçoamento, contando com alguns problemas de inércia, como já observado neste e em outros trabalhos na literatura. Não obstante, observa-se um empenho por parte do fabricante em resolver esses os problemas, inclusive com o lançamento de uma nova versão melhorada das mesmas no ano de 2016.

A grande capacidade de resolução e eficiência da cromatografia gasosa a coloca em posição de destaque frente às demais técnicas instrumentais na tentativa de elucidação da fração volátil do café. Contudo, esse continua sendo um grande desafio em vista da alta complexidade da amostra, o que favorece o grande número de co-eluições observadas tanto em análises mono, quanto em multidimensionais.

Com o aprimoramento das colunas de líquido iônico estudadas e o ajuste nos métodos de extração e análise empregados no presente trabalho, acredita-se que podem ser obtidos resultados com qualidade igual ou superior aos verificados para a coluna DB-Wax na separação dos compostos voláteis de café, principalmente para a coluna SLB-IL60. O emprego de análises multidimensionais e o lançamento futuro de novas fases estacionárias, com diferentes cátion e ânions, também é promissor nesse sentido.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIC: Página na *internet* da Associação Brasileira da Indústria de Café > Estatísticas, <<http://www.abic.com.br/>>. Acessada em fevereiro de 2016.

AGRESTI, P.D.C.M.; FRANCA, A.S.; OLIVEIRA, L.S.; AUGUSTI, R. Discrimination between defective and non-defective Brazilian coffee beans by their volatile profile. **Food Chemistry**. 106, 2008, 787-796.

AKIYAMA, M.; MURAKAMI, K.; OHTANI, N.; IWATSUKI, K.; SOTOYAMA, K.; WADA, A.; TOKUNO, K.; IWABUCHI, H.; TANAKA, K. Analysis of Volatile Compounds Released during the Grinding of Roasted Coffee Beans Using Solid-Phase Microextraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 51(7), 2003, 1961-1969.

ANDERSON, J.L.; ARMSTRONG, D.W. High-Stability Ionic Liquids. A New Class of Stationary Phases for Gas Chromatography. **Analytical Chemistry**. 75 (18), 2003, 4851-4858

ARMSTRONG, D.W.; HE, L.; LIU, Y.S. Examination of Ionic Liquids and Their Interaction with Molecules, When Used as Stationary Phases in Gas Chromatography. **Analytical Chemistry**. 71 (17), 1999, 3873-3876.

ARRUDA, N.P. **Avaliação do efeito do estágio de maturação do fruto do cafeeiro (*Coffea arabica*, L) e do tipo de pré-processamento sobre precursores de voláteis produzidos na torra e suas correlações**. 2009. 162 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em:<<http://www.minerva.ufrj.br>>. Acesso em: setembro de 2014.

ARTHUR, C.L.; PAWLISZYN, J. Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. **Analytical Chemistry**. 62(19), 1990, 2145-2148.

BERTHOD, A.; RUIZ-ÁNGEL, M.J.; CARDA-BROCH, S. Ionic liquids in separation techniques. **Journal of Chromatography A**. 1184, 2008, 6-18.

BICCHI, C.; CORDERO, C.; LIBERTO, E.; RUBIOLO, P.; SGORBINI, B. Automated headspace solid-phase dynamic extraction to analyse the volatile fraction of food matrices. **Journal of Chromatography A**. 1024, 2004, 217-226.

BICCHI, C.; CAGLIERO, C.; RUBIOLO, P. New trends in the analysis of the volatile fraction of matrices of vegetable origin: a short overview. A review. **Flavour and Fragrance Journal**. 26, 2011, 321-325.

BUDRYN, G.; NEBESNY, E.; KULA, J.; MAJDA, T.; KRYSIAK, W. HS-SPME/GC/MS Profiles of Convectively and Microwave Roasted Ivory Coast Robusta Coffee Brews. **Czech J. Food Sci.** 29 (2), 2011, 151–160.

CAGLIERO, C.; 2012; BICCHI, C.; CORDERO, C.; LIBERTO, E.; SGORBINI, B.; RUBIOLO, P. Room temperature ionic liquids: New GC stationary phases with a novel selectivity for flavor and fragrance analyses. **Journal of Chromatography A.** 1268, 2012, 130-138.

CANTERGIANI, E.; BREWARD, H.; KREBS, Y.; FERIA-MORALES, A.; AMADO, R.; YERETZIAN, C. Characterisation of the aroma of green Mexican coffee and identification of mouldy/earthy defect. **European Food Research Technology.** 212, 2001, 648-657.

CAPRIOLI, G.; CORTESE, M.; CRISTALLI, G.; MAGGI, F.; ODELLO, L.; RICCIUTELLI, M.; SAGRATINI, G.; SIROCCHI, V.; TOMASSONI, G.; VITTORI, S. Optimization of espresso machine parameters through the analysis of coffee odorants by HS-SPME–GC/MS. **Food Chemistry.** 135, 2012, 1127-1133.

CARDOSO, J.N.; NETO, F.R.A. Testes de avaliação de colunas capilares para cromatografia com fase gasosa de alta resolução. **Química Nova.** 9(1), 1986, 58-63.

CEVA-ANTUNES, P.M.N.; BIZZO, H.R.; SILVA, A.S.; CARVALHO, C.P.S.; ANTUNES, O.A.C. Analysis of volatile composition of siriguela (*Spondias purpurea* L.) by solid phase microextraction (SPME). **LWT.** 39, 2006, 436-442.

CHEONG, M.W.; TONG, K.H.; ONG, J.J.M.; LIU, S.Q.; CURRAN, P.; YU, B. Volatile composition and antioxidant capacity of Arabica coffee. **Food Research International.** 51, 2013, 388-396.

CHIN, S.T.; EYRES, G.T.; MARRIOTT, P.J. Application of integrated comprehensive/multidimensional gas chromatography with mass spectrometry and olfactometry for aroma analysis in wine and coffee. **Food Chemistry.** 185, 2015, 355-361.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Fundamentos de Cromatografia.** São Paulo: Ed. Unicamp, 2006.

CONSORTI, C.S.; SOUZA, R.F.; DUPONT, J. Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. **Química Nova.** 24(6), 2001, 830-837.

CORDERO, C.; BICCHI, C.; RUBIOLO, P. Group-Type and Fingerprint Analysis of Roasted Food Matrices (Coffee and Hazelnut Samples) by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry.** 56(17), 2008, 7655-7666.

- CZERNY, M.; MAYER, F.; GROSH, W. Sensory Study on the Character Impact Odorants of Roasted Arabica Coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 47(2), 1999, 695-699.
- DIMICK, K.P.; CORSE, J. Gas chromatography: A new method for the separation and identification of volatile materials in foods. **Food Technology**. 10, 1956, 360-364.
- EDWARDS, M.; MOSTAFA, A.; GÓRECKI, T. 2011; Modulation in comprehensive two-dimensional gas chromatography: 20 years of innovation. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. 401(8), 2011, 2335-2349.
- ETTRE, L.S. The Early Development and Rapid Growth of Gas Chromatographic Instrumentation in the United States. **Journal of Chromatographic Science**. 40, 2002, 458-472.
- FARAH, A. Coffee Constituents. In: CHU, Y.F. **Coffee: Emerging Health Effects and Disease Prevention**. Oxford: Wiley-Blackwell, 2012, cap.2, 22-57.
- FREITAS, A.M.C.; PARREIRA, C.; VILAS-BOAS, L. The Use of an Electronic Aroma-sensing Device to Assess Coffee Differentiation-Comparison with SPME Gas Chromatography-Mass Spectrometry Aroma Patterns. **Journal of Food Composition and Analysis**. 14, 2001, 513-522.
- GERMAN, J.B.; YERITZIAN, C.; TOLSTOGUZOV, V.B. Olfaction, where Nutrition, Memory and Immunity Intersect. In: BERGER, R.G. **Flavours and Fragrances - Chemistry, Bioprocessing and Sustainability**. Alemanha: Springer. 2007. cap. 3, p. 25-40.
- GROB Jr., K.; GROB, G.; GROB, K. Comprehensive, standardized quality tests for glass capillary columns. **Journal of Chromatography**. 156, 1978, 1-20.
- GROB, K.; GROB, G.; GROB Jr., K. Testing capillary gas chromatographic columns. **Journal of Chromatography**. 219, 1981, 13-20.
- GROSS, G.M.; REID, V.R.; SYNOVEC, R.E. Recent Advances in Instrumentation for Gas Chromatography. **Current Analytical Chemistry**. 1(2), 2005, 135-147.
- HANTAO, L.W.; TOLEDO, B.R.; AUGUSTO, F. Fases estacionárias de líquidos iônicos em cromatografia gasosa: fundamentos, avanços recentes e perspectivas. **Química Nova**. 39 (1), 2016, 81-93.
- HE, L.B. **Analytical applications of ionic liquids and determination of cell viability using capillary electrophoresis coupled with laser-induced fluorescence detection**. 2002. Dissertation (Doctor of Philosophy, Major: Analytical Chemistry), Iowa State

University, Ames, Iowa. Disponível em: <<http://lib.dr.iastate.edu/rtd/516/>>. Acesso em: janeiro de 2016.

HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. tradução PASQUINI, C.; ROHWEDDER, J.J.R.; RAIMUNDO Jr, I.M.; CADORE, S.; JARDIM, I.C.S.F. Porto Alegre: Bookman, sec. v, cap. 26-27, p. 775-829, 2009.

ICO: Página na *internet* da International Coffee Organization > Statistics > Trade Statistics Tables. Disponível em: <<http://www.ico.org/>>. Acessada em: fevereiro de 2016.

ISHIKAWA, M.; ITO, O.; ISHIZAKI, S.; KUROBAYASHI, Y.; FUJITA, A. Solid-phase aroma concentrate extraction (SPACE™): a new headspace technique for more sensitive analysis of volatiles. **Flavour and Fragrance Journal**. 19, 2004, 183-187.

JENNINGS, W.G.; POOLE, C.F. Milestones in the development of gas chromatography. In: POOLE, C.F. **Gas Chromatography**. USA: Elsevier. cap. 1, p. 1-18. 2012. Disponível em: <<https://books.google.com.br/>>. Acesso em: janeiro de 2016.

KAISER, Roman. Scents from rain forests. **Chimia**. 54(6), 2000, 346-363.

LEE, C.; LEE, Y.; LEE, J.G.; BUGLASS, A.J. Development of a simultaneous multiple solid-phase microextraction-single shot-gas chromatography/mass spectrometry method and application to aroma profile analysis of commercial coffee. **Journal of Chromatography A**. 1295, 2013, 24-41.

LEE C.; LEE, Y.; LEE, J.G.; BUGLASS, A.J. Improving the extraction of headspace volatile compounds: development of a headspace multitemperature solid-phase microextraction-single shot-gas chromatography/mass spectrometry (mTHSSPME-ss-GC/MS) method and application to characterization of ground coffee aroma. **Analytical Methods**. 7, 2015, 3521-3536.

LEE, L.W.; CHEONG, M.W.; CURRAN, P.; YU, B.; LIU, S.Q. Modulation of coffee aroma via the fermentation of green coffee beans with *Rhizopus oligosporus*: II. Effects of different roast levels. **Food Chemistry**. 211, 2016, 925-936.

MARIA, C.A.B.; MOREIRA, R.F.A.; TRUGO, L.C. Componentes voláteis do café torrado. Parte I: compostos heterocíclicos. **Química Nova**. 22(2), 1999, 209-217.

MARTINS, A.L. **História do Café**. 2ª ed. São Paulo: Ed. Contexto, 2012. Disponível em: <<https://books.google.com.br/>>. Acesso em: novembro de 2015.

MCREYNOLDS, W.O. Characterization of some liquid phases. **Journal of Chromatographic Science**. 8 (12), 1970, 685-691.

MESTDAGH, F.; DAVIDEK, T.; CHAUMONTEUIL, M.; FOLMER, B.; BLANK, I. The kinetics of coffee aroma extraction. **Food Research International**. 63, 2014, 271-274.

MICHISHITA, T.; AKIYAMA, M.; HIRANO, Y.; IKEDA, M.; SAGARA, Y.; ARAKI, T. Gas Chromatography/Olfactometry and Electronic Nose Analyses of Retronasal Aroma of Espresso and Correlation with Sensory Evaluation by an Artificial Neural Network. **Journal of Food Science**. 75(9), 2010, 5477-5489.

MONDELLO, L.; CASILLI, A.; TRANCHIDA, P.Q.; DUGO, P.; COSTA, R.; FESTA, S.; DUGO, G. Comprehensive multidimensional GC for the characterization of roasted coffee beans. **Journal of Separation Science**. 27, 2004, 442-450.

MOREIRA, R.F.A.; TRUGO, L.C.; MARIA, C.A.B. Componentes voláteis do café torrado. Parte II: compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Química Nova**. 23(2), 2000, 195-203.

MÜHLEN, C.V. Índices de retenção em cromatografia gasosa bidimensional abrangente. **Scientia Chromatographica**. 1(3), 2009, 21-29.

NETO, F.R.A.; NUNES, D.S.S. **Cromatografia: Princípios Básicos e Técnicas Afins**. Rio de Janeiro: Ed. Interciência. cap. 5-6, p. 69-103. 2003.

NIST: Base de dados do National Institute of Standards and Technology. Disponível em: < <http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Último acesso em: julho de 2016.

NAGASAWA, A.; KAMADA, Y.; KOSAKA, Y.; ARAKIDA, N.; HORI, M. Catechol - an Oviposition Stimulant for Cigarette Beetle in Roasted Coffee Beans. **Journal of Chemical Ecology**. 40, 2014, 452-457.

NOLVACHAI, Y.; KULSING, C.; MARRIOTT, P.J. Thermally Sensitive Behavior Explanation for Unusual Orthogonality Observed in Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Comprising a Single Ionic Liquid Stationary Phase. **Analytical Chemistry**. 87, 2015, 538-544.

NOLVACHAI, Y.; KULSING, C.; MARRIOTT, P.J. In Silico Modeling of Hundred Thousand Experiments for Effective Selection of Ionic Liquid Phase Combinations in Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. **Analytical Chemistry**. 88, 2016, 2125-2131.

OCHIAI, N.; TSUNOKAWA, J.; SASAMOTO, K.; HOFFMANN, A. Multi-volatile method for aroma analysis using sequential dynamic headspace sampling with an application to brewed coffee. **Journal of Chromatography A**. 1371, 2014, 65-73.

OLIVEIRA, A. **Identificação de compostos voláteis presentes em uma essência natural de café obtida por pervaporação**. 2007. 72 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <<http://www.minerva.ufrj.br>>. Acesso em: setembro de 2014.

PAWLISZYN, J.; LIU, S. Sample introduction for capillary gas chromatography with laser desorption and optical fibers. **Analytical Chemistry**. 59 (10), 1987, 1475-1478.

PEREIRA, A.S.; NETO, F.R.A. Estado da arte da cromatografia gasosa de alta resolução e alta temperatura. **Química Nova**. 23(3), 2000, 370-379.

PEREIRA, E.J. **Diferenciação entre cafés Arábica e Robusta por cromatografia em fase gasosa com detectores seletivos e análise multivariada**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <<http://www.minerva.ufrj.br>>. Acesso em: setembro de 2014.

PINTO, C.G.; ANTÓN, A.P.; PAVÓN, J.L.P.; CORDERO, B.M. Coupling of microextraction by packed sorbents with gas chromatography with ionic liquid stationary phases for the determination of haloanisoles in wines. **Journal of Chromatography A**. 1260, 2012, 200-205.

POOLE, C.F.; POOLE, S.K. Column selectivity from the perspective of the solvation parameter model. **Journal of Chromatography A**. 965, 2002, 263-299.

POOLE, C.F.; LENCA, N. Gas chromatography on wall-coated open-tubular columns with ionic liquid stationary phases. **Journal of Chromatography A**. 1357, 2014, 87-109.

RAGONESE, C.; SCIARRONE, D.; TRANCHIDA, P.Q.; DUGO, P.; DUGO, G.; MONDELLO, L. Evaluation of a Medium-Polarity Ionic Liquid Stationary Phase in the Analysis of Flavor and Fragrance Compounds. **Analytical Chemistry**. 83, 2011, 7947-7954.

RAGONESE, C.; SCIARRONE, D.; TRANCHIDA, P.Q.; DUGO, P.; MONDELLO, L. Use of ionic liquids as stationary phases in hyphenated gas chromatography techniques. **Journal of Chromatography A**. 1255, 2012, 130-144.

RENNER, M. Coffee Production Near Record Levels, Sustainable Share Rising. **Worldwatch Institute**. 2014. Disponível em: <<http://www.worldwatch.org/>> Acesso em: junho de 2015.

REYES- CONTRERAS, C.; DOMÍNGUEZ, C.; BAYONA, J.M. Determination of nitrosamines and caffeine metabolites in wastewaters using gas chromatography mass

spectrometry and ionic liquid stationary phases. **Journal of Chromatography A**. 1261, 2012, 164-170.

RHOADES, J.W. Sampling method for analysis of coffee volatiles by GC. Coffee aroma analysis by gas chromatography. **Food Research**. 23, 1958, 254-261.

ROBOZ, J. Combined GC-HRMS for identification and structure elucidation of organic compounds in natural product research. 6th International Colloquium on Chemistry of Coffee, Bogotá, jun. 1973, **In: Proceedings ASIC**. 1974, 81-88.

RODRIGUES, C.; PORTUGAL, F.C.M.; NOGUEIRA, J.M.F. Static headspace analysis using polyurethane phases – Application to roasted coffee volatiles characterization. **Talanta**. 89, 2012, 521-525.

RODRÍGUEZ-SÁNCHEZ, S.; GALINDO-IRANZO, P.; SORIA, A.C.; SANZ, M.L.; QUINTANILLA-LÓPEZ, J.E.; LEBRÓN-AGUILAR, R. Characterization by the solvation parameter model of the retention properties of commercial ionic liquid columns for gas chromatography. **Journal of Chromatography A**. 1326, 2014, 96-102.

RUOSI, M.R.; CORDERO, C.; CAGLIERO, C.; RUBIOLO, P.; BICCHI, C.; SGORBINI, B.; LIBERTO, E. A Further Tool To Monitor the Coffee Roasting Process: Aroma Composition and Chemical Indices. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 60, 2012, 11283-11291.

RYAN, D.; SHELLIE, R.; TRANCHIDA, P.; CASILLI, A.; MONDELLO, L.; MARRIOTT, P. Analysis of roasted coffee bean volatiles by using comprehensive two-dimensional gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**. 1054, 2004, 57-65.

SANZ, C.; MAEZTU, L.; ZAPELENA, M.J.; BELLO, J.; CID, C. Profiles of volatile compounds and sensory analysis of three blends of coffee: influence of different proportions of Arabica and Robusta and influence of roasting coffee with sugar. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. 82, 2002, 840-847.

SASAKI, Y.; SHIBAMOTO, T.; WEI, C.I.; FERNANDO, S. Biological and chemical studies on overheated brewed coffee. **Food Chemical Toxicology**. 25(3),1987,225-228.

SCHENKER, S.; HEINEMANN, C.; HUBER, M.; POMPIZZI, R.; PERREN, R.; ESCHER, F. Impact of Roasting Conditions on the Formation of Aroma Compounds in Coffee Beans. **Journal of Food Science**. 67(1), 2002, 60-66.

SILVA, R.F. **Aromas do Cerrado: Estudo da Composição Química Volátil de Plantas Aromáticas do Cerrado**. 2013. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) –

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <<http://www.minerva.ufrj.br>>. Acesso em: maio de 2016.

SUN, P.; ARMSTRONG, D.W. Ionic liquids in analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**. 661, 2010, 1-16.

SUNAHARUN, W.B.; WILLIAMS, D.J.; SMYTH, H.E. Complexity of coffee flavor: A compositional and sensory perspective. **Food Research International**. 62, 2014, 315-325.

SUPELCO. Supelco Ionic Liquid GC Columns - Introduction to the Technology. Versão de fev. 2014. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/gas-chromatography/columns/ionic-liquid-literature.html>>. Acesso em: fevereiro de 2015.

THOLL, D.; BOLAND, W.; HANSEL, A.; LORETO, F.; RÖSE, U.S.R.; SCHNITZLER, J-P. Practical approaches to plant volatile analysis. **The Plant Journal**. 45, 2006, 540–560.

TOCI, A.T.; FARAH, A. Volatile compounds as potential defective coffee beans' markers. **Food Chemistry**. 108, 2008, 1133–1141.

TOCI, A.T.; FARAH, A. Volatile fingerprint of Brazilian defective coffee seeds: corroboration of potential marker compounds and identification of new low quality indicators. **Food Chemistry**. 153, 2014, 298-314.

TRANCHIDA, P.Q.; PURCARO, G.; CONTE, L.; DUGO, P.; DUGO, G.; MONDELLO, L. Enhanced resolution comprehensive two-dimensional gas chromatography applied to the analysis of roasted coffee volatiles. **Journal of Chromatography A**. 1216, 2009, 7301-7306.

TUREK, C. A lenda do café. Vila do Artesão. Abr. 2008. Disponível em: <<http://www.viladoartesa.com.br/blog/a-lenda-do-cafe-2/>>. Acesso em: abril de 2016.

UEKANE, T.M.; ROCHA-LEÃO, M.H.M.; REZENDE, C.M. Compostos Sulfurados no Aroma do Café: Origem e Degradação. **Revista Virtual de Química**. 5 (5), 2013, 891-911.

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

WEBER, W.; ANDERSSON, J.T. Ionic liquids as stationary phases in gas chromatography—an LSER investigation of six commercial phases and some applications. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. 406(22), 2014, 5347-5358.

WIKIPÉDIA.ORG: Nervo olfatório. Disponível em:
<https://pt.wikipedia.org/wiki/Nervo_olfatório> Acesso em: março de 2016.

ZAMBONIN, C.G.; BALEST, L.; BENEDETTO, G.E.D.; PALMISANO, F. Solid-phase microextraction–gas chromatography mass spectrometry and multivariate analysis for the characterization of roasted coffees. **Talanta**. 66, 2005, 261-265.

ZELLNER, B.A.; BICCHI, C.; DUGO, P.; RUBIOLO, P.; DUGO, G.; MONDELLO, L. Linear retention indices in gas chromatographic analysis: a review. **Flavour and Fragrance Journal**. 23, 2008, 297-314.

ZENG, A.X.; CHIN, S.T.; NOLVACHAI, Y.; KULSING, C.; SIDISKY, L.M.; MARRIOTT, P.J. Characterisation of capillary ionic liquid columns for gas chromatography–mass spectrometry analysis of fatty acid methyl esters. **Analytica Chimica Acta**. 803, 2013, 166-173.

APÊNDICE A – Tabela de componentes da fração volátil do café torrado identificados na literatura

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
Ácidos carboxílicos						
ácido 2-metil-butanóico	ácido 2-metil-butírico	116-53-0	ácido, frutal, queijo	-	1641-1666	[8]
ácido 3-metil-butanóico	ácido isovalérico	503-74-2	queijo, doce, ácido	23,8	1643-1689	[3],[4],[5],[8],[9],[14]
ácido 3-metil-2-butenóico	ácido 3-metil-crotônico	541-47-9	fenólico, verde, laticínios	-	1844 ^[9]	[9]
ácido 3,5-dimetil-benzóico	ácido mesitilênico	499-06-9	-	-	-	[6]
ácido 4-metil-pentanóico	ácido 4-metil-valérico	646-07-1	queijo, azedo	-	1854 ^[9]	[9]
ácido acético	ácido etanoico	64-19-7	ácido, vinagre	118,5	1424-1479	[2],[3],[5],[8],[10],[12],[14]
ácido butanóico	ácido butírico	107-92-6	queijo, amanteigado	-	1598-1646	[5],[8],[9]
ácido ciclohexanóico	ácido ciclohexanocarboxílico	98-89-5	frutal, doce, rum	13,03	-	[14]
ácido fórmico	ácido metanóico	64-18-6	vinagre, frutal, fermentado	-	1470	[8]
ácido heptanóico	ácido enantílico	111-14-8	queijo, suor, cera	-	1923-1957	[8]
ácido hexadecanóico	ácido palmítico	57-10-3	cera, gordura, creme	-	2875-2887	[9]
ácido hexanodióico	ácido adípico	124-04-9	-	-	-	[14]
ácido hexanóico	ácido caprótico	142-62-1	gordura, queijo, suor	-	1810-1854	[8], [14]
ácido octanóico	ácido caprílico	124-07-2	gordura, cera, óleo	-	-	[8]
ácido orto-fenol-propenóico	ácido o-coumárico	583-17-5	-	-	2350 ^[10]	[10]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
ácido pentanóico	ácido valérico	109-52-4	queijo, doce, ácido	-	1712-1736	[8]
ácido propanóico	ácido propiônico	79-09-4	ácido, queijo, vinagre	-	1508-1536	[2],[8],[9]
Álcoois						
1-octanol	álcool caprílico	111-87-5	cera, verde, cítrico	-	1534-1562	[8]
1-octen-3-ol	amil-vinil-carbinol	3391-86-4	terra, cogumelo, verde	-	1442-1463	[11]
1-heptanol	heptan-1-ol	111-70-6	verde, cítrico, frutal	-	1447-1453	[8]
1-hexanol	álcool capróico	111-27-3	herbal, frutal, doce	-	1343-1363	[5],[8],[14]
1-pentanol	álcool N-amílico	71-41-0	fermentado, pão, doce	-	1241-1274	[8],[14]
1,3-ciclohexanodiol	resorcitol	504-01-8	-	-	-	[14]
2-etil-1-hexanol	álcool 2-etil-hexílico	104-76-7	cítrico, floral, doce	-	1475-1515	[2]
2-heptanol	amil-metil-carbinol	543-49-7	cítrico, fresco, herbal	-	1298-1332	[2]
2-metil-1-butanol	butil-carbinol	137-32-6	torrado, frutal, alcoólico	-	1200-1217	[2],[5]
2-metil-1-propanol	isobutanol	78-83-1	doce, vinho, mofo	-	1078-1119	[2],[8]
2-metil-3-buten-2-ol	dimetil vinil carbinol	115-18-4	herbal, terra, óleo	-	1026-1051	[2]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
2-pentanol	metil propil carbinol	6032-29-7	fermentado, alcoólico	-	1107-1116	[2]
2-propenol	álcool alílico	107-18-6	álho, mostarda	-	-	[2]
2,3-butanodiol	dimetiletileno glicol	513-85-9	frutal, creme, manteiga	76,0	1539-1570	[8],[14]
3-metil-butanol	álcool isoamílico	123-51-3	fermentado, alcoólico, frutal	-	1196-1229	[2],[5]
3-metil-2-buten-1-ol	prenol	556-82-1	frutal, doce, verde	-	1277-1322	[2],[5]
3-metil-3-buten-1-ol	isoprenol	763-32-6	frutal, doce	-	1232-1254	[2],[11]
3-penten-2-ol	metil propenil carbinol	1569-50-2	verde	-	1152-1170	[9]
5-isopropil-2-metil-ciclohexanol	2-metil-5-(1-metiletil)-ciclohexanol	60320-28-7	-	8,1	-	[14]
etanol	álcool etílico	64-17-5	alcoólico	-	900-937	[2]
fenilmetanol	álcool benzílico	100-51-6	floral, doce, frutal	-	1837-1882	[8],[9],[10], [14]
feniletanol	álcool fenético	60-12-8	floral, doce, fresco	7,3	1875-1918	[5],[8],[10],[14]
Aldeídos						
2-butenal	crotonal	4170-30-3	floral	-	1009 ^[8]	[2],[5],[8]
2-fenil-2-butenal	α -etilideno-benzoacetaldeído	4411-89-6	mofo, floral, doce	-	1892 ^[10] , 1950 ^[9]	[5],[9],[10]
2-metil-butenal	α -metil-butenal	96-17-3	chocolate, café, nozes	1,1	899-937	[1],[2],[3],[4],[5],[8],[14]
2-metil-2-butenal	2-metil-crotonaldeído	1115-11-3	verde, nozes, frutal	-	-	[2],[5]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
2-metil-propanal	isobutiraldeído	78-84-2	condimentado, fresco, floral, frutal	110,1	814-834	[1],[2],[4],[5]
2-octenal	-	2363-89-5	gordura, verde, herbal	-	1427	[14]
2-pentenal	-	764-39-6	verde, frutal	-	-	[2]
2,4-decadienal	-	2363-88-4	gordura, óleo, verde	15,0	-	[14]
3-metil-butanal	isovaleraldeído	590-86-3	amanteigado, doce, frutal	-	909-939	[1],[2],[4],[5]
4-metil-benzaldeído	p-tolualdeído	104-87-0	frutal	-	1653-1656	[9]
4-metoxi-benzaldeído	anisaldeído	123-11-5	doce, amadeirado, anis	-	2009-2015	[3]
acetaldeído	etanal	75-07-0	fresco, frutal, mofo, vinho	-	677-713	[1],[2],[5]
benzaldeído	benzenocarboxaldeído	100-52-7	frutal, nozes, doce	-	1494-1534	[2],[8],[9],[10],[14]
benzenoacetaldeído	2-fenilacetaldeído	122-78-1	verde, floral, doce	-	1631-1667	[8]
butanal	-	123-72-8	chocolate, nozes, verde	-	867-905	[2],[5]
ciclopentaldeído	ciclopentanocarboxaldeído	872-53-7	-	-	1518 ^[9]	[9]
(E)-2-heptenal	3-butilacroleína	18829-55-5	verde, frutal, gordura	-	1306-1334	[8]
(E)-2-nonenal	-	18829-56-6	gordura, verde, manteiga	-	1530-1573	[4],[8]
hexanal	caproaldeído	66-25-1	verde, gordura, frutal	-	1067-1116	[2],[3],[5],[8],[11],[14]
nonanal	nonaldeído	124-19-6	gordura, verde, cítrico	-	1369-1406	[8]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
octanal	caprilaldeído	124-13-0	gordura, verde, cítrico	-	1264-1304	[8]
propanal	propionaldeído	123-38-6	terra, alcoólico, frutal	-	762	[1],[2],[5]
Cetonas						
1-(acetiloxi)-2-butanona	acetato de 1-hidroxi-2-propanona	1575-57-1	-	15,7	1536	[2],[9],[14]
1-(acetiloxi)-2-propanona	acetoxi-acetona	592-20-1	frutal, amanteigado, nozes	81,1	1469	[2],[5],[9],[11],[12],[14]
1-acetilciclohexeno	1-(1-ciclohexen-1-il)-etanona	932-66-1	-	15,2	-	[14]
1-hidroxi-2-butanona	2-oxobutanol	5077-67-8	café, doce, malte	-	1343 ^[10] , 1384 ^[9]	[2],[4],[5],[9],[10],[11]
1-hidroxi-2-pentanona	-	64502-89-2	-	-	1482 ^[9]	[9]
1-hidroxi-2-propanona	acetol	116-09-6	caramelado, doce	28,7	1274-1307	[2],[4],[5],[6],[11],[12],[14]
1-octen-3-ona	vinil amil cetona	4312-99-6	terra, cogumelo, herbal	-	1289-1317	[3]
2-amino-tropona	2-amino-2,4,6-cicloheptatrien-1-ona	6264-93-3	-	-	-	[10]
2-butanona	etil metil cetona	78-93-3	frutal, cânfora	-	899-905	[2],[5],[6]
2-ciclohexen-1-ona	-	930-68-7	torrado, verde	-	1462 ^[9]	[9]
2-ciclopenten-1-ona	-	930-30-3	-	-	1309-1316	[2],[9]
2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	-	10493-98-8	caramelado, doce	-	1455 ^[9] , 1798 ^[10]	[9],[10]
2-hidroxi-3-etil-2-ciclopenten-1-ona	-	21835-01-8	caramelado, doce, rum	9,2	1863 ^[10] , 1945 ^[9]	[4],[9],[10],[14]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	corilona	80-71-7	caramelado, doce, xarope	7,8	1807-1837	[3],[4],[5],[12],[14]
2-hidroxi-3-pentanona	3-pentanon-2-ol	5704-20-1	trufa, nozes, terra	-	1361	[5]
2-metil-2-ciclopenten-1-ona	-	1120-73-6	-	-	1335 ^[10] , 1379 ^[9]	[2],[5],[9],[10],[14]
2-metil-5-ciclopenten-1-ona	-	-	-	-	-	[11]
2-pentanona	metil propil cetona	107-87-9	frutal, doce, amadeirado	-	938-990	[6]
2,3-butanodiona	diacetila	431-03-8	amanteigado, doce, caramelado	0,4	956-998	[1],[2],[3],[4],[5],[14]
2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	-	1121-05-7	-	-	1506 ^[10]	[2],[10],[11]
2,3-hexanodiona	acetil butiril	3848-24-6	amanteigado, doce, caramelado	-	-	[2],[4],[5],[11]
2,3-pentanodiona	acetil propionil	600-14-6	amanteigado, nozes, caramelado	22,6	1052-1093	[1],[2],[3],[4],[5],[11],[14]
2,3-octanodiona	-	585-25-1	vegetal, amanteigado	-	-	[11]
2,3,4-trimetil-2-ciclopenten-1-ona	-	28790-86-5	-	-	-	[11]
2,4-dimetil-1,3-ciclopentanodiona	-	34598-80-6	-	-	1765 ^[10]	[10]
2,4-dimetil-3-pentanona	isobutirona	565-80-0	-	-	-	[2]
2,5-dimetil-2-ciclopentenona	-	4041-11-6	-	-	-	[5]
3-etenil-3-metil-ciclopentanona	-	49664-66-6	-	-	-	[14]
3-hexanona	etil propil cetona	589-38-8	frutal, doce, cera	-	1058	[2],[9],[10],[11]
3-hidroxi-2-butanona	acetoina	513-86-0	amanteigado, doce, leite	16,9	1250-1292	[2],[4],[5],[11],[12],[14]
3-hidroxi-2-pentanona	2-pentanon-3-ol	3142-66-3	herbal, trufa	-	1344	[2],[5]
3-metil-1,2-ciclopentadiona	-	765-70-8	caramelado, café, pão	13,2	-	[14]
3-metil-2-ciclohexenona	-	1193-18-6	nozes, doce, frutal	-	-	[2]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
3-metil-2-ciclopenten-1-ona	-	2758-18-1	frutal, doce, gorduroso	-	-	[2]
3-metil-3-hexen-2-ona	-	1187-80-0	-	-	1807 ^[10]	[10]
3-penten-2-ona	metil vinil cetona	625-33-2	frutal, peixe	-	-	[2]
3,3-dimetil-2-butanona	pinacolina	75-97-8	-	19,2	-	[14]
3,4-dimetil-2-hidroxi-2-ciclopentenona	-	21835-00-7	caramelado	-	-	[5]
3,4-hexanodiona	bipropionil	4437-51-8	amanteigado, torrado, nozes	-	-	[2],[4],[11]
4-hidroxi-3-hexanona	propioina	4984-85-4	-	-	1310 ^[10]	[10]
4,4-dimetil-2-ciclohexen-1-ona	-	1073-13-8	-	-	1651	[10]
4-metil-3-hexen-2-ona	-	689-06-5	-	-	-	[5]
5H-5-metil-6,7-dihidro-ciclopentanona	-	-	-	-	1590 ^[10]	[10]
5-metil-2-hexanona	isoamil metil cetona	110-12-3	-	-	1141-1146	[9]
5-metilhexano-2,4-diona	-	7307-03 1	-	8,3	-	[14]
acetofenona	1-phenylethanone	98-86-2	floral, doce, nozes	12,3	1627-1671	[14]
acetona	2-propanona	67-64-1	solvente, frutal	6,8	798-823	[2],[14]
ciclohexanona	anona	108-94-1	menta	-	1281	[9]
ciclopentanona	-	120-92-3	menta	-	1142-1154	[2]
(E)-3-penten-2-ona	-	3102-33-8	-	-	-	[11]
Ésteres						
2-butenato de metila	crotonato de metila	18707-60-3	-	-	-	[2]
2-hidroxi-propanoato de metila	lactato de metila	547-64-8	-	-	-	[2]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
3-metil-2-butenato de metila	3-metil-crotonato de metila	924-50-5	-	-	-	[2]
acetato de 2-fenetila	acetato de benzilcarbinila	103-45-7	floral, doce, frutal	-	1787- 1812	[14]
acetato de 3-(acetoxi)butila	acetato de 3-(acetiloxi)butila	-	-	-	-	[11]
acetato de etila	acetidina	141-78-6	frutal, doce, verde	-	867-921	[2]
acetato de isoamila	acetato de 3-metilbutila	123-92-2	frutal, doce, banana	-	1102- 1140	[9],[10]
acetato de metila	-	79-20-9	solvente, frutal,doce	-	822-864	[2]
acetato de n-hexila	-	142-92-7	frutal, verde, doce	-	1235- 1275	[9],[10]
butanoato de etila	-	105-54-4	frutal, doce, tutti-frutti	-	1021- 1066	[10]
butanoato de n-pentila	butanoato de amila	540-18-1	frutal, doce	-	1275 ^[9]	[9]
dietil ftalato	dietil-1,2-benzenodicarboxilato	84-66-2	-	2,0	2312	[14]
diisobutil ftalato	bis(2-metilpropil)-1,2-benzenodicarboxanoato	84-69-5	-	-	-	[14]
(dimetilamino)etil-metacrilato	2-metil-2-ácido-propenóico-(dimetilamino)-éster etílico	2867-47-2	-	-	1254 ^[10]	[10]
estearato de metila	octadecanoato de metila	112-61-8	cera, óleo	-	2396 ^[9]	[9]
formato de metila	metanoato de metila	107-31-3	frutal, ameixa	-	-	[2]
hexadecanoato de etila	palmitato de etila	628-97-7	cera, frutal, creme	-	2220- 2261	[9]
hexadecanoato de metila	palmitato de metila	112-39-0	cera, óleo, gordura	1,1	2351 ^[9]	[4],[9],[14]
hexanoato de 2-propenila	hexanoato de alila	123-68-2	frutal, doce, abacaxi	-	1371	[9]
hexanoato de metila	caproato de metila	106-70-7	frutal, abacaxi	-	1176- 1186	[9]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
hidroxi-acetato de metila	glicolato de metila	96-35-5	-	-	-	[2]
linoleato de metila	(Z,Z)-9,12-octadecadienoato de metila	112-63-0	doce	-	2627 ^[9]	[9]
oleato de metila	(Z)-9-octadecenoato de metila	112-62-9	gorduroso	-	2612 ^[9]	[9]
propanoato de 2-metil-butila	-	2438-20-2	frutal, doce, rum	-	-	[9]
propanoato de metila	-	554-12-1	frutal, fresco	-	-	[2]
salicilato de etila	2-hidroxi-benzoato de etila	118-61-6	menta, doce, tutti-futti	0,9	1837	[14]
salicilato de metila	2-hidroxi-benzoato de metila	119-36-8	menta, doce, cânfora	0,9	1743- 1775	[2],[14]
Fenóis						
1-naftol	1-hidroxinaftaleno	90-15-3	-	-	-	[14]
2,5-diidroxiacetofenona	1-(2,5-diidroxifenil)etanona	490-78-8	-	12,9	-	[14]
etil-vanillina	3-etoxi-4-hidroxi-benzaldeído	121-32-4	baunilha, doce, frutal condimentado, doce,	-	2386 ^[9]	[9]
eugenol	2-metoxi-4-(2-propenil)-fenol	97-53-0	amadeirado, cravo-da- índia	-	2130- 2181	[10]
fenol	benzenol	108-95-2	plastico, borracha	-	1965- 2008	[9],[10],[11]
m-eugenol	3-alil-6-metoxi-fenol / 2-metoxi- 5-prop-2-enil-fenol	501-19-9	condimentado, cravo- da-índia	6,1	-	[14]
m-etil-fenol	3-etil-fenol	620-17-7	mofo	-	2135 ^[10] , 2151 ^[9]	[9],[10]
m-cresol	3-metil-fenol	108-39-4	amadeirado, couro	-	2052 ^[10] , 2131 ^[9]	[9],[10]
o-guaiacol	2-metoxi-fenol	90-05-1	fumaça, condimentado, amadeirado	17,6	1823- 1885	[1],[2],[3],[4],[5], [6],[7],[9],[10], [12],[14]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
o-acetil-p-cresol	1-(2-hidroxi-5-metilfenil)etanona	1450-72-2	floral, doce, herbal	5,1	2077 ^[9]	[9],[14]
p-amino-fenol	4-amino-fenol	123-30-8	-	-	2265 ^[10]	[10]
4-etil-guaiacol	4-etil-2-metoxi-fenol	2785-89-9	condimentado, amadeirado	17,1	2024- 2057	[1],[3],[5],[6],[7], [8],[9],[10],[12],[14]
4-vinil-guaiacol	4-etenil-2-metoxi-fenol	7786-61-0	amadeirado, condimentado, fresco	95,1	2151- 2203	[1],[3],[4],[5],[8], [9],[10],[12],[14]
vanilina	4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído	121-33-5	doce, baunilha	-	2561- 2588	[1],[3],[9],[10]
Furanos						
2 acetil-furano	1-(2-furanil)etanona	1192-62-7	doce, nozes, torrado	286,5	1479- 1512	[2],[6],[7],[9],[10], [11],[14]
2-acetil-5-metil-furano	1-(5-metilfuran-2-il)-etanona	1193-79-9	nozes, doce, caramelado	115,4	1583 ^[10] , 1668 ^[9]	[2],[6],[7],[8],[9], [10],[14]
2-butil-furano	2-n-butil-furano	4466-24-4	condimentado, frutal, doce	60,1	-	[12],[14]
2,2'-bifurano	2-(furan-2-il)furano	5905-00-0	-	-	1562 ^[10]	[2],[10]
2-etenil-furano	2-vinil-furano	1487-18-9	-	-	-	[2]
2-etenil-5-metil-furano	2-vinil-5-metil-furano	10504-13-9	-	-	-	[2],[4],[6],[11]
2-etil-furaneol	2-etil-4-hidroxi-5-metil-3(2H)- furanona	27538-10-9	caramelado, doce	-	2078- 2101	[1],[4]
2-etil-furano	-	3208-16-0	pão, malte, terra, queimado	-	945-955	[2]
2-(2-furilmetil)-5-metil-furano	2-(2-furanilmetil)-5-metil-furano	13678-51-8	-	-	1648 ^[10]	[5],[10],[14]
2(3H)-furanona	-	20825-71-2	-	-	-	[8]
2(5H)-furanona	isocrotonolactona	497-23-4	amanteigado	-	1767	[8],[10]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
2-furfuril-furano	2,2'-metilenobisfurano	1197-40-6	torrado	181,7	1578 ^[10] , 1662 ^[9]	[2],[9],[10],[14]
2-furfuril-metil-éter	2-(metoximetil)-furano	13679-46-4	café, torrado	-	1211 ^[10]	[2],[10],[11]
2-furil-acetona	1-(2-furil)-2-propanona	6975-60-6	caramelado, frutal, condimentado	-	-	[2],[4]
2-furoato de metila	ácido 2-furanocarboxílico, éster metílico	611-13-2	frutal, cogumelo, tabaco, doce	-	1515- 1553	[10]
2-metil-3(2H)-diidro-furanona	2-metiloxolan-3-ona	3188-00-9	pão, doce, nozes	-	1233 ^[10] , 1261 ^[9]	[2],[4],[5],[9],[10], [12]
2-metil-benzofurano	2-metil-cumarona	4265-25-2	queimado	-	-	[6]
2-metil-furano	-	534-22-5	chocolate, solvente	-	-	[2],[4],[6]
2-octil-furano	-	4179-38-8	-	-	2377 ^[9]	[9]
2-pentil-furano	-	3777-69-3	frutal, verde, terra	-	1229- 1249	[2],[5],[9],[14]
2-(2-propenil)furano	2-alil-furano	75135-41-0	-	-	-	[2]
2-propil-furano	-	4229-91-8	-	-	1541 ^[9]	[9]
2-propionil-furano	1-(2-furanil)-1-propanona	3194-15-8	-	-	-	[2]
2,3-diidro-benzofurano	coumaran	496-16-2	-	38,9	2393 ^[9]	[9],[14]
2,5-diidro-3,4-dimetil-furano	-	53720-72-2	-	66,1	-	[14]
2,5-dimetil-furano	2,5-dimetil-furano	625-86-5	carne, torra, bacon	-	952-958	[2],[5],[6],[7]
2,5-dimetil-3(2H)-furanona	-	14400-67-0	caramelado, frutal	-	1483	[5],[8]
2,5-dimetil-3(2H)-diidro-furanona	2,5-dimetil-tetraidrofurano-3-ona	64026-45-5	-	-	-	[5]
2,5-furanodiona	anidrido maleico	108-31-6	-	48,0	1430 ^[9]	[9],[14]
2,3,5-trimetil-furano	-	10504-04-8	-	-	-	[2]
3-etil-4-metil-2,5-furanodiona	3-etil-4-metilfuran-2,5-diona	3552-33-8	-	99,2	-	[14]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
3-furano-metanol	furan-3-ilmetanol	4412-91-3	-	-	1684	[7]
3-furoato de etila	furano-3-carboxilato de etila	614-98-2	-	-	1741 ^[10]	[10]
3-hidroxi-4,5-dimetil-2(5H)-furanona	sotolona	28664-35-9	caramelado, doce, café	-	2195-2210	[1]
3-metil-furano	-	930-27-8	-	-	-	[2],[8]
3-metil-2,5-furanodiona	3-metilfurano-2,5-diona	616-02-4	-	61,6	-	[14]
4-(2-furanil)-3-buten-2-ona	2-furfurilidenoacetona	623-15-4	condimentado, doce, nozes	-	1869 ^[10]	[10]
4-(4-metil-2-furanil)-2-butanona	4-(tetraidro-4-metil-2-furanil)-2-butanona	17163-38-1	-	25,8	-	[14]
4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona	furaneol	3658-77-3	caramelado, doce	89,9	2015-2054	[1],[3],[4],[5],[11],[14]
4-metil-2(5H)-furanona	-	6124-79-4	-	-	-	[5]
5-etil-3-hidroxi-4-metil-2(5H)-furanona	abhexona	698-10-2	caramelado, doce, frutal	-	-	[1]
5-(hidroximetil)-furfural	5-(hidroximetil)-furano-2-carboxaldeído	67-47-0	gorduroso, amanteigado, caramelado	-	2485-2512	[10]
5-metil-2(3H)-furanona	α -angelica lactona	591-12-8	côco, doce, nozes	-	1398 ^[10]	[10]
5-metil-2-furfurilfurano	2-(2-furilmetil)-5-metilfurano	13678-51-8	-	60,2	-	[2]
5-metil-furfural	5-metil-2-furanocarboxaldeído	620-02-0	caramelado, doce, pão, café	1502	1566-1599	[2],[4],[5],[6],[7],[8],[9],[10],[12],[14]
α -furfurilideno- α -furil-metilamina	2-N-(furilideno)furfurilamina	19377-82-3	-	90,9	2203 ^[10]	[10],[14]
γ -butirolactona	diidro-2(3H)-furanona	96-48-0	cremoso, oleoso, gorduroso, caramelado	544,3	1600-1652	[2],[5],[6],[14]
acetato de furfurila	acetato de 2-furanometanol	623-17-6	frutal, doce	1677	1529-1541	[2],[4],[5],[6],[7],[8],[9],[10],[12],[14]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
ácido metil-2-furano-butanóico	metil-2-furano, ácido butanóico	-	-	-	1663 ^[10]	[10]
álcool furfurílico	2-furanometanol	98-00-0	pão, doce, caramelado, café, mofo	6313	1635-1669	[2],[4],[5],[6],[9],[10],[12],[14]
álcool 5-metil-furfurílico	5-metil-2-furanometanol	3857-25-8	caramelado, doce	-	-	[5]
álcool tetraidro-furfurílico	tetraidro-2-furano-metanol	97-99-4	vegetal, oleoso, caramelado	-	-	[11]
difurfuril éter	2-(furan-2-ilmetoximetil)furano/ 2,2'-[oxibis(metileno)]furano	4437-22-3	café, nozes, terra	343,7	1948 ^[10] , 2074 ^[9]	[9],[10],[12],[14]
furfural	2-furanocarboxaldeído	98-01-1	pão, doce, amadeirado, nozes	860,2	1432-1470	[2],[5],[6],[7],[9],[10],[11],[12],[14]
furfuril formato	furan-2-ilmetil formato	13493-97-5	éter	180,3	1469 ^[10] , 1495 ^[8]	[2],[6],[7],[10],[11],[12],[14]
pentanoato de furfurila	furfuril valerato	36701-01-6	frutal, doce	-	-	[14]
propanoato de furfurila	propanoato de furan-2-ilmetila	623-19-8	frutal, doce, verde, café	133,6	1544 ^[10] , 1550 ^[8]	[2],[10],[12],[14]
1-(5-metil-2-furanil)-1,2-propanodiona	-	1197-20-2	-	-	-	[4]
Indóis						
2-metil-indol	2-metil-1H-indol	95-20-5	animal	-	2615 ^[9]	[9]
2-metil-indolina	2,3-diidro-2-metil-1H-indol	6872-06-6	-	-	-	[14]
4-metil-indol	4-metil-1H-indol	16096-32-5	-	-	2443 ^[10]	[10]
indol	1H-indol	120-72-9	animal, fezes, naftalina, mofo	24,63	2448	[9],[10],[14]
Pirazinas						
1-acetil-3-metil-pirazina	-	-	-	21,8	-	[14]
2-acetil-3-metil-pirazina	1-(3-metilpirazin-2-il)etanona	23787-80-6	nozes, torrado, vegetal	17,8	-	[12],[14]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
2-acetil-3,5-dimetil-pirazina	1-(3,5-dimetilpirazin-2-il)etanona	54300-08-2	nozes, torrado, avelã	2,8	1654	[9],[14]
2-acetil-5-metil-pirazina	1-(5-metil-2-pirazinil)etanona	22047-27-4	nozes, pipoca	-	1651 ^[10]	[2],[5],[10]
2-acetil-6-metil-pirazina	1-(6-metilpirazin-2-il)etanona	22047-26-3	torrado, café, cacau, pipoca	-	1592 ^[8] , 1660 ^[10] , 1714 ^[9]	[2],[5],[8],[9],[10]
2-acetil-pirazina	1-pirazin-2-il-etanona	22047-25-2	pipoca, nozes, torra, café	-	1632	[2],[5],[8]
2-alil-5-metil-pirazina	2-metil-5-(2-propenil)-pirazina	55138-63-1	-	-	1623 ^[10]	[10]
2-butil-3-metil-pirazina	-	15987-00-5	licor, anis	-	-	[11],[14]
2-butil-3,5-dimetil-pirazina	-	50888-63-6	terra, doce	-	1583	[14]
2-etenil-3,5-dimetil-pirazina	-	157615-33-3	terra, mofo	-	-	[1],[5]
2-etenil-3-etil-5-metil-pirazina	-	181589-32-2	terra	-	-	[1]
2-etenil-5-metil-pirazina	2-vinil-5-metil-pirazina	13925-08-1	café	14,0	1489	[2],[3],[5],[8],[14]
2-etenil-6-metil-pirazina	2-vinil-6-metil-pirazina	13925-09-2	avelã	-	1489- 1522	[2],[8],[9],[10]
2-etenil-pirazina	2-vinil-pirazina	4177-16-6	nozes, verde	6,1	1432 ^[8]	[2],[8],[9],[10], [11],[14]
2-etil-3-metil-pirazina	-	15707-23-0	nozes, amendoim, terra, pão	3,9	1397- 1400	[2],[3],[5],[6],[7], [8],[9],[10],[14]
2-etil-5-metil-pirazina	-	13360-64-0	café, nozes, torrado, grama	29,8	1386- 1392	[2],[3],[4],[5],[6], [7],[8],[9],[10], [11],[12],[14]
2-etil-6-metil-pirazina	-	13925-03-6	batata, torrado	39,1	1375- 1415	[2],[3],[4],[5],[6], [7],[8],[9],[10], [11],[12],[14]
2-etil-3,5-dimetil-pirazina	2,6-dimetil-3-etil-pirazina	13925-07-0	nozes, amendoim, caramelado, café, torrado	4,54	1443- 1477	[1],[3],[4],[5],[6], [7],[8],[11],[12], [14]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
2-etil-3,6-dimetil-pirazina	3-etil-2,5-dimetil-pirazina	13360-65-1	nozes, torrado, cacau	42,1	1430-1456	[2],[3],[6],[7],[8],[9],[10],[11],[12],[14]
2-etil-3,5,6-trimetil-pirazina	2,3,5-trimetil-6-etil-pirazina	17398-16-2	-	-	1491	[14]
2-etil-pirazina	-	13925-00-3	nozes, fermentado, café, torrado	35,6	1334	[2],[3],[4],[5],[6],[7],[8],[9],[10],[11],[12],[14]
2-furil-pirazina	2-(2-furanil)-pirazina	32736-95-1	-	-	-	[5]
2-isoamil-6-metil-pirazina	6-metil-2-(3-metilbutil)-pirazina	91010-41-2	-	-	-	[14]
2-isoamil-pirazina	3-metil-butil-pirazina	40790-22-5	-	-	2234 ^[10]	[10]
2-isopropenil-pirazina	1-metiletetil-pirazina	38713-41-6	caramelado, chocolate, nozes, torrado	2,2	1545 ^[8] , 1646 ^[9]	[8],[9],[12],[14]
2-metil-3-propil-pirazina	-	15986-80-8	nozes	-	1471 [8]	[5],[8]
2-metil-5-propenil-pirazina	2-metil-5-(1-propenil)-pirazina	55138-66-4	-	2,6	1535	[8],[10],[14]
2-metil-5-propil-pirazina	5-metil-2-propil-pirazina	29461-03-8	-	-	1449 ^[10] , 1473 ^[8]	[8],[10]
2-metil-pirazina	-	109-08-0	nozes, mofado, terra, torrado	205,6	1264-1276	[2],[4],[5],[6],[7],[8],[9],[10],[11],[12],[14]
2-propil-pirazina	2-(n-propil)-pirazina / 3-(n-propil)-pirazina	18138-03-9	verde, vegetal, nozes	5,8	1390 ^[10] , 1415 ^[8] , 1440 ^[9]	[2],[3],[6],[7],[8],[9],[10],[11],[14]
2,3-dietil-5-metil-pirazina	2,3-dietil-6-metil-pirazina / 2-metil-5,6-dietilpirazina	18138-04-0	mofado, nozes, terra, torrado	18,4	1493-1504	[1],[3],[4],[5],[8],[11],[14]
2,3-dietil-pirazina	-	15707-24-1	nozes, verde	-	-	[6],[8],[11]
2,3-dimetil-pirazina	-	5910-89-4	mofado, nozes, cacau, torrado	15,6	1342-1357	[2],[3],[4],[5],[6],[7],[8],[9],[10],[11],[12],[14]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
2,5-dietil-pirazina	-	13238-84-1	-	-	-	[2],[11]
2,5-dimetil-3-isobutil-pirazina	2,5-dimetil-3-(2-metilpropil)pirazina	32736-94-0	-	-	1506	[10]
2,5-dimetil-3-propil-pirazina	3,6-dimetil-2-propil-pirazina	18433-97-1	nozes, avelã	-	1508 ^[8]	[8]
2,5-dimetil-pirazina	-	123-32-0	chocolate, nozes, terra, torra	78,4	1300-1333	[2],[3],[4],[5],[6],[8],[9],[10],[11],[12],[14]
2,6-dietil-3-metil-pirazina	3,5-dietil-2-metil-pirazina	18138-05-1	nozes, carne, vegetal	-	1469	[6],[7],[8],[9],[10]
2,6-dietil-pirazina	-	13067-27-1	-	119,3	1415	[2],[5],[6],[7],[8],[9],[10],[11],[14]
2,6-dimetil-3-propil-pirazina	3,5-dimetil-2-propil-pirazina	32350-16-6	nozes, avelã, queimado	-	-	[14]
2,6-dimetil-pirazina	3,5-dimetil-pirazina	108-50-9	chocolate, torrado, nozes, café	80,2	1327-1360	[2],[3],[4],[5],[6],[8],[9],[10],[11],[14]
2,3,5-trimetil-pirazina	trimetil-pirazina	14667-55-1	nozes, mofo, cacau	52,9	1402-1437	[2],[3],[6],[7],[8],[10],[11],[14]
2,3,5,6-tetrametil-pirazina	tetrametil-pirazina	1124-11-4	nozes, mofo, baunilha, cacau	3,8	1460-1478	[14]
3,5-dietil-5-metil-pirazina	-	-	-	-	-	[14]
3-isobutil-2-metoxi-pirazina	2-Metoxi-3-(2-metil-propil)-pirazina	24683-00-9	verde, ervilha	-	1512-1529	[1],[3],[4],[5]
6,7-diidro-5-metil-5H-ciclopentapirazina	5-metil-(5H)-6,7-diidrociclopentapirazina	23747-48-0	terra, doce, nozes, torra, café	-	1676 ^[9]	[2],[4],[9]
metil-diidro-ciclopentapirazina	-	-	-	-	-	[3]
pirazina	1,4-diazina	290-37-9	nozes, doce, torra	25,6	1201-1214	[2],[4],[6],[7],[8],[9],[10],[11],[14]
pirazinamida	pirazina-2-carboxamida	98-96-4	-	12,3	1685 ^[10] , 1724 ^[9]	[9],[10],[14]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
Piridinas						
1,5-dimetil-2(1H)-piridinona	-	6456-93-5	-	-	1821 ^[9]	[9]
2-acetil-piridina	(1-(2-piridinil)-etanona)	1122-62-9	pipoca, nozes, mofo	4,0	1567- 1587	[2],[8],[14]
2-butil-6-metil-piridina	-	5335-76-2	-	-	1562 ^[8]	[8]
2-hidroxi-piridina	2(1H)-piridinona	142-08-5	-	39,5	-	[14]
2-metil-piridina	2-picolina	109-06-8	suor	-	1214 ^[8] , 1193 ^[10]	[2],[5],[8],[10]
2-propil-piridina	conirina	622-39-9	verde, gorduroso, torrado, nozes, tabaco	-	-	[14]
2,4-dimetil-piridina	2,4-lutidina	108-47-4	fumaça	-	1356 ^[8]	[8]
3-etil-piridina	-	536-78-7	tabaco, couro	-	1379 ^[8] , 1398 ^[9]	[6],[7],[8],[9],[11], [14]
3-etil-5-metil-piridina	-	3999-78-8	-	-	1395 ^[10]	[10]
3-metil-piridina	3-picolina	108-99-6	-	-	1273 ^[10] , 1292 ^[8] , 1295 ^[9]	[2],[6],[7],[8],[9], [10],[11],[14]
3-metóxi-piridina	-	7295-76-3	-	-	1537 ^[8] , 1616 ^[9]	[8],[9]
3-piridinamina	-	462-08-8	-	-	1236 ^[10]	[10]
3-piridinol	3-hidroxi-piridina	109-00-2	-	-	2383 ^[10]	[10]
4-acetil-piridina	1-(4-piridinil)etanona	1122-54-9	-	-	-	[5]
4-piridinol	-	626-64-2	-	-	1609 ^[9]	[9]
6-metil-3-piridinona	-	-	-	-	2364 ^[10]	[10]
N-acetil-4H-piridina	-	67402-83-9	-	-	1760 ^[10]	[10]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
piridina	-	110-86-1	peixe, azedo, podre	551,9	1160- 1188- 1203	[2],[4],[5],[6],[7], [8],[9],[10],[11], [12],[14]
piridinamida	-	-	-	-	-	[14]
Pirróis						
1,2-dimetil-pirrol	1,2-dimetil-1H-pirrol	600-29-3	-	-	-	[2],[5]
1-etil-pirrol	1-etil-1H-pirrol	617-92-5	-	-	-	[2],[5]
1-etil-2-formil-pirrol	1-etil-1H-pirrol-2-carboxaldeído	2167-14-8	torra, queimado, fumaça	58,3	-	[14]
1-furfuril-2-formil-pirrol	1-(2-furanilmetil)-1H-pirrol-2-carboxaldeído	13788-32-4	-	-	-	[4]
1-furfuril-pirrol	1-(2-furanilmetil)-1H-pirrol	1438-94-4	vegetal, pão, cogumelo	198,8	1817	[2],[4],[5],[6],[8], [9],[10],[14]
1-(1H-pirrol-1-il)-2-propanona	N-acetonil-pirrol	4805-24-7	-	-	-	[4]
1-metil-pirrol	1-metil-1H-pirrol	96-54-8	amadeirado, fumaça, herbal	-	1137	[2],[4],[6],[7],[8], [10],[11],[14]
1-metil-1H-pirrol-2-acetonitrila	-	24437-41-0	-	129,3	-	[14]
1-metil-2-(3-piridil)-pirrol	nicotirina	487-19-4	-	-	2285 ^[10]	[10]
1-metil-2,5-pirrolidinodiona	n-metil-succinimida	1121-07-9	-	43,9	-	[14]
1-pentil-pirrol	1-pentil-1H-pirrol	699-22-9	-	129,1	1352 ^[10]	[10],[14]
2-acetil-1-metil-pirrol	1-(1-metil-1H-pirrol-2-il)- etanona	932-16-1	terra	126,1	1694 ^[9]	[5],[9],[12],[14]
2-acetil-pirrol	1-(1H-pirrol-2-il) etanona	1072-83-9	mofo, nozes	311	1966- 1983	[5],[6],[7],[8],[9], [10],[12],[14]
2-etil-pirrol	2-etil-1H-pirrol	1551-06-0	-	-	-	[6]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
2-formil-1 metil-pirrol	1 metil-1H-pirrol-2-carboxaldeído	1192-58-1	nozes, torra	176,4	1557 ^[8] , 2064 ^[10] , 2142 ^[9]	[2],[4],[5],[8],[9],[10],[12],[14]
2-formil-5-metil-pirrol	5-metil-1H-pirrol-2-carboxaldeído	1192-79-6	-	93,3	-	[5],[14]
2-formil-pirrol	1H-pirrol-2-carboxaldeído	1003-29-8	mofo, carne, café	168,8	2036	[5],[4],[9],[10],[12],[14]
2-metil-pirrol	2-metil-1H-pirrol	636-41-9	-	-	1136 ^[8]	[8]
4-metil-pirrol[1,2-a]pirazina	-	64608-60-2	-	4,8	-	[14]
pirrol	1H-pirrol	109-97-7	nozes, doce, solvente	172,9	1470- 1509	[2],[4],[8],[14]
Sulfurados						
2-etil-tiofeno	-	872-55-9	-	-	-	[13]
2-formil-tiofeno	2-tiofenocarboxaldeído	98-03-3	sulfuroso	-	1680	[2],[5],[13]
2-furanometanotiol-5-metil-2(3H)-furanona	-	-	-	-	-	[4]
2-furfuril-metil-dissulfeto	2-(metilditio)metilfurano	57500-00-2	alho, café, torra, carne	-	1806	[2],[5],[9],[13]
2-furfuril-metil-sulfeto	2-(metiltio)metilfuran	1438-91-1	alho, cebola, vegetal	-	1455 ^[10] , 1509 ^[9]	[2],[4],[5],[9],[10],[11],[13]
2-furfuril metil trissulfeto	2-[(metiltritio)metil]furano	66169-00-4	-	-	-	[13]
2-furfuriltiol	furfuril mercaptano, furan-2-ilmetanotiol	98-02-2	café, torra, queimado	-	1434	[1],[2],[3],[4],[5],[13]
2-mercapto-3-pentanona	-	17042-24-9	carne, torra	-	-	[13]
2-metil-3-furanotiol	2-metil-3-sulfanilfurano	28588-74-1	carne, torra	-	1305	[1],[3],[4],[5],[13]
2-metil-3-(metilditio)furano	-	65505-17-1	carne, vegetal, torra	-	-	[13]
2-metil-3-(metiltio)furano	-	63012-97-5	condimentado, alho, carne, café	-	-	[13]
2-metil-tiazol	-	3581-87-1	verde, vegetal	-	-	[2]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
2-metil-tiofeno	-	554-14-3	alho, cebola, torrado, verde	-	-	[2],[6],[13]
2-propil-tiofeno	isopropil tiofeno	1551-27-5	-	-	1759 ^[9]	[9]
2-tiofeno-metanol	tiofen-2-ilmetanol	636-72-6	picante, torrado	-	1910 ^[10] , 2053 ^[9]	[5],[9],[10]
2,5-dimetil-3-(metilditio)furano	-	61197-06-6	-	-	-	[13]
2,5-dimetil-3-(metiltio)furano	-	63359-63-7	-	-	-	[13]
3-acetil-2,5-dimetil-tiofeno	1-(2,5-dimetiltiofen-3-il)etanona	2530-10-1	queimado, torrado, carne	-	1774 ^[10]	[10]
3-mercaptop-2-butanona	-	40789-98-8	carne, torrado, cebola, café, chocolate	-	-	[13]
3-mercaptop-2-pentanona	-	67633-97-0	alho, torra, carne, nozes	-	-	[13]
3-mercaptop-3-metil-butanol	3-metil-3-sulfanilbutan-1-ol	34300-94-2	carne, torra, condimentado, doce	-	1658	[13]
3-mercaptop-3-metil-2-butanol	-	63348-20-9	-	-	-	[4]
3-mercaptop-3-metil-butil formato	3-sulfanil-3-metilbutil formato	50746-10-6	caramelado, torrado, café	-	1523	[1],[3],[4],[13]
3-metil-2-butenol-1-tiol	3-metilbut-2-eno-1-tiol	5287-45-6	fumaça, cebola	-	-	[1],[3],[4],[13]
3-metil-tiofeno	-	616-44-4	-	-	1078	[13]
3-metoxibenzenotiol	m-metoxibenzenotiol	15570-12-4	-	-	2047 ^[9]	[9]
3,3'-dimetil-4-oxo-1,2-ditiolano	-	-	-	-	-	[13]
4-mercaptop-4-metilpentano-2-tiol	-	-	-	-	-	[13]
4-(metiltio)piridina	-	22581-72-2	-	-	1682 ^[9]	[9]
4-metil-tiazol	4-metil-1,3-tiazol	693-95-8	nozes, alho, vegetal	-	-	[2],[5],[6],[7],[10],[11], [13]
4-metoxi-2-metil-2-butanotiol	4-metoxi-2-metilbutano-2- tiol	94087-83-9	doce, sulfuroso, menta	-	-	[13]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
4,5-diidro-5-metil-3(2H)-tiofenona	diidro-4-[5]-metil-3-[2H]-tiofenona	50565-24-7	-	-	-	[13]
4,5-dimetil-tiazol	-	3581-91-7	peixe, camarão, torrado, nozes	-	-	[13]
5-metil-2-furfuriltiol	5-(metilfurfuril)mercaptano	59303-05-8	torrado, café	-	-	[13]
5-metil-furfurilmetildissulfeto	2-metil-5-[(metilditio)metil]-furano	78818-78-7	-	-	-	[13]
5-metil-furfurilmetilsulfeto	2-metil-5-[(metiltio)metil]-furano	13679-60-2	-	-	-	[13]
benzotiazol	1,3-benzothiazole	95-16-9	borracha, vegetal, nozes, café, carne	-	1942-1947	[9],[10]
caveofurano	2,3-diidro-6-metiltieno[2,3-c]furano	26693-24-3	torrado, fumaça	-	-	[3],[5],[13]
diidro-2-metil-3(2H)-tiofenona	2-metil-3-tiolanona	13679-85-1	frutal	-	-	[2],[5],[13]
diidro-3(2H)-tiofenona	tetraidrotiofen-3-ona	1003-04-9	alho, carne, verde, vegetal	-	1563	[2]
difurfuril-dissulfeto	bis-(2-furfuril)-dissulfeto	4437-20-1	café, torra, carne	-	-	[13]
dimetil-dissulfeto	-	624-92-0	vegetal, repolho, cebola	-	1037-1086	[2],[5],[13]
dimetil-sulfeto	-	75-18-3	sulfuroso, tomate, vegetal	-	716-757	[2],[5],[13]
dimetil-trisulfeto	metilsulfanildisulfanilmetano	3658-80-8	alho, vegetal, carne	-	1356-1384	[1],[5],[13]
dissulfeto de carbono etanotiol	bissulfeto de carbono etil mercaptano	75-15-0	-	-	-	[2],[5],[13]
furfuril etil sulfeto	(Furfuriltio)etano	75-08-1	sulfuroso, frutal	-	-	[13]
furfuril-sulfeto	(Furfuriltio)etano	2024-70-6	-	-	-	[13]
furfuril-sulfeto	difurfurilsulfeto	13678-67-6	terra, cogumelo, torrado, café	-	-	[13]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
isopropil p-cresil sulfeto	1-metil-4[(1-metiletil)tio]-benzeno	14905-81-8	-	18,6	-	[14]
metanotiol	metil mercaptano	74-93-1	vegetal, alho, ovo	-	696	[1],[2],[5],[13]
metil-etil-sulfeto	(metiltio)etano	624-89-5	tomate, vegetal, carne	-	-	[13]
metil-etil-trissulfeto	2,3,4-tritiohexano	31499-71-5	alho, verde, cebola	-	-	[13]
metil-tiolacetate	ácido etanotioico, metil ester	1534-08-3	ovo, queijo, vegetal	-	-	[2]
metional	3-(metiltio)propanal; 3-metilsulfanilpropanal	3268-49-3	vegetal, batata, pão, carne	-	1428-1480	[1],[3],[4],[5],[13]
sulfeto de carbonila	carbonoxide sulphide	463-58-1	-	-	-	[5]
tiazol	1,3-tiazol	288-47-1	peixe, carne, nozes	-	-	[2],[13]
tiofeno	tiofurano	110-02-1	alho, sulfuroso	-	-	[2],[5],[13]
Hidrocarbonetos						
1,3-pentadieno	-	504-60-9	-	-	-	[2]
1,3,5,7-ciclooctatetraeno	ciclooctatetraeno	629-20-9	-	-	1257 ^[9]	[9]
2,2,4,6,6-pentametil-heptano	-	13475-82-6	-	-	-	[2]
3,4-dimetoxi-estireno	4-etenil-1,2-dimetoxibenzeno	6380-23-0	floral, verde, frutal	-	-	[12]
dodecano	-	112-40-3	-	-	-	[12]
estireno	etenil-benzeno	100-42-5	doce, floral, plástico	-	1250-1260	[2]
m-xileno	1,3-dimetil-benzeno	108-38-3	plástico	-	1116-1140	[2]
p-cimeno	1-isopropil-4-metil-benzeno	99-87-6	amadeirado, cítrico, condimentado	-	1244-1272	[2]
p-xileno	1,4-dimetil-benzeno	106-42-3	-	-	1119-1149	[2]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
tetradecano	-	629-59-4	cera	-	1369 ^[10] , 1414 ^[9]	[9],[10],[12]
tolueno	metil-benzeno	108-88-3	doce	-	1017- 1037	[2]
Terpenóides						
α -cedreno	(3R-(3a,3ab,7b,8aa))-2,3,4,7,8,8a-hexaidro-3,6,8,8-tetrametil-1H-3a,7-metanoazuleno	469-61-4	amadeirado, cedro	-	-	[10]
α -cubebeno	-	17699-14-8	herbal, cera	-	1459- 1463	[10]
β -damascenona	(2E)-1-(2,6,6-trimetil-1,3-ciclohexadien-1-il)-2-buten-1-ona	23726-93-4	frutal, doce, mel, floral	-	1800- 1845	[1],[3],[4],[5]
cânfora	1,7,7-Trimetilbicyclo[2.2.1]heptan-2-ona	76-22-2	cânfora, menta, verde	-	1490- 1536	[9]
cariofileno	(4Z)-4,11,11-trimetil-8-metilenobicyclo(7.2.0)undec-4-eno	87-44-5	condimentado, amadeirado, cravo-da-índia	-	1562- 1608	[9]
D-limoneno	1-metil-4-prop-1-en-2-ilciclohexeno	5989-27-5	cítrico, fresco, doce	-	1176- 1208	[4],[9],[10]
Ionol	4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexenil)-3-buten-2-ol	22029-76-1	floral, doce, amadeirado, frutal	-	-	[14]
linalool	3,7-dimetilocta-1,6-dien-3-ol	78-70-6	floral, cítrico, doce, amadeirado	-	1521- 1548	[3],[14]
mirreno	7-metil-3-metileno-1,6-octadieno	123-35-3	condimentado, herbal, amadeirado	-	1146- 1170	[4]
óxido de cis-linalila	5-eteniltetraidro- α,α ,5-trimetil-cis-2-furanometanol	5989-33-3	terra, floral, doce, amadeirado	-	1425- 1457	[4],[9],[10]
2-metil-1,3-butadieno	terpeno (isopreno)	78-79-5	-	-	-	[2]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
Outros						
1-(1-metil-propoxi)-butano	1-butan-2-iloxibutano	999-65-5	-	-	1373 ^[9]	[9]
1-metil-piperidina	-	626-67-5	-	467,2	-	[14]
2-acetil-hidroquinona	1-(2,5-diidroxifenil)etanona	490-78-8	-	-	-	[14]
2-aminotropona	2-amino-2,4,6-cicloheptatrien-1-ona	6264-93-3	-	-	1897 ^[10]	[10]
2-metil-1,3-benzenodiamino	tolueno-2,6-diamina	823-40-5	-	-	1419 ^[9]	[9]
2-metil-2-propanamina	tert-butilamina	75-64-9	-	281,6	-	[14]
2-metil-4H-1-benzopirano-4-ona	2-metil-4H-cromen-4-ona	5751-48-4	-	-	2118 ^[9]	[9]
2-pentil-piperidina	-	33354-97-1	-	-	-	[14]
2,3-diidro-maltol	2,3-diidro-5-hidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona	38877-21-3	-	-	-	[4]
2,4,5-trimetiloxazol	trimetil-oxazol	20662-84-4	nozes, torrado, vegetal	-	1200-1204	[2],[11]
3-metil-piperidina	3-pipecolina	626-56-2	-	-	-	[14]
4-(1H)-quinazolinona	4-hidroxi-quinazolina	491-36-1	-	-	1954 ^[10]	[10]
4-metoxi-benzenamina	4-metoxi-anilina	104-94-9	-	-	2110 ^[9]	[9]
4,5-dimetiloxazol	-	20662-83-3	-	-	-	[2]
5,6,7,8-tetrahidroquinoxalina	-	34413-35-9	nozes, torrado, mofado	-	1704 ^[10]	[10]
6-quinazolinol	6-hidroxi-quinazolina	7556-93-6	-	-	1954 ^[10]	[10]
7-quinolinamina	7-amino-quinolina	580-19-8	-	-	1928 ^[10]	[10]
8-metil-cumarina	8-metil-2H-1-benzopiran-2-ona	1807-36-9	-	-	1974 ^[10]	[10]
acetamida	-	60-35-5	-	13,1	-	[14]
cafeína	1,3,7-trimetilpurino-2,6-diona	58-08-2	-	-	-	[10]

Classe/Composto	Sinonímia	CAS	Odor	C ^[14] (mg/Kg)	IRL NIST (DB-Wax)	Referências
maltol	3-hidroxi-2-metil-4H-piran-4-ona	118-71-8	caramelado, doce, frutal	-	1936- 1978	[5],[6],[7],[10],[12]
N,N-dimetil-4-pentenilamina	-	1001-91-8	-	-	-	[14]
pirimidina	1,3-diazine	289-95-2	-	-	-	[5]
tetraidropiran-3-ona	diidro-2H-piran-3(4H)-ona	23462-75-1	-	-	-	[2]
trietil-fosfato	-	78-40-0	cidra	-	1644 ^[10]	[10]
trigonelina	1-metilpiridin-1-ium-3- carboxilato	535-83-1	-	-	1745 ^[10]	[10]
salicilamida	2-hidroxibenzamida	65-45-2	-	-	1736 ^[10]	[10]

Referências:

- Compostos: [1] Czerny *et. al.*, 1999; [2] Sanz *et. al.*, 2002; [3] Schenker *et. al.*, 2002; [4] Akiyama *et. al.*, 2003; [5] Ishikawa *et. al.*, 2004; [6] Mondello *et. al.*, 2004; [7] Ryan *et. al.*, 2004; [8] Cordero *et. al.*, 2008; [9] Pereira, 2008; [10] Arruda, 2009; [11] Tranchida *et. al.*, 2009; [12] Rodrigues *et. al.*, 2012; [13] Uekane *et. al.*, 2013; [14] Toci e Farah, 2014.

- Concentrações: [14] Toci e Farah, 2014 - média das concentrações dos grupos controle (grãos sadios), torra clara-média.

- Odores: The Good Scents Company (<http://www.thegoodscentscompany.com/search2.html>)

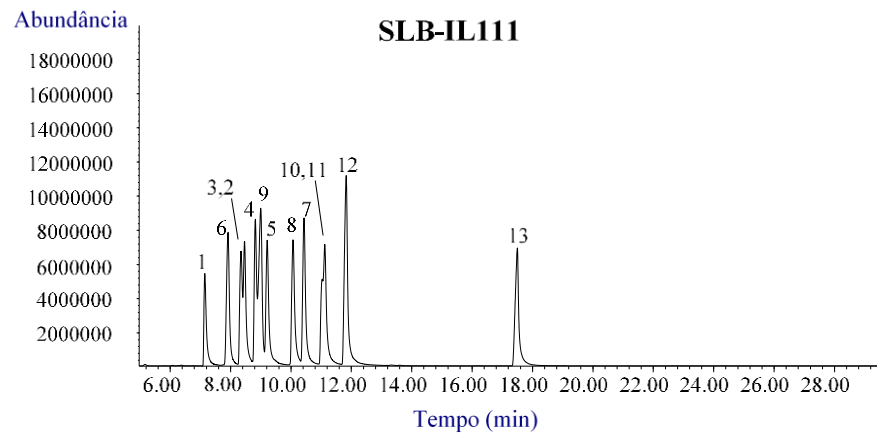
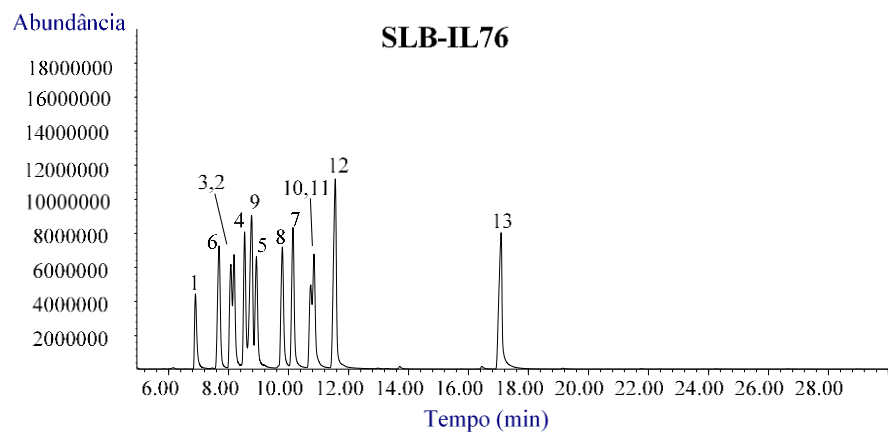
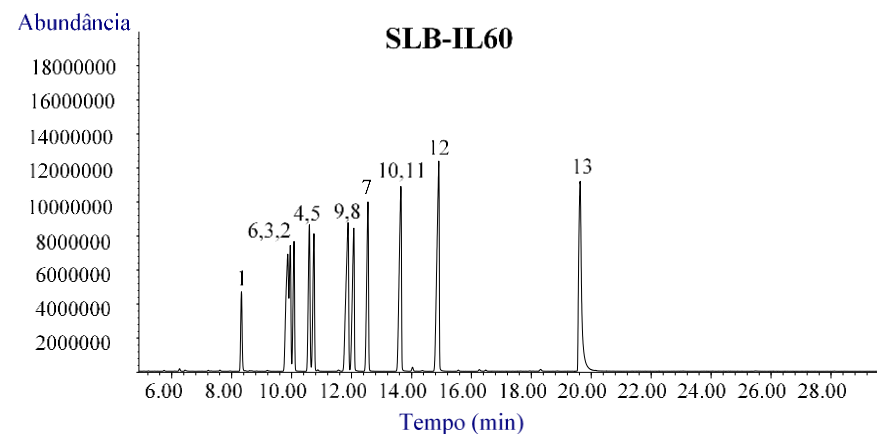
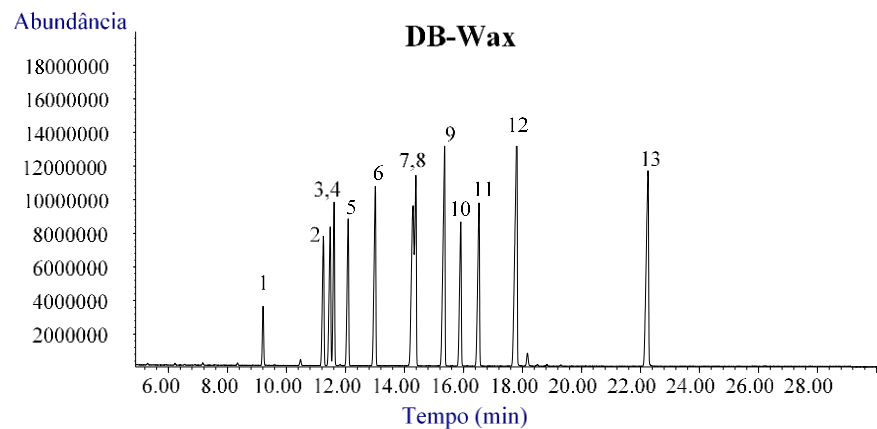
- IRL: NIST Webbook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.html>)

Van Den Dool and Kratz RI/ Normal alkane RI, polar column, temperature ramp;
DB-Wax (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), Helium.

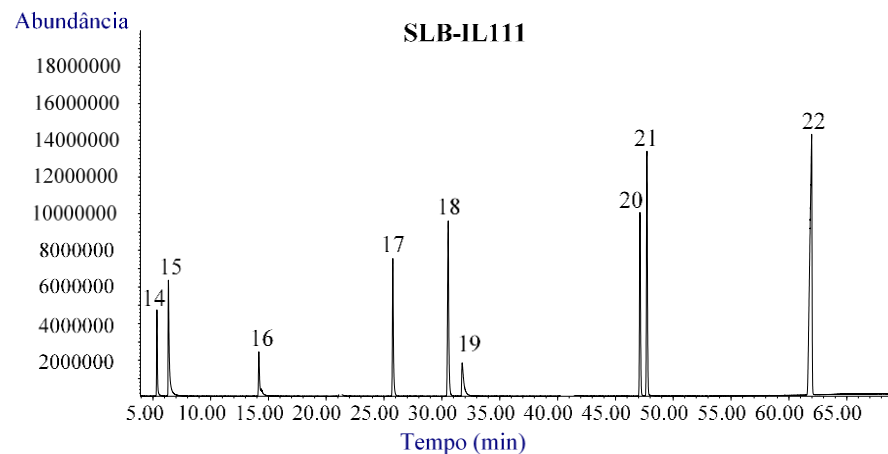
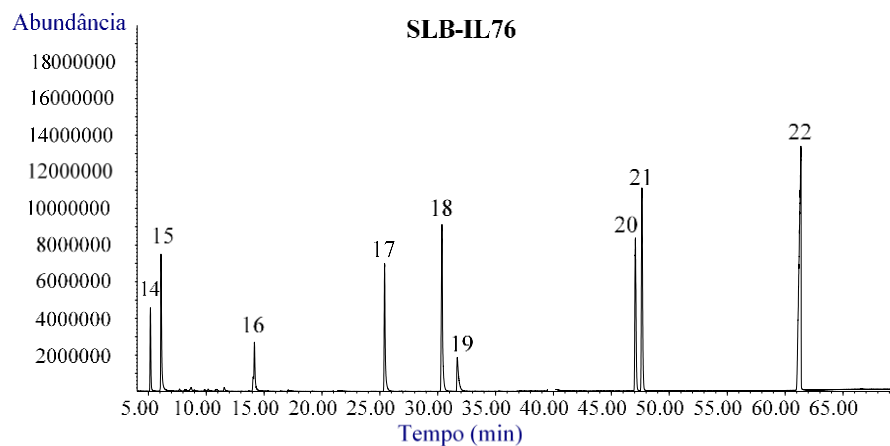
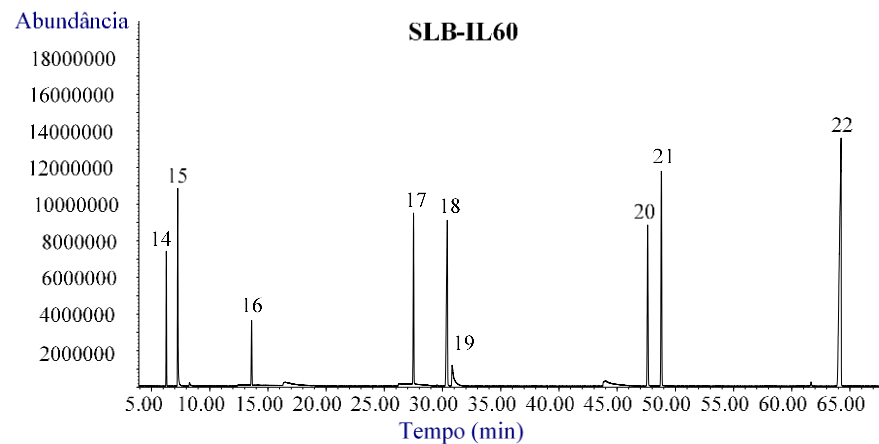
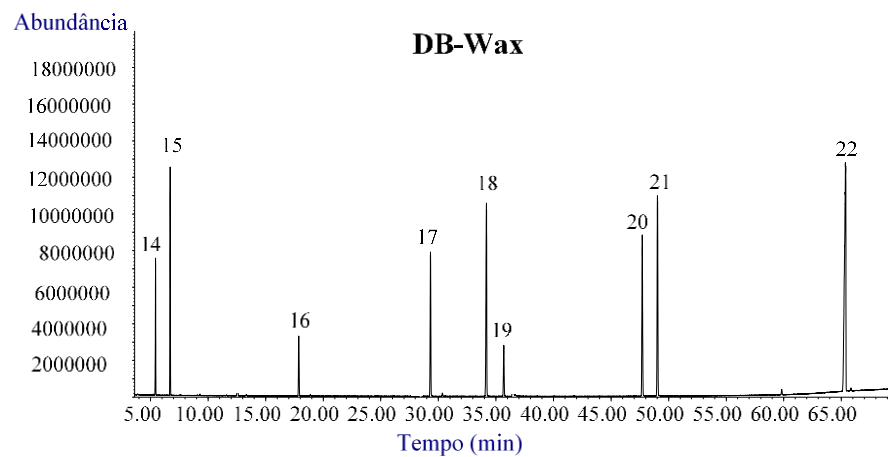
- CAS e Sinonímia: NIST Webbook e SciFinder

APÊNDICE B – Cromatogramas de íons totais das análises de padrões

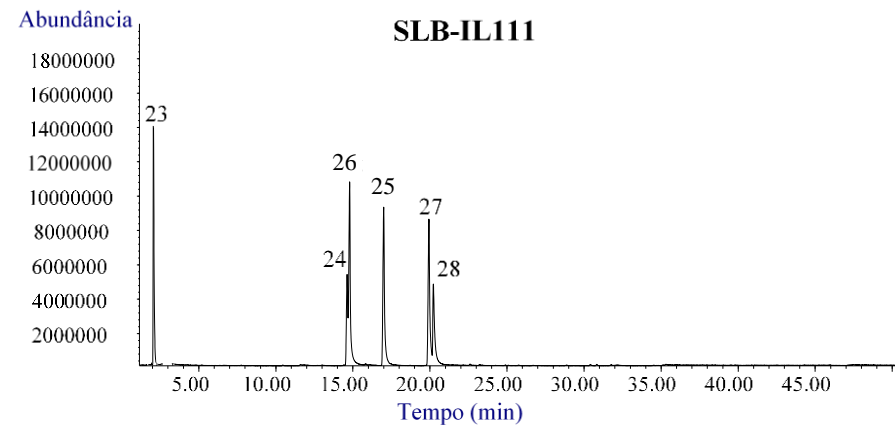
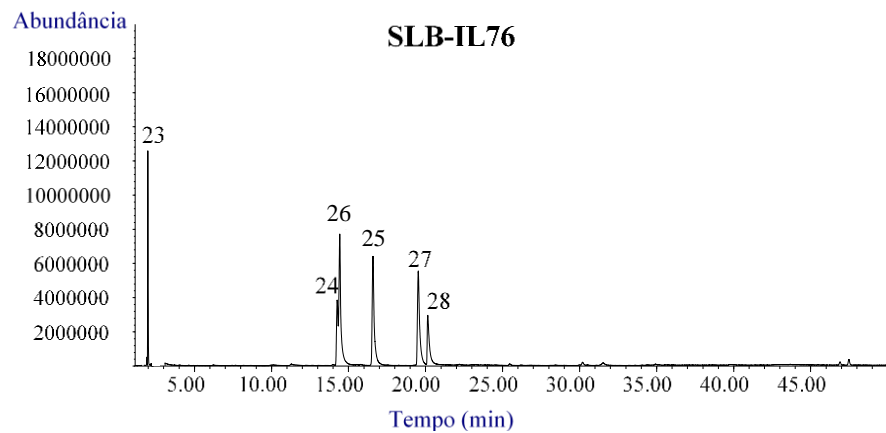
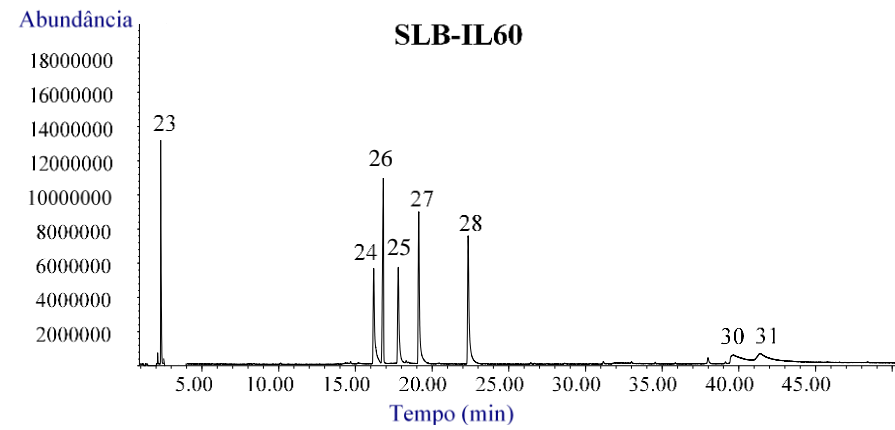
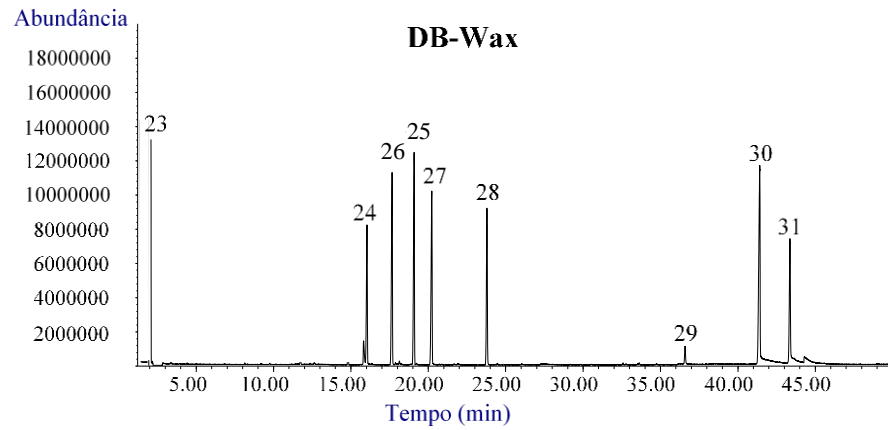
Solução 1: Pirazinas



Solução 2: Pirróis, Indóis e Metil-Xantina

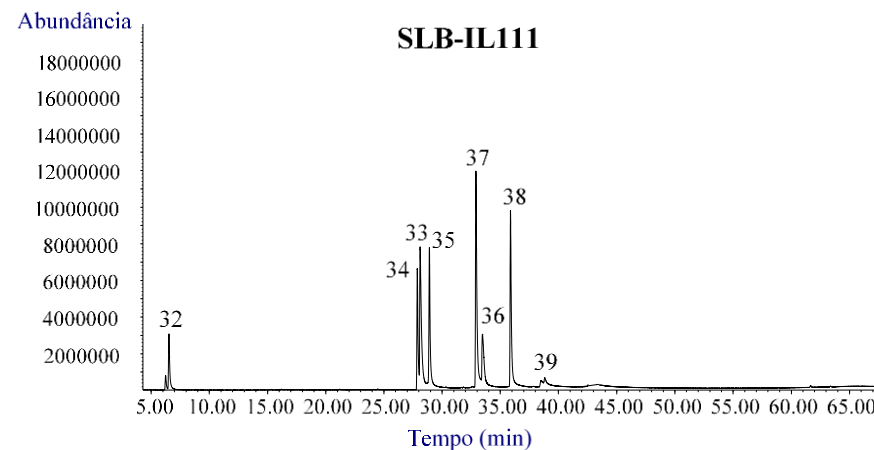
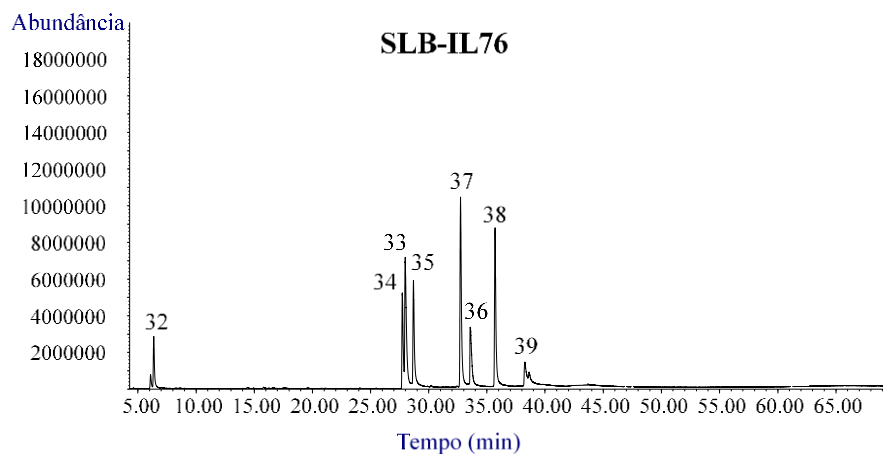
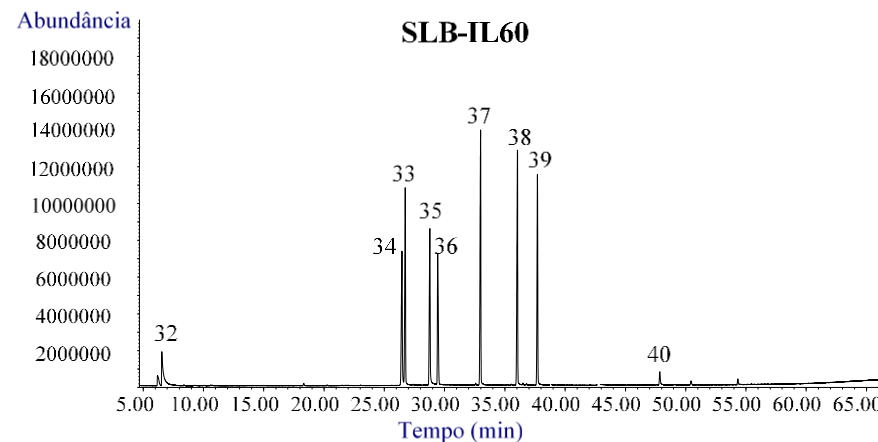
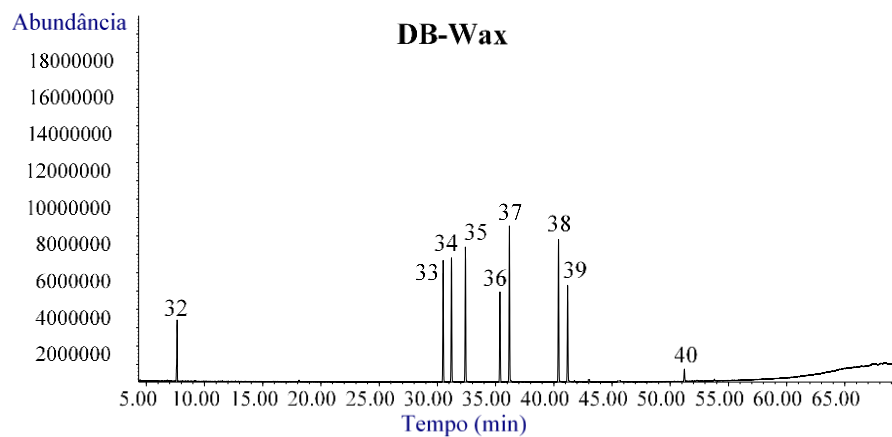


Solução 3: Furanos



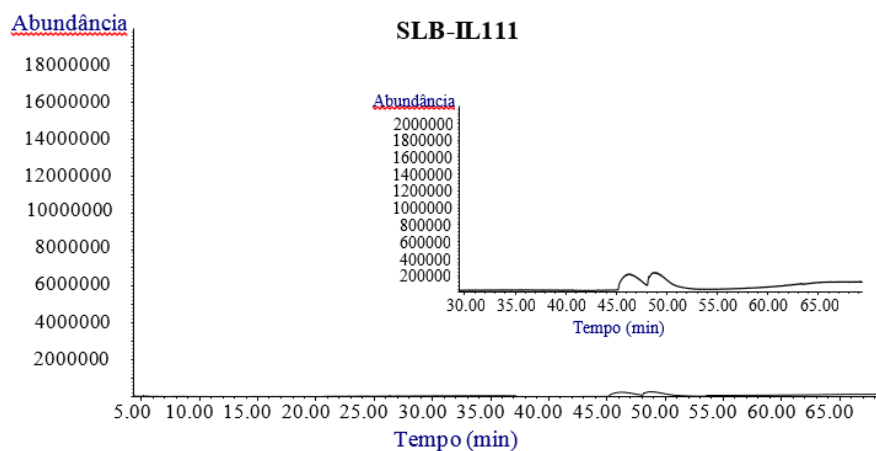
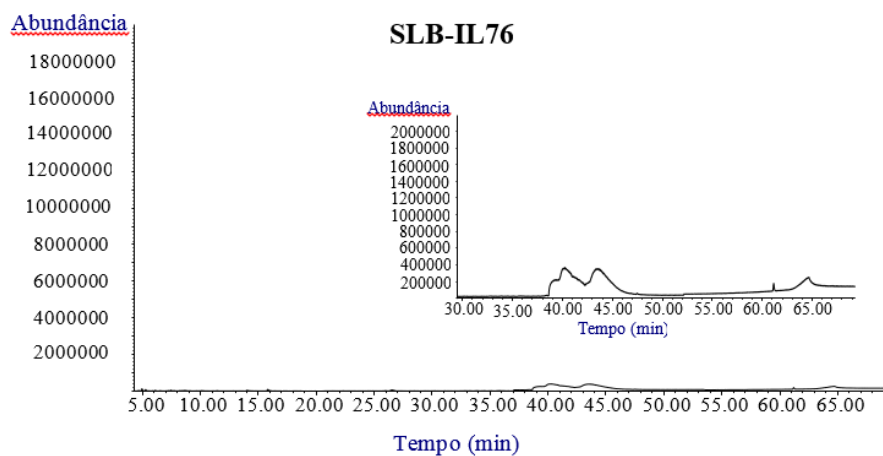
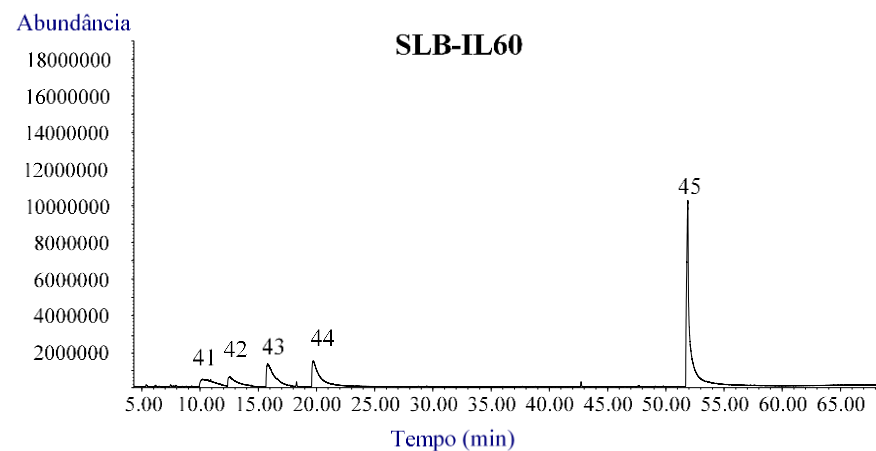
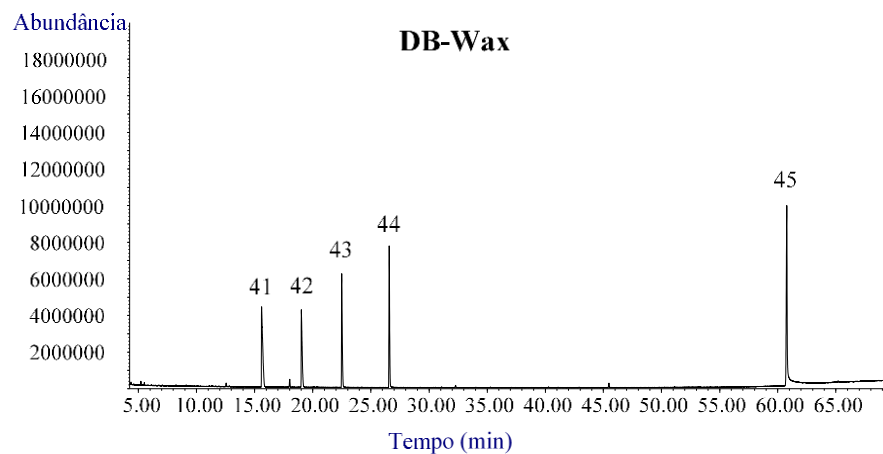
OBS: Os picos das furanonas (29, 30 e 31) não foram visualizados nas colunas SLB-IL76 e 111.

Solução 4: Alcoois e Fenóis



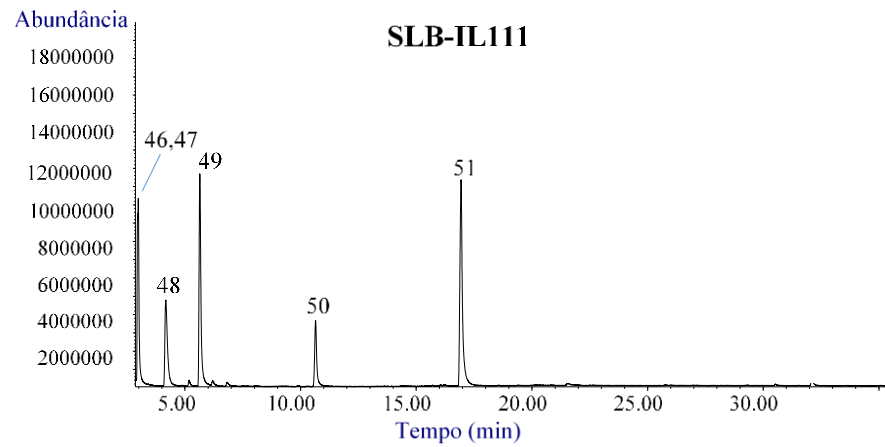
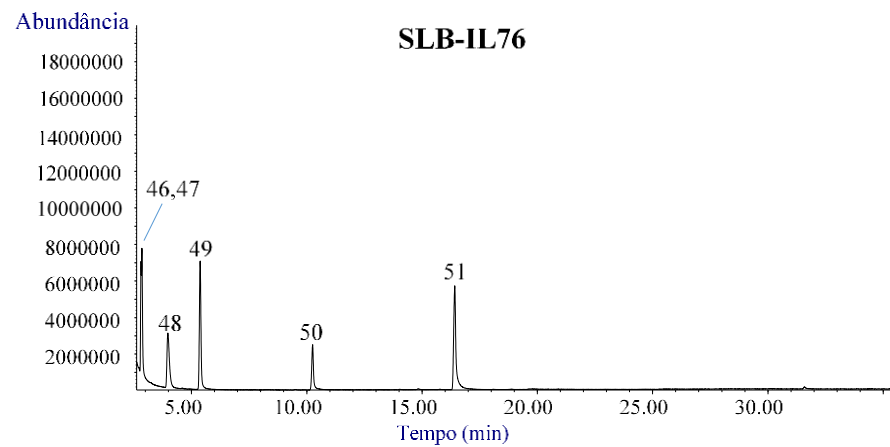
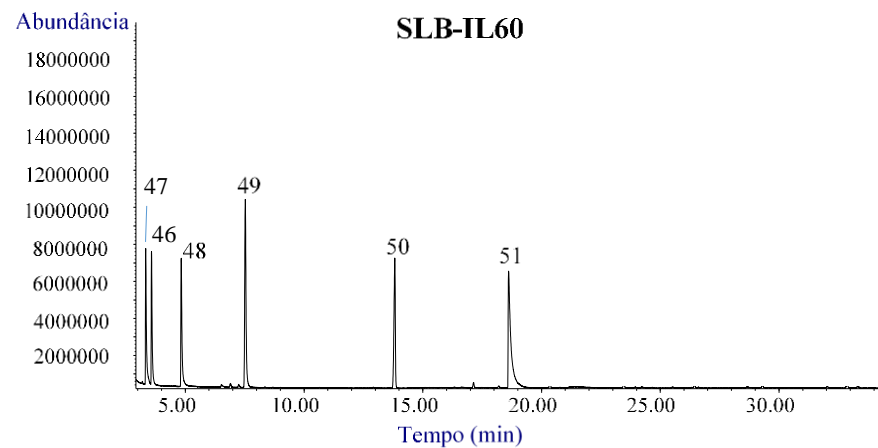
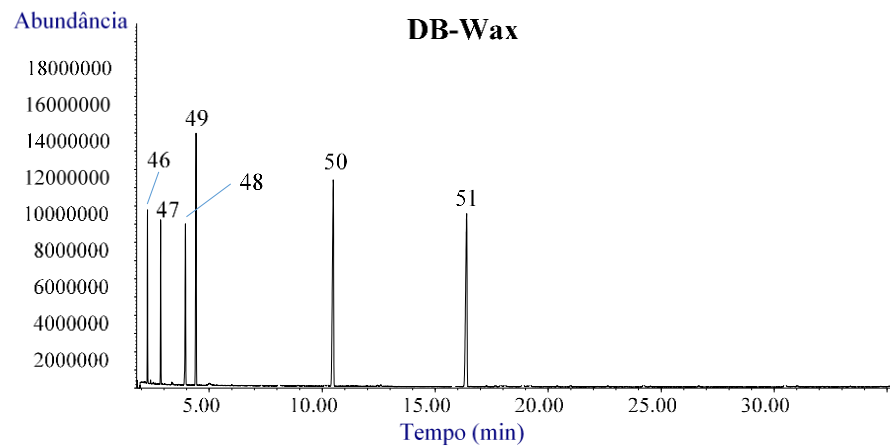
OBS: O pico da vanilina (40) não foi visualizado nas análises da mistura de fenóis nas colunas SLB-IL76 e 111.

Solução 5: Ácidos Carboxílicos

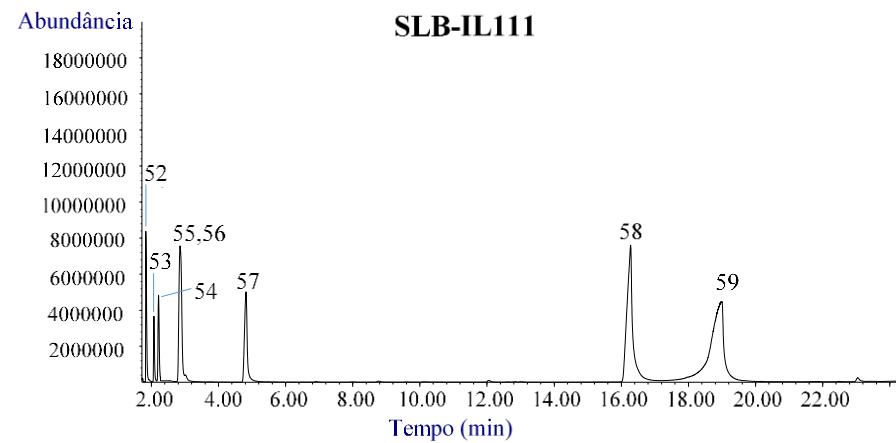
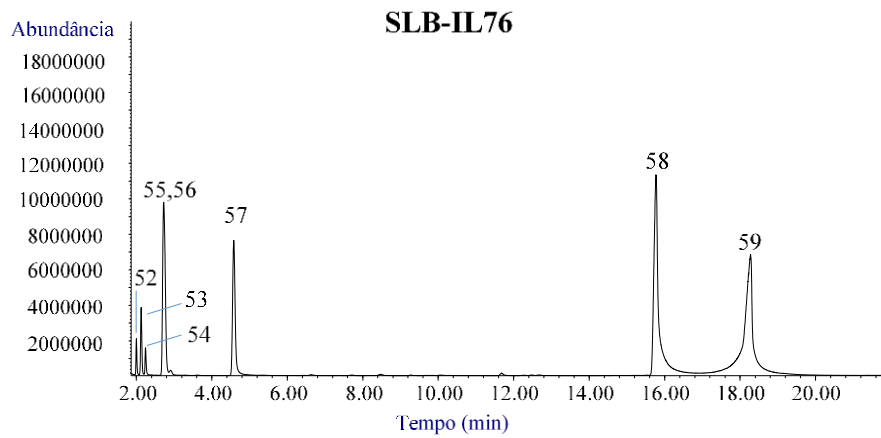
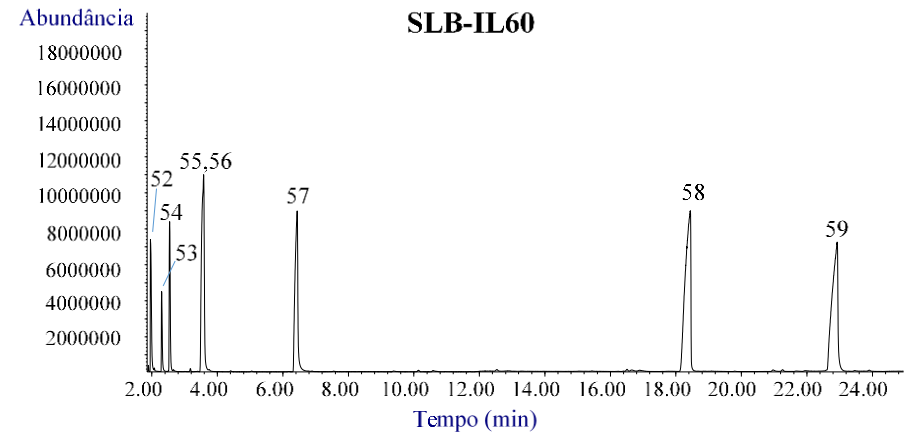
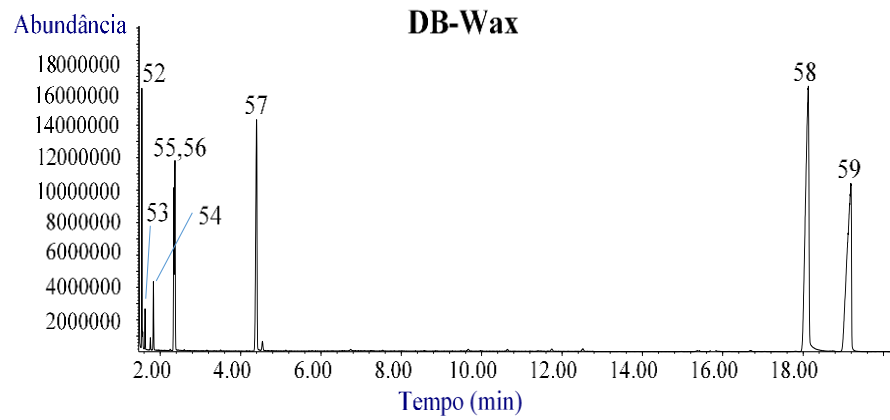


OBS: Não foi possível a identificação dos picos dos ácidos nas colunas SLB-IL76 e 111, devido às co-eluições e distorções apresentadas.

Solução 6: Cetonas



Solução 7: Aldeídos



Solução 8: Compostos Sulfurados, Terpenóides e Éster

