

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS E AGRÍCOLA

PIGMENTOS, VITAMINA A E OUTRAS  
PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS  
E SENSORIAIS DE SUCOS DE  
CAJU E MARACUJÁ

Heloísa Máscia Cecchi  
Engenheira de Alimentos

Orientadora:

Dra. DÉLIA RODRIGUEZ AMAYA

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrí-  
cola da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do Tí-  
tulo de Mestre em Ciência de Alimentos.

Campinas - S.P. - 1978

Aos meus pais.

Ao Caio

## ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE QUADROS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iii
RESUMO.....	v
SUMMARY.....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Composição Química.....	5
2.2. Componentes da Cor-Carotenóides.....	12
2.3. Atividade Pró-Vitamina A.....	17
2.4. Gosto e Odor.....	19
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	22
3.1. Matéria Prima.....	22
3.2. Determinação dos Carotenóides.....	23
3.2.1. Extração e Separação.....	24
3.2.2. Saponificação.....	24
3.2.3. Cromatografia em Coluna.....	25
3.2.4. Identificação.....	26
3.2.5. Determinação Quantitativa.....	28
3.3. Cálculo do Valor de Vitamina A.....	28
3.4. Separação e Determinação do Teor de Polpa.....	29
3.5. Determinação dos Sólidos Solúveis (°Brix).....	29

	Página
3.6. Determinação dos Sólidos Insolúveis.....	30
3.7. Determinação do pH.....	30
3.8. Determinação dos Açúcares Redutores e Totais...	30
3.9. Determinação da Acidez Total Titulável.....	30
3.10. Determinação de Ácido Ascórbico.....	31
3.11. Determinação de Ácido Tânico.....	31
3.12. Métodos Organolépticos: Gosto e Odor.....	31
3.12.1. Teste de Diluição das Amostras e Seleção da Equipe de Provadores.....	32
3.12.2. Teste de Diferença e Preferência para Sabor.....	33
3.12.3. Teste de Diferença para Odor.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1. Carotenóides de Suco de Caju Processado e Não-Processado.....	38
4.1.1. Composição Qualitativa.....	38
4.1.2. Composição Quantitativa.....	53
4.2. Carotenóides do Suco de Maracujá Processado e Não-Processado.....	56
4.2.1. Composição Qualitativa.....	56
4.2.2. Composição Quantitativa.....	66
4.3. Vitamina A em Sucos Processados e Não-Processado.....	69
4.3.1. Suco de Caju.....	69
4.3.2. Suco de Maracujá.....	71

	Página
4.4. Determinações Físicas e Químicas.....	73
4.5. Determinações Organolépticas.....	78
4.5.1. Teste para a Seleção da Equipe de Pro vadores e Diluição dos Sucos.....	78
4.5.2. Testes de Gosto e Odor.....	80
5. CONCLUSÕES.....	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

## ÍNDICE DE QUADROS

	Página
I - Exportações de Sucos de Caju e Maracujá (1974-1977).....	4
II - Características Físicas e Químicas do Suco de Caju Segundo a Literatura.....	9
III - Características Físicas e Químicas do Suco de Maracujá Segundo a Literatura.....	11
IV - Características Físicas e Químicas dos Sucos de Caju e Maracujá de Diversas Marcas Comerciais.....	13
V - Composição Qualitativa dos Carotenóides no Suco de Caju.....	39
VI - Composição Quantitativa dos Carotenóides no Suco de Caju.....	54
VII - Composição Qualitativa dos Carotenóides no Suco de Maracujá.....	57
VIII - Composição Quantitativa dos Carotenóides no Suco de Maracujá.....	67
IX - Valor de Vitamina A no Suco de Caju.....	70
X - Valor de Vitamina A no Suco de Maracujá.....	72
XI - Resultado das Determinações Físicas e Químicas do Suco de Caju.....	74
XII - Resultado das Determinações Físicas e Químicas do Suco de Maracujá.....	75
XIII - Resultado da Seleção da Equipe de Prova- dores (Teste Triangular).....	79

	Página
XIV - Resultado do Teste de Diluição - Percentagem de Preferência Comparada.....	81
XV - Resultado do Teste de Diferença e Preferência para Sabor (Teste Pareado Direcional).....	82
XVI - Resultado do Teste de Diferença e Intensidade de Odor (Teste Pareado Direcional).....	83

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
1 - Cronograma da Biossíntese dos Carotenóides em Frutas Durante o Amadurecimento.....	15
2 - Separação dos Carotenóides dos Sucos de Caju e Maracujá na Coluna de MgO:Hyflosupercel.....	40
3 - Cromatograma em Camada Delgada de Silica-Gel dos Carotenóides do Suco de Caju.....	41
4 - Cromatograma em Camada Delgada de Silica-Gel dos Carotenóides do Suco de Maracujá.....	58
5 - Espectro de Absorção das Frações 1 dos Sucos de Caju e Maracujá ( $\alpha$ -caroteno).....	45
6 - Espectro de Absorção das Frações 2 dos Sucos de Caju e Maracujá ( $\beta$ -caroteno).....	46
7 - Espectro de Absorção das Frações 3 dos Sucos de Caju e Maracujá ( $\zeta$ -caroteno).....	48
8 - Espectro de Absorção da Fração 4 do Suco de Caju ( <i>cis</i> - $\beta$ -caroteno).....	49
9 - Espectro de Absorção da Fração 5 do Suco de Caju (criptoxantina).....	50
10 - Espectro de Absorção da Fração 4 do Suco de Maracujá (não identificada).....	59
11 - Espectro de Absorção da Fração 5 do Suco de Maracujá (neurosporeno).....	61
12 - Espectro de Absorção da Fração 6 do Suco de Maracujá (Cantaxantina —) e seu produto de redução (isocriptoxantina ---).....	62

	Página
13 - Espectro de Absorção da Fração 7 do Suco de Maracujá ( $\gamma$ -caroteno).....	64
14 - Espectro de Absorção da Fração 8 do Suco de Maracujá (licopeno).....	65
15 - Espectro de Absorção da Fração 6 do Suco de Caju e Fração 9 do Suco de Maracujá (aurocromo, criptocromo e auroxantina).....	52
16 - Estruturas dos Carotenóides Identificados nos Sucos de Caju e Maracujá.....	42

## RESUMO

O presente trabalho visa à caracterização de sucos tropicais tipicamente brasileiros, no caso, caju e maracujá, através de um estudo das propriedades físicas, químicas e organolépticas.

Os sucos dessas frutas, além da importância no consumo interno, pois são de baixo custo, poderiam trazer mais divisas ao País, com a exportação para diversas partes do mundo.

O estudo foi dividido em 2 partes: (1) determinação da composição qualitativa e quantitativa de carotenóides e valor de vitamina A de sucos processados e não processados; e (2) comparação de sucos clarificados e não-clarificados através das propriedades sensoriais e das características físicas e químicas, comumente estudadas em sucos como sólidos solúveis, pH, acidez total, açúcares totais e redutores, ácido ascórbico e taninos, além do conteúdo de carotenóides.

A identificação dos carotenóides foi feita através dos espectros de absorção, ordem de saída na coluna cromatográfica, valores de Rf em cromatografia em camada delgada e, em alguns casos, reações químicas específicas. A quantificação realizou-se por meio da absorção máxima, aplicando-se a lei de Beer.

A composição qualitativa de carotenóides não variou entre os

sucos processados e não-processados, tanto de caju como de ma  
racujá. Nos sucos de caju foram identificados oito carotenóides:  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno,  $\zeta$ -caroteno, *cis*- $\beta$ -caroteno, criptoxantina, aurocromo, criptocromo e auroxantina.  $\beta$ -caroteno foi o pigmento mais abundante e chegou a cerca de 40% nos sucos processados e 50% no suco não-processado do lote de frutas ma  
duras. Foram detectados onze carotenóides nos sucos de maracu  
já:  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno,  $\zeta$ -caroteno, neurosporeno,  $\delta$ -caroteno, licopeno, aurocromo, auroxantina, criptocromo, uma fração não identificada, e cantaxantina, este último um corante adi  
cionado no suco comercial A. O maior pigmento foi o  $\zeta$ -caroteno com 55% do conteúdo total de carotenóides nos sucos processa  
dos e 36% no suco não-processado do lote de frutas não estoca  
das.

A variação existiu realmente na composição quantitativa, pois os carotenóides diminuíram significativamente nos sucos proces  
sados. Além disso, houve diferença também entre os lotes dos sucos não-processados, pelos efeitos do grau de maturação, no caso do de caju e do tempo de estocagem das frutas utilizadas, no caso do de maracujá. A quantidade total de carotenóides foi bem maior no suco de maracujá do que no de caju, o que se espe  
rava por causa da cor mais intensa no suco de maracujá.

O valor de vitamina A no suco de maracujá também foi maior que para o de caju, mas não proporcionalmente ao total de carote  
nóides, uma vez que o pigmento encontrado em maior quantidade, no suco de maracujá, foi o  $\zeta$ -caroteno que não tem atividade

vitamínica. Além disso, como se esperava, o total de vitamina A foi menor nos sucos processados e nos sucos não-processados do lote de frutas verdes e estocadas do que no caso do suco não-processado do lote de frutas maduras e não estocadas.

Na comparação entre sucos clarificados e não-clarificados, a diferença preponderante foi a perda total dos carotenóides, e conseqüentemente da vitamina A, que não ficam solúveis nos sucos clarificados. Quanto às determinações comumente aplicadas em sucos de frutas, os sólidos solúveis, ácido ascórbico e taninos, foram as propriedades mais afetadas pela remoção da polpa. Do ponto de vista organoléptico, o suco de caju teve diferenças altamente significativas para gosto e odor entre sucos com e sem polpa. A principal diferença no sabor foi a perda de adstringência no suco sem polpa. Já no suco de maracujá não houve diferença de gosto nem de odor entre os sucos clarificados e não-clarificados.

## SUMMARY

The present research involves the characterization of tropical, typically Brazilian fruit juices, particularly cashew-apple and passion-fruit, through a study of physical, chemical and organoleptic properties.

Aside from their importance in domestic consumption on account of their low cost, these juices could be exported to other parts of the world, bringing in more revenue for the country.

The study consisted of two parts: (1) determination of the qualitative and quantitative composition of the carotenoids and the vitamin A value of processed and unprocessed juices; and (2) comparison of clarified and unclarified juices according to sensory properties, physical and chemical characteristics commonly studied in juices, such as soluble solids, pH, total acidity, total and reducing sugars, ascorbic acid and tannins, in addition to the carotenoid content.

The carotenoids were identified according to the visible absorption spectra, the order of elution from the chromatographic column, the R<sub>f</sub> values in the thin layer plates and, in some cases, specific chemical reactions. The quantitative determination was accomplished by means of the maximum absorbance, applying the Beer's law.

The qualitative composition of the carotenoids did not vary between processed and unprocessed juices in both the cashew-apple and passion-fruit. Eight carotenoids were identified in the cashew-apple juices:  $\alpha$ -carotene,  $\beta$ -carotene,  $\zeta$ -carotene, *cis*- $\beta$ -carotene, cryptoxanthin, aurochrome, cryptochrome and auroxanthin.  $\beta$ -carotene was the predominant carotenoid comprising about 40% of the carotenoid content in the processed juices and 50% in the unprocessed juice obtained from ripe fruits. Eleven carotenoids were detected in passion-fruit juices:  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno,  $\zeta$ -caroteno, neurosporeno,  $\gamma$ -caroteno, lycopeno, aurochrome, auroxanthin, cryptochrome, an unidentified fraction and canthaxanthin, the latter being a colorant added to commercial juice A. The major pigment was  $\zeta$ -carotene, consisting 55% of the total carotenoid content in the processed juices and 36% in the unprocessed juice obtained from freshly harvested fruits.

Distinct variations were observed in the quantitative composition, since the carotenoids decreased significantly in the processed juices. Differences also existed between batches of the unprocessed juices, due to the stage of maturity in the case of cashew-apple and the storage time of the fruits utilized in the case of passion-fruit. The total carotenoid content of passion-fruit was much higher than that of cashew-apple, which was to be expected from the more intense color of the passion-fruit juice.

The vitamin A value of the passion-fruit juice was also higher

than that of cashew-apple, but the difference was not proportional to the total carotenoids content, since the principal pigment in passion-fruit juice was  $\zeta$ -carotene which does not have any provitamin A activity. Furthermore, the vitamin A value, as expected, was lower for processed juices and unprocessed juices obtained from batches of unripe and stored fruits, as compared with unprocessed juices taken from batches of ripe and fresh fruits.

In comparing clarified and unclarified juices, the predominant difference was the total loss of carotenoids, and consequently vitamin A, which were insoluble in the clarified juices. Regarding the determinations which are usually applied to fruit juices, the soluble solids, ascorbic acid and tannins were most affected by the removal of the pulp. From the organoleptic evaluation of cashew-apple juice, highly significant differences in odor and taste existed between juices with and without pulp. The main difference in taste was the loss of astringency in the juice without pulp. In the passion-fruit juices, no difference was observed in taste and odor in clarified and unclarified juices.

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria de sucos cítricos no Brasil tem-se desenvolvido aceleradamente nos últimos anos. Além disso, vem se diversificando na produção de sucos de frutas tropicais, tais como maracujá, goiaba, abacaxi, caju, graviola, etc., principalmente no Nordeste do País.

Além do consumo interno, a exportação de sucos de frutas industrializados também é um fator importante para o Brasil. A exportação dos dois sucos em estudo (caju e maracujá) nos últimos quatro anos é dado no Quadro I. Através destes dados estatísticos podemos verificar como não é uniforme o aumento na exportação destes sucos. O suco de caju, por exemplo, teve um grande aumento na quantidade (kg) de exportação em 1976, para voltar a cair novamente em 1977. O suco de maracujá teve sua exportação diminuída (kg) de 1974 até 1976 para aumentar um pouco e 1977.

Como nossos sucos tropicais têm um sabor muito apreciado no exterior, o aumento na produção das frutas e dos sucos de frutas deveria causar um conseqüente aumento na exportação. Mas, se a qualidade dos sucos exportados não for bem controlada, isso poderá prejudicar o crescimento das exportações, pois o Brasil ainda não tem um comércio internacional muito sólido nesta

área.

Uma pesquisa na literatura mostra que além das características físicas e químicas comumente estudadas em sucos, como pH, acidez, açúcares e vitamina C, outras propriedades como cor e sabor são ainda pouco pesquisadas.

Uma característica que determina a preferência do consumidor para um produto é, sem dúvida, a cor. São muito poucos os trabalhos existentes sobre carotenóides, pigmentos naturais das frutas tropicais, em suco de maracujá e não há nenhum para suco de caju. Os carotenóides contribuem não só na cor, mas alguns são também precursores de vitamina A. Portanto, os carotenóides são importantes para os sucos de frutas, não só na aparência como no valor nutricional. Entretanto, eles são facilmente degradados pela ação do calor, luz e oxigênio, havendo assim necessidade de maiores cuidados no processamento destes sucos.

Outro ponto interessante a ser estudado é a comparação entre sucos clarificados e não-clarificados. Estes sucos foram comparados por Pruthi e outros (40), num trabalho sobre concentração de sucos, mas apenas em relação a pH, acidez, açúcares e ácido ascórbico. O suco límpido, isto é, sem polpa, poderia ter algumas vantagens sobre o suco com polpa. Os sucos, refrescos e refrigerantes turvos de frutas, geralmente têm a tendência de ter sua polpa depositada no fundo da garrafa, ou até mesmo no fundo do copo. Isto dá um aspecto desagradável ao produto, o que não acontece com o suco límpido. Outra vantagem se

ria a de se concentrar um suco sem polpa, pois este poderia dar um produto de melhor qualidade. O suco turvo, com polpa, ao ser concentrado adquire uma viscosidade muito alta, que prejudica o processo de concentração. Isto pode causar vários defeitos ao suco, como sabor desagradável, cor estranha, etc.

Estudos já realizados sobre frutas tropicais verificaram que, em sucos transparentes e semi-transparentes, o sabor é menor que em frutas ou néctares. Partículas coloidais, que causam turbidez no suco, carregam componentes do sabor e antioxidantes naturais. Portanto, sucos clarificados destas frutas perdem uma substancial parte do seu sabor, sua cor atraente e vitamina A, como no caso de goiaba e abacaxi. Resta saber se sucos de caju, tamarindo e maracujá, que têm sabor naturalmente bastante concentrado, não seriam aceitos como sucos límpidos.

(13)

Já existe o suco de caju límpido, que é fabricado no Nordeste do País e recebe o nome de cajuína. A composição deste suco consta na legislação do Diário Oficial publicado em setembro de 1974. Entretanto, não existe ainda uma legislação sobre a composição de outros sucos límpidos como o de maracujá. (16)

Portanto, o objetivo deste trabalho é obter informações importantes a respeito de características ainda pouco estudadas em sucos de caju e maracujá. Assim, o objetivo da pesquisa fica dividido em duas partes:

1 - determinar e comparar a composição em carotenóides e vita

mina A entre sucos processados e não-processados;

- 2 - comparar suco clarificado e não-clarificado através das características físicas e químicas que são comumente estudadas nos sucos, além dos carotenóides, e através das propriedades sensoriais de gosto e odor.

Quadro I - Exportações durante os anos de 1974 a 1977 (10)

Suco de Caju

Exportações	1974	1975	1976	1977
kg	2.747	4.352	22.597	2.352
Dolares	1.189,00	2.259,00	15.472,00	1.820,00

Suco de Maracujá

Exportações	1974	1975	1976	1977
kg	886.559	405.441	266.840	383.095
Dolares	694.455,00	455.958,00	549.589,00	1.035.715,00

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Composição Química.

As frutas são ingeridas no seu estado natural ou processado, antes das refeições para estimular o apetite ou para matar a sede; ou como sobremesa após as refeições, para tirar o paladar de sopas, carnes, peixes, etc (13).

A demanda de bebidas feitas de frutas é amplamente baseada no seu valor nutritivo, cor, sabor e aroma. Sucos de frutas são fontes de vitaminas, minerais, carboidratos, aminoácidos, e provavelmente outros componentes ainda não identificados. A composição química do suco de fruta depende das influências - do mecanismo regulador genético e dos ambientes biológico, químico e físico, aos quais as frutas estão sujeitas durante o crescimento e depois da colheita (34).

#### Suco de Caju

O cajueiro, "*Anacardium occidentale L.*", pertence à família - "*Anacardiaceae*", é originário do Brasil, onde ainda cresce em estado silvestre em várias unidades da Federação, notadamente - naquelas do Nordeste.

Nos últimos anos, o cajueiro, representado pelo seu fruto e

pseudofruto vem despertando o maior interesse, devido à boa aceitação da castanha no mercado internacional, assim como à grande quantidade de pseudofrutos disponíveis como matéria-prima de baixo custo, excedente da industrialização do fruto propriamente dito (5).

O pomo caju, ou pedúnculo carnudo da fruta, é um pseudofruto - açucarado, ligeiramente perfumado e ácido, muito rico em vitaminas (9 vezes mais vitamina C que a laranja, isto é, 260 mg de vitamina C em 100 ml de suco de caju para 30 mg em 100 ml de suco de laranja), mas também ligeiramente adstringente (25).

Telles (55) no seu trabalho sobre processamento de caju reuniu trabalhos de vários autores sobre a sua composição química. Ele citou os seguintes trabalhos:

Ventura e Lima identificaram glicose, frutose e sacarose no suco de caju empregando cromatografia de partição sobre papel.

Gonçalves de Lima e outros, estudando diferentes variedades de caju de Pernambuco, encontraram valores entre 9 e 12% de açúcares redutores. Tais autores notaram que geralmente não havia aumento no teor de açúcares redutores após a hidrólise ácida da amostra. Isto indicaria quantidades mínimas de açúcares não redutores no suco de caju. Comprovaram também a existência de ácido málico como principal responsável pela acidez do suco, determinando ainda a presença, em pequena quantidade, de ácido oxálico. A acidez expressa em ácido málico oscilava entre 0,1 a 0,5%.

Soares e Maia investigando o teor de ácido ascórbico em frutas regionais e realizando uma média de 15 determinações para cada fruto encontraram para o suco de caju os valores: máximo de 387 mg/100 ml, médio de 261 mg/100 ml e mínimo de 151 mg/100 ml.

Lopes mostrou, através de análise estatística, que não havia diferença significativa entre a composição química dos caju amarelos e vermelhos, exceto no que se referia a tanino. Neste caso, o caju amarelo apresentava valores significativamente mais altos que o vermelho, ao nível de 5% na polpa, mas, para o suco, nem esta diferença existia. Comparando a composição da polpa com a do respectivo suco, foi verificado também que os taninos se distribuíam especialmente no suco, tendo sido encontrados valores médios de 0,11% de taninos na polpa e 0,37% de taninos no suco.

Com relação à vitamina C, o suco apresentava um teor mais baixo que na polpa. Lopes sugeria a hipótese de que esta vitamina poderia existir em maior concentração no epicarpo do pseudofruto, o que já tinha sido anteriormente observado no trabalho de Maia e Soares.

Marvaldi Garcia, em estudo tecnológico sobre a industrialização do caju, mostrou que o suco com polpa em suspensão retém em maior quantidade substâncias (ésteres, aldeídos, etc.) relacionados com o aroma e sabor do pseudofruto e, portanto, do suco, comparado com o suco clarificado. Entre estes dois tipos de suco, o suco turvo com polpa em suspensão, por oferecer ao con

sumidor um produto de sabor e cor mais agradável, seria o mais indicado para a industrialização.

As características químicas do suco de caju obtidas por Telles (55), estão apresentadas no Quadro II - a.

Pruthi e outros (40) estudaram o efeito da concentração do suco de caju clarificado e não-clarificado. Assim eles fizeram algumas determinações para suco concentrado e simples, clarificado e não-clarificado. Os resultados dos sucos simples clarificado e não-clarificado, que são os que interessam, estão no Quadro III - b.

Souza e outros (49) fizeram a avaliação química de sucos de frutas brasileiras existentes no mercado, e para o suco simples de caju foram encontrados os resultados que estão no Quadro V.

### Suco de Maracujá

O maracujá, "*Passiflora edulis*", fruta nativa do Brasil, é bem conhecida pelo seu suco atrativo, possuindo um sabor único e exótico (39).

O atrativo deste suco está nas suas propriedades organolépticas, como: coloração amarela-alaranjada; forte acidez; elevado teor de polpa, amido e compostos pécnicos que aumentam a viscosidade do suco, dando-lhe as qualidades de veludo e maciez; aroma forte, tipicamente tropical, parecido com pêssego e damasco (26).

QUADRO II. Características Físicas e Químicas do Suco de Caju segundo a literatura.

	a não clarificado	b clarificado	b não clarificado
°Brix	10,4	10,0	12,5
pH	4,1	4,5	3,9
% Acidez Total (Ácido Málico)	0,29	0,30	0,39
% Açúcares Redutores	9,3	-	-
% Açúcares Totais	9,8	-	-
Vitamina C (mg/100 ml suco)	164	192	250
°Brix/Acidez	36,1	33,3	32,1

a - Telles, P.R.S. (55)

b - Pruthi, J.S. e outros (40)

As características químicas do suco de maracujá da variedade amarela (*P. edulis* variedade *flavicarpa*) foram estudadas por Luth (34), por Fonseca (19) e por Pruthi (39), cujos resultados estão resumidos no Quadro III - a, b e c, respectivamente.

Luth (34), na sua revisão dos trabalhos sobre frutas tropicais, diz que Pruthi e Lal acharam que entre os carboidratos solúveis do suco de maracujá, a sacarose faz 25% dos açúcares totais, e glicose e frutose também estão presentes. O principal ácido no suco de maracujá era o ácido cítrico, que contribuiu com 93-96% da acidez total. O ácido málico contribuiu com 4-7%. Ácido múico também estava presente. O suco de maracujá continha pequena quantidade de pectina, mas grande quantidade de amido. Por causa de seu sabor intenso e único, e alta acidez, o suco de maracujá tem sido considerado como um concentrado natural.

Fonseca (19) afirmou que pelo alto teor de amido, a concentração do suco de maracujá dava um aumento muito grande na sua viscosidade, provocando a acumulação de depósitos gelatinosos nos trocadores de calor. Isto resultava numa queda na eficiência de troca de calor e, em consequência, alteração na cor e no aroma do suco concentrado.

A respeito da concentração do suco de maracujá, Pruthi (39) - concluiu que seria difícil concentrar mais de 3 vezes, por causa da viscosidade causada pelo amido. Observou, ainda, que o suco decantado ou centrifugado, isto é, sem polpa, produzia

QUADRO III. Características Físicas e Químicas do Suco de Maracujá segundo a literatura.

	a	b	c
°Brix	15,0	15,0	14,5
pH	3,0	2,9	2,82
% Acidez Total (ácido Cítrico)	4,0	4,26	6,0
% Açúcares Redutores	7,0	6,27	1,6
% Açúcares Totais	10,0	7,84	6,7
Vitamina C (mg/100 mg suco)	12,0	29,1	12,6
°Brix/Acidez	3,75	3,52	2,4

a - Luth, B.S. (34)

b - Fonseca, J.L.F. (19)

c - Pruthi, J.S. (39)

um concentrado melhor com respeito à fluidez por causa da remoção do amido.

Souza e outros (49) fizeram com o suco de maracujá a mesma avaliação química que para o suco de caju existente no mercado nacional. Seus resultados estão no Quadro IV.

## 2.2. Componentes da Cor - Carotenoides

Os carotenóides, pigmentos de cores que vão do amarelo ao vermelho, têm despertado a curiosidade dos cientistas desde o aparecimento da química orgânica. As frutas tropicais contêm carotenóides como pigmentos, enquanto que as frutas de países de clima temperado contêm principalmente antocianinas.

"Carotenóide" é um termo genérico para mais de 100 compostos, com estruturas bastante similares. Eles são formados por 8 unidades de isopreno (5 carbonos) ligados de modo que os dois grupos metílicos próximos do centro da molécula estejam nas posições 1:6 e todos os outros grupos metílicos laterais estejam na posição 1:5; a série de duplas ligações C-C conjugadas constituem o sistema cromóforo. Podem aparecer como isômeros na forma *trans* ou *cis*. Contudo, a mais comumente encontrada é a forma "*trans*" (4).

Quimicamente eles podem ser divididos em:

a) Carotenos, constituídos de carbono e hidrogênio somente.

Exemplos:  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno, etc.

b) Xantofilas, constituídos de carbono, hidrogênio e grupos

QUADRO IV. Características Físicas e Químicas dos Sucos de Caju e Maracujá de diversas marcas comerciais (49).

Suco de Caju

	Marca F	Marca G	Marca H
pH	4,244	3,725	4,990
°Brix	7,788	10,575	12,550
% Acidez Total (ácido Cítrico)	0,254	0,883	0,508
Vitamina C (mg/100g suco)	38,125	46,375	63,100
% Açúcares Redutores	6,458	9,119	10,266
% Açúcares Totais	6,788	9,649	10,916

Suco de Maracujá

	Marca O	Marca P	Marca Q
pH	3,180	3,100	3,250
°Brix	12,810	9,740	7,020
% Acidez Total (Ácido Cítrico)	1,533	4,167	2,071
Vitamina C (mg/100g suco)	9,200	20,300	13,200
% Açúcares Redutores	9,683	4,008	3,524
% Açúcares Totais	11,744	4,644	4,092

que contenham oxigênio. Exemplos: criptoxantina, luteína, etc. (4)

Segundo a distribuição dos carotenóides, as frutas maduras podem ser divididas em sete grupos principais (22).

- (1) Aquelas que produzem quantidades insignificantes de carotenóides;
- (2) Aquelas que produzem principalmente carotenóides característicos dos cloroplastos. Exemplo: abacate;
- (3) Aquelas que têm uma marcante síntese de licopeno e seus precursores. Exemplo: melancia vermelha;
- (4) Aquelas onde o  $\beta$ -caroteno e seus derivados são sintetizados. Exemplo: manga, mamão;
- (5) Aquelas que sintetizam uma quantidade anormal de epóxidos;
- (6) Aquelas que sintetizam pigmentos que são completamente ou quase espécies específicas.
- (7) Aquelas que sintetizam principalmente poli-cis-carotenóides. Exemplo: melancia-laranja.

Não há frutas tropicais - já estudadas - que sirvam como exemplos dos grupos 1, 5 e 6.

A biossíntese dos carotenóides em frutas, a partir do componente incolor fitoeno, está apresentada na Figura - 1 (4).

Existem alguns estudos sobre carotenóides de frutas tropicais, poucos sobre maracujá e nenhum sobre caju.

Dentre as frutas tropicais estudadas, a manga é muito rica em



carotenóides, onde o principal é o  $\beta$ -caroteno (60%), mas existem outros carotenóides mais raros como luteoxantina e violaxantina, presentes em pequenas quantidades (32).

Um outro artigo mostra que o carotenóide predominante na manga, o  $\beta$ -caroteno varia com o grau de maturidade (29).

Já no mamão o carotenóide encontrado em maior quantidade foi a criptoxantina (48%), mas, além deste, existem a criptoflavina e o  $\beta$ -caroteno, em 13 e 29,5%, respectivamente. Os carotenóides oxigenados presentes podem ser tanto hidroxilados como epoxidados do  $\beta$ -caroteno (53).

Na melancia os pigmentos encontrados em maiores quantidades foram licopeno e seus neo-isômeros (73,7% e 7,6%). Outros carotenóides presentes em quantidades apreciáveis são: fitoeno (2,1%), fitoflueno (14%);  $\beta$ -caroteno (4,1%);  $\zeta$ -caroteno (1,6%) e  $\gamma$ -caroteno (0,4%).  $\alpha$ -caroteno e poli-cis-licopenos também aparecem em pequenas quantidades (36).

O caqui também foi estudado em relação aos pigmentos, onde o principal encontrado foi a criptoxantina e, em menores quantidades, a zeoxantina e a anteraxantina (11). Foi também encontrado licopeno, cuja quantidade varia com a variedade de caqui (9).

Para o melão, o caroteno predominante foi o  $\beta$ -caroteno.  $\zeta$ -caroteno foi o próximo mais abundante. Foram encontradas ainda pequenas quantidades de fitoene, fitofluene,  $\alpha$ -caroteno, luteína,

zeaxantina, violaxantina, luteoxantina, e, aparentemente, neoxantina. Monois, monoepoxidiois e talvez monoepoximonois foram notados em pequenas quantidades (12).

O abacate pela sua cor verde, mesmo quando maduro possui concomitantemente pigmentos cloroplásticos e cromoplásticos. Entre os cloroplásticos estão o  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno, luteína, violaxantina e neoxantina. Dois pigmentos cromoplásticos específicos foram identificados por tentativa como  $\alpha$ -citraurina e mimulaxantina (24).

Num primeiro trabalho sobre carotenóides de suco de maracujá, variedade P.edulis, Pruthi (38) localizou uma mistura complexa de pigmentos: xantofilas livres (10,3-21,5%): xantofilas esterificadas (11,1-34,6%) e carotenos não saponificáveis (45,7-76,3%). Os principais carotenóides detectados por Pruthi fo-ram:  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno,  $\zeta$ -caroteno e fitoflueno, além de outros três não identificados em quantidades menores. Mais tarde, Leuenberger e Thommen (33), num outro trabalho, identificaram os mesmos carotenóides encontrados por Pruthi e mais  $\beta$ -apo-12'-carotenal,  $\beta$ -apo-8'-carotenal, criptoxantina, auroxantina e mutatoxantina, em suco de maracujá pasteurizado, da va-riedade Passiflora edulis Sims.

### 2.3. Atividade Pró-Vitamina A

Os carotenóides são uns dos mais importantes pigmentos naturais existentes nas frutas e animais. Nos alimentos, em adição à sua principal função como corante, também têm a função

de pró-vitamina A. A pró-vitamina A é importante na dieta humana pois ela é transformada em vitamina A no estômago. Nos Estados Unidos mais de 50% da vitamina A fornecida diariamente na dieta está na forma de pró-vitamina A dos carotenóides das frutas e legumes (4).

Mas nem todos os carotenóides têm função vitamínica. O carotenóide para possuir atividade vitamínica deve ter pelo menos um anel  $\beta$ -ionona ligado a uma cadeia de um polieno. O outro lado da molécula pode variar em estrutura cíclica ou acíclica e ser encurtado mas não diminuído a um fragmento de um polieno de menos de 11 carbonos.  $\beta$ -caroteno possui dois anéis  $\beta$ -ionona, um de cada lado da longa cadeia poliênica e é uma pró-vitamina A de alta atividade.  $\alpha$  e  $\gamma$ -carotenos, pelas suas estruturas, têm metade da atividade vitamínica do  $\beta$ -caroteno (Figura 16). Muitos outros carotenóides têm alguma atividade vitamínica que é apresentada em termo de 100% da atividade para o  $\beta$ -caroteno(4).

O método mais usado até hoje para determinação de vitamina A em frutas e vegetais é o do A.O.A.C. (3). Recentes estudos, entretanto, têm demonstrado que os valores encontrados de vitamina A em algumas frutas e vegetais vermelhos e amarelos podem estar errados, pois incluem no cálculo os carotenóides que não têm atividade vitamínica. Roels (45) enfatizou que para determinar acuradamente o valor em vitamina A, os vários carotenóides ativos devem ser separados dos outros, identificados, medidos quantitativamente e calculados através de suas diferentes atividades biológicas. Qualquer método que não faça isso, mas con

sidera todos os carotenóides como pró-vitamina A, como é o  $\beta$ -caroteno, estará fazendo uma estimativa a mais de atividade de vitamina A. Recentemente Gebhardt e outros (20) determinaram o valor de equivalente em vitamina A de pêssegos, pelo método do A.O.A.C. e um novo método que separa e quantifica os carotenóides com propriedade de pró-vitamina A, individualmente. O valor do equivalente em vitamina A era quase o dobro para o primeiro método, em comparação com o segundo.

#### 2.4. Gosto e Odor

Na Tecnologia de Alimentos o sabor, como propriedade sensorial dos produtos, desempenha um papel preponderante. Em geral, a diferença entre um bom vinho e um outro de qualidade inferior, não consiste somente na proporção dos componentes majoritários senão, em um conjunto de propriedades sensoriais harmoniosamente combinadas, que produzem ou não, uma sensação de satisfação em quem o experimenta. Diz-se o mesmo para qualquer outro alimento, como uma fruta, um pão, uma bebida, etc. (8).

Encontrar o fator que determina essa sensação de sabor e os parâmetros que a identificam, representa, atualmente, um desafio ao Tecnólogo de Alimentos. Sabe-se que o sabor é uma propriedade sensorial complexa e, no mecanismo de sua percepção, três órgãos sensoriais principais estão envolvidos: olfato, gosto e tato. Apesar de sua avaliação ser altamente subjetiva, o sabor é influenciado por outros fatores externos como, por exemplo, a aparência (forma e tamanho), a cor e a temperatura

do produto. Um dos fatores que tem maior influência no sabor é o aroma. Se um alimento carece de aroma, seu sabor se reduz às qualidades do doce, salgado, ácido e amargo (8).

O aroma é produzido pela estimulação dos receptores olfativos, (epitélio olfativo), por substâncias gasosas; isto motivou os pesquisadores ao estudo dos componentes voláteis dos alimentos. Deste modo, uma grande parte das investigações visaram a estabelecer os constituintes voláteis dos produtos e sua concentração, enquanto que outras estudam a importância da intensidade e qualidade do aroma nos alimentos. O desenvolvimento da cromatografia de gás, introduzida por James Martin em 1952, tem permitido, durante os últimos anos, um grande progresso na separação e identificação dos componentes voláteis de muitos alimentos. Deste modo, conseguiu-se a identificação de um número extraordinário dos constituintes do aroma (8).

Embora a cromatografia de gás seja um excelente instrumento para a separação e tentativa de identificação dos materiais voláteis em alimentos, a técnica irá complementar, não substituir, a análise sensorial (51).

Segundo Amerine e outros (2), na análise sensorial pode-se usar o teste de diferença, quando se quer desenvolver novos produtos ou verificar a qualidade de um novo produto. O teste pareado e o triangular são os mais usados. Depois que a diferença é conhecida pode-se pedir a preferência. É importante a escolha correta da equipe e das condições da amostra, pois a

equipe deve ser consistente nos seus resultados, enquanto que as amostras não devem apresentar variações entre elas durante a prova.

O teste de odor pelo nariz é um teste sensorial que foi estudado por Stone (50). Ele disse que são usados os mesmos tipos de testes para sabor, como: pareado, triangular, duo-trio, etc., mas os cuidados em relação a equipe de provadores, parâmetros da amostra, condições ambientais, etc., devem ser mais rigorosos que para o teste de sabor. Isto porque para o teste de odor pelo nariz os parâmetros e variáveis são mais difíceis de serem controlados do que para o teste de sabor.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Matéria Prima

Para determinação de carotenóide em sucos de caju e maracujá foram utilizados sucos processados e não-processados.

Os processados foram sucos simples, pasteurizados, fabricados e engarrafados no Nordeste do País, adquiridos no comércio local. Foram usados duas marcas distintas A e B de sucos comerciais. Para cada marca as amostras foram retiradas de dois lotes distintos, misturando-se duas garrafas em cada lote e pesando-se duas amostras de 100g para caju e duas de 50g para maracujá. Estas amostras foram centrifugadas para retirar a maior parte da água que já estava separada na garrafa, usando-se somente a polpa na determinação dos carotenóides, já que a água fica praticamente sem cor nenhuma.

Os sucos não-processados foram obtidos de dois lotes diferentes de frutas, com oito a dez frutas cada um. No caso do caju, estas frutas procederam do Nordeste do País, sendo o lote 1 de Recife e o 2 de Fortaleza, que foram enviadas por avião logo após a colheita. As frutas foram desintegradas inteiras, sem a castanha, num liquidificador, até formar uma pasta. Foram então tomadas duas amostras de 100g cada para a extração dos carotenóides. O suco de maracujá foi obtido de dois lotes de fru

tas, sendo um adquirido numa fazenda local (lote 1) e o outro numa feira-livre (lote 2). As frutas foram desintegradas num liquidificador usando-se apenas a polpa e a semente presa à ela. A extração dos carotenóides foi feita tomando-se duas amostras deste suco com 50g cada uma. É necessário explicar dois aspectos importantes no suco não-processado de maracujá. Como ele foi comparado com o suco processado, foi necessário acertar o °Brix, adicionando-se água, pois o suco processado tinha o Brix de aproximadamente 9, enquanto que o não-processado estava com cerca de 13. Outra consideração importante foi que a amostra de suco não-processado foi pesada com a semente, o que daria um peso total menor de polpa, em relação ao suco processado obtido sem semente. No caso de suco de caju não houve este tipo de problema, pois o °Brix para os dois sucos, processado e não-processados, foi cerca de 13.

As outras propriedades físicas, químicas e sensoriais estudadas, foram comparadas entre os sucos clarificados e não-clarificados de caju e maracujá, para apenas a marca A, já que, neste caso, o interesse era apenas comparar as características dos sucos com e sem polpa. Para a amostragem foram também misturadas duas garrafas de lotes diferentes. A determinação de cada propriedade foi feita com seis repetições à fim de se obter uma média que desse uma comparação significativa entre os sucos com e sem polpa.

### 3.2. Determinação dos Carotenóides

Todas as operações a partir da extração foram feitas no

escuro, com as luzes apagadas, e o material com o pigmento, protegido com papel de alumínio. Os solventes usados foram todos destilados para retirar as impurezas. O método de determinação foi obtido do trabalho de Rodriguez e outros (44).

### 3.2.1. Extração e Separação

A extração dos pigmentos foi feita agitando-se a amostra num liquidificador com acetona resfriada. Em seguida foi feita a filtração em funil de Buchner com vácuo. Esta operação de extração e filtragem foi repetida até que o resíduo ficasse sem cor nenhuma.

Os pigmentos dissolvidos em acetona foram transferidos para éter de petróleo, colocando-se 100 ml de éter de petróleo num funil de separação e adicionando-se aos poucos a solução pigmento-acetona. Após cada adição de pigmento, colocou-se grande quantidade de água destilada, e depois da separação das duas fases, a água da camada inferior foi descartada juntamente com a acetona, passando os pigmentos para o éter de petróleo. Esta lavagem foi feita até que todo o pigmento fosse transferido para o éter de petróleo, e então foram feitas mais quatro lavagens com água destilada para que a acetona fosse retirada completamente.

### 3.2.2. Saponificação

Depois de transferidos os pigmentos para o éter de petróleo foi feita a saponificação com igual volume de 10% de

KOH em metanol, por toda a noite. Esta saponificação é feita para separar os lipídeos dos carotenóides, além de quebrar a esterificação de alguns carotenóides que possuem grupos hidroxilas na molécula.

A solução de pigmentos já saponificada foi então lavada com água, num funil de separação do mesmo modo como foi feito para a transferência dos pigmentos da acetona para o éter de petróleo. Foi então adicionado sulfato de sódio à solução de pigmento que ficou por 3 horas na geladeira para secar a água que ainda houvesse em solução.

### 3.2.3. Cromatografia em coluna

A solução de pigmentos foi concentrada até cerca de 20 ml num evaporador rotatório a vácuo, marca Buchler.

Foi usada uma coluna de vidro empacotada a vácuo com MgO:Hyflo supercel (1:2) com as dimensões de 2 cm de diâmetro por 20 cm de altura. Uma pequena quantidade de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi adicionada no topo da coluna, para prevenir que passasse para coluna alguma água ainda restante na amostra. A coluna foi molhada com éter de petróleo e a amostra foi então eluída com 50 ml dos seguintes solventes: 2% e 5% de éter etílico, 2%, 5%, 8% e 10% de acetona, todos dissolvidos em éter de petróleo. Para o suco de caju foi usado somente até 8% de acetona.

Os pigmentos menos polares foram facilmente eluídos e recolhidos por baixo da coluna. Os mais polares que ficaram retidos

na coluna foram retirados após a completa secagem da coluna pelo vácuo, cortando-se as bandas coloridas e extraíndo-se cada uma delas com acetona pura num funil com filtro sinterizado.

Cada fração recolhida com acetona foi transferida para o éter de petróleo e concentrada ou diluída, conforme necessário, até um volume conhecido.

Algumas frações ainda eram misturas de dois ou mais carotenóides. Estes foram separados em outra coluna de óxido de alumínio neutro, eluídos com 1% a 5% de éter etílico em éter de petróleo.

#### 3.2.4. Identificação

A identificação de cada fração foi feita através dos espectros de absorção corridos entre 350 e 550 nm num espectrofotômetro de feixe duplo de marca Perkin-Elmer e modelo 356.

É característica dos carotenóides apresentarem três máximos de absorção. Estes três picos foram então comparados com valores já tabelados para vários carotenóides, sendo assim identificados (14). Além dos picos de absorção máxima foi levado em conta para a identificação a ordem de saída de cada fração na coluna.

Para muitos dos carotenóides a identificação foi confirmada, fazendo-se cromatografia em camada delgada usando-se placas de vidro com sílica-gel e 3% de metanol em benzeno como solvente.

Os valores de Rf caracterizavam os diferentes carotenóides, por exemplo, os mais polares, com grupos hidroxilas, tinham menores valores de Rf (44).

Outros testes confirmativos empregando reações químicas foram aplicados em alguns dos carotenóides. Um teste feito foi para verificar a existência de grupo epóxido na molécula, expondo a placa de camada delgada a vapores de HCl por alguns minutos. O teste era considerado positivo quando as manchas passavam de amarelas ou laranjas para azuis ou verdes (24). Um segundo teste aplicado foi para a determinação de isômeros na forma *cis* ou *trans*. Para tanto eram adicionadas ao pigmento, algumas gotas de iodo dissolvido em éter de petróleo, com exposição a luz por 5 minutos. Se o carotenóide fosse *trans*, que é a forma mais comum, o iodo iria catalizar a isomerização, mudando para a forma *cis*, que resultaria num espectro de absorção com os comprimentos de onda das absorções máximas mais baixos. Se já estivesse na forma *cis* não haveria mudança nos comprimentos de onda (14).

Foi necessária a aplicação de um outro teste para apenas uma das frações do suco processado A, pois tal carotenóide apresentou um espectro de absorção não característico em plantas, mas sim em animais. Para confirmação de tal fato, foi aplicado um teste que se baseia na redução do carotenóide, que é um ceto-carotenóide, pela adição de alguns cristais de boridrato de sódio numa solução do pigmento em etanol 95%. A reação levou pelo menos 3 horas no refrigerador. A redução do pigmento

resulta na transformação do único máximo de absorção do ceto-carotenóide em três máximos do hidróxi-carotenóide (43).

### 3.2.5. Determinação Quantitativa

As determinações quantitativas de cada fração foram feitas a partir das absorbâncias máximas dadas nos espectrogramas. A quantidade em mg de cada carotenóide foi calculada aplicando-se a lei de Beer ( $A = abc$ ). Os valores das absortividades para cada carotenóide identificado foram obtidos da tabela feita por Davies (14) onde ele dá valores dos coeficientes de extinção ( $E \frac{1\%}{1\text{cm}}$ ) que devem ser divididos por 10 para a transformação em absortividades. Para a última fração tanto do suco de caju como de maracujá, onde o aurocromo, criptocromo e auroxantina estão misturados, foi utilizada a absortividade do aurocromo, obtendo-se assim resultados aproximados destes carotenóides. O resultado final foi expresso em  $\mu\text{g}$  de carotenóide por grama de amostra.

### 3.3. Cálculo do Valor de Vitamina A

Devido aos resultados incorretos obtidos no método do A.O.A.C. (3), como discutido na revisão bibliográfica, o cálculo de vitamina A foi feito a partir da atividade pró-vitamina A de cada carotenóide. Por exemplo, o  $\beta$ -caroteno que contém dois anéis  $\beta$ -ionona não substituídos tem 100% de atividade vitamínica. Os carotenóides com apenas um anel  $\beta$ -ionona não substituído tem 50% como o  $\alpha$ -caroteno (4).

No resultado final o equivalente em vitamina A deve ser trans formado em valor de vitamina A. Assim, 1  $\mu\text{g}$  de  $\beta$ -caroteno, que tem 100% de atividade vitamínica, corresponde a 0,5  $\mu\text{g}$  de vita mina A. Do mesmo modo, 1  $\mu\text{g}$  de  $\alpha$ -caroteno e  $\gamma$ -caroteno, que possuem 50% de atividade vitamínica, correspondem a 0,25  $\mu\text{g}$  de vitamina A (27).

#### 3.4. Separação e determinação do teor de polpa

A polpa foi separada do suco usando-se a centrifugação se guida por uma filtração a vácuo. Na centrifugação foi usada a centrífuga marca Damon/IEC Division, modelo IEC HN-S, com rotor nº 816 com oito tubos de 50 ml cada, velocidade de 2000rpm e tempo de 10 minutos (18). A filtração foi realizada para se parar alguma possível polpa que ainda tivesse ficado em suspen são durante a decantação do suco. Para tanto foi utilizado o funil de Buchner e trompa de vácuo.

A quantidade de polpa foi determinada através da centrifugação e os resultados foram expressos em % peso de polpa/peso do suco com polpa.

#### 3.5. Determinação dos sólidos solúveis ( $^{\circ}$ Brix)

O  $^{\circ}$ Brix foi lido no refratômetro Abbé Carl Zeiss, modelo A, utilizando-se a tabela de correção de temperatura para 20 $^{\circ}$ C, segundo método da A.O.A.C. nº 22.024 (3).

### 3.6. Determinação de sólidos insolúveis

Os sólidos insolúveis foram obtidos através da diferença entre os sólidos totais e os sólidos solúveis. Os sólidos totais foram determinados em amostras retiradas do suco com polpa, que foram parcialmente secas no vapor de um banho-maria. Depois elas foram colocadas numa estufa a vácuo, na temperatura de 70°C, até secar completamente (peso constante), segundo método da A.O.A.C. nº 22.018 (3). As amostras depois de secas foram pesadas, obtendo-se assim a % de sólidos totais em relação aos pesos iniciais das amostras. Os sólidos solúveis foram determinados através de leitura do °Brix feitas em refratômetro.

### 3.7. Determinação do pH

O pH foi medido pelo potenciômetro marca Beckman, modelo Expandomatic SS-2. A calibração do aparelho foi feita com os tampões de pH 7,0 e 4,0. As temperaturas dos respectivos tampões e amostras também foram calibradas no aparelho.

### 3.8. Determinação dos Açúcares Redutores e Totais

Foi utilizado o método volumétrico de Lane-Eynon, segundo método do A.O.A.C. nº 31.050 (3). Os resultados foram expressos em % de glicose para açúcares redutores e totais.

### 3.9. Determinação da Acidez Total Titulável

A titulação foi feita usando-se NaOH 0,1N e potenciômetro para indicar o fim da titulação (pH = 8,1), segundo método da

A.O.A.C. nº 22.061 (3). Os resultados foram expressos em percentagem do ácido predominante. Os ácidos predominantes para cada suco são os seguintes: Caju - Ácido Málico (40).

Maracujá - Ácido Cítrico (39)

### 3.10. Determinação de Ácido Ascórbico

Foi utilizado o método que emprega o sal sódico de 2,6 diclorofenolindofenol. Os resultados foram expressos em mg de ácido ascórbico por 100g de amostra (37).

### 3.11. Determinação de Ácido Tânico (Taninos)

Foi utilizado o método fotocolorimétrico, usando-se o reagente de Folin-Denis e o espectrofotômetro marca Carl Zeiss, modelo PMQ II. Os resultados foram expressos em mg de ácido tânico por 100 ml de amostra, segundo método da A.O.A.C. nº9.098, 9.099 (3).

### 3.12. Métodos Organolépticos: Gosto e Odor

Nos dois sucos, caju e maracujá, foram avaliadas as qualidades organolépticas de gosto e odor. A finalidade destes testes sensoriais foi a de verificar diferenças e preferências para os sucos com polpa e sem polpa das duas frutas.

A metodologia empregada na preparação das amostras foi sempre a mesma, a fim de se evitar gostos e odores estranhos. Assim, todos os sucos foram centrifugados e filtrados. Os sucos de caju e maracujá são concentrados em relação ao sabor no seu esta

do natural, por isso eles foram diluídos para o consumo. Estas diluições foram escolhidas por uma equipe de provadores previamente selecionada.

Os sucos foram servidos aos provadores em cabines de degustação no laboratório de análise sensorial. Para disfarçar a presença visual da polpa no suco, foram empregados copinhos plásticos pintados de preto, com tampas de papel de alumínio e canudinhos. A temperatura das amostras durante os testes foi a ambiente (25°C), e o volume utilizado foi de 30 ml. Apenas para o teste de sabor adicionou-se açúcar (10%), para que o suco fosse provado da maneira como ele é normalmente consumido.

### 3.12.1. Teste de Diluição das Amostras e Seleção da Equipe de Provadores

Quando se extrai o suco de caju e maracujá, esses são considerados concentrados quanto às suas características organolépticas. Por isso são normalmente ingeridos após conveniente diluição.

Os sucos comerciais empregados não apresentavam indicações para suas diluições. Observou-se que as recomendações para preparação fornecidas por algumas marcas comerciais destes sucos - conduziam à uma grande variação quanto a uma diluição ideal. Por isso foi feito um teste sensorial preliminar, para cada suco, a fim de se encontrar tal diluição. O teste foi realizado por quatro pessoas não treinadas do laboratório, e constou da preparação de dez diluições, variando de 50% até 5% (V/V) de

suco em água, em intervalos de 5%. A melhor diluição para cada suco foi determinada pela média das opiniões dos provadores. A etapa seguinte constou de teste triangular aplicado à comparação da diluição preliminarmente escolhida para cada suco, com e sem polpa, com as diluições imediatamente superiores e inferiores, separadamente. Participaram do teste 14 pessoas que deveriam reconhecer a amostra diferente das três apresentadas através de sorteio, e distribuídas em blocos de 3x3 com 3 repetições. Os resultados de cada provador que apresentou um mínimo de 75% de acerto na diferença entre as amostras, permitiram selecionar a equipe. Paralelamente foi solicitada a todos os participantes, a escolha da amostra preferida. Somente as respostas dos selecionados para a equipe foram levadas em consideração, as quais indicaram as diluições ideais para cada suco, com e sem polpa. (Ficha I).

### 3.12.2. Teste de Diferença e Preferência para Sabor

O teste utilizado foi o Pareado Direcional. Neste caso, o provador devia degustar vários pares de amostras e observar se havia ou não diferença entre cada um, verificando a intensidade da diferença e a preferência em relação ao sabor. (Ficha II).

Com as diluições escolhidas no teste anterior foram diferentes para cada suco, com e sem polpa, aplicou-se o teste pareado da seguinte maneira, para os sucos de caju e maracujá:

1. amostra A com diluição D1 x amostra B com diluição D1;

FICHA I.

NOME \_\_\_\_\_

DATA \_\_\_\_\_

PRODUTO \_\_\_\_\_

Em cada prova, duas das três amostras são iguais e uma é diferente. Assinale, por favor, a amostra diferente e dê a sua preferência.

	<u>Nº AMOSTRA</u>	<u>PREFERÊNCIA</u>	
	Diferentes	Diferente	Iguais
1 <sup>a</sup> Prova	_____	_____	_____
2 <sup>a</sup> Prova	_____	_____	_____
3 <sup>a</sup> Prova	_____	_____	_____

COMENTÁRIOS: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

FICHA II.

NOME: \_\_\_\_\_ PRODUTO: \_\_\_\_\_

DATA: \_\_\_\_\_

Prove, por favor, cada par de amostras independentemente e diga se existe alguma diferença entre elas. Assinale então o grau de diferença e indique sua preferência.

	<u>Existe Diferença?</u>		<u>Grau de Diferença</u>			<u>Preferência</u>
	Sim	Não	Nenhum	Peq.	Reg.	Gde.
1º par: _____	_____	_____	_____	_____	_____	_____
2º par: _____	_____	_____	_____	_____	_____	_____
3º par: _____	_____	_____	_____	_____	_____	_____
4º par: _____	_____	_____	_____	_____	_____	_____

COMENTÁRIOS: \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

2. amostra A com diluição D2 x amostra B com diluição D2;

3. amostra A com diluição D1 x amostra B com diluição D2;

sendo que: A - suco com polpa;

B - suco sem polpa;

D1 - diluição preferida para o suco com polpa;

D2 - diluição preferida para o suco sem polpa.

Assim foram feitas três comparações para cada suco, a fim de se obter um resultado mais conclusivo.

As amostras foram apresentadas aos provadores através de um sorteio, em blocos de 2x4, com três repetições, utilizando-se as quatro combinações possíveis de A com B.

### 3.12.3. Teste de Diferença para Odor

O teste aplicado neste caso foi o pareado para diferença e escolha da amostra com odor mais intenso. (Ficha III). O teste foi realizado do mesmo modo que o pareado para sabor em relação às diluições. As amostras foram apresentadas aos provadores por sorteio, em blocos de 2x4, com três repetições.

FICHA III.

NOME: \_\_\_\_\_ DATA: \_\_\_\_\_

PRODUTO: \_\_\_\_\_

Por favor, aspire cada par de amostras independen  
temente e diga se existe alguma diferença entre elas. Em se-  
guida indique a amostra de odor mais intenso.

	Existe Diferença?		Nº de amostra de odor mais intenso
	Sim	Não	
1 <sup>a</sup>	_____	_____	_____
2 <sup>a</sup>	_____	_____	_____
3 <sup>a</sup>	_____	_____	_____
4 <sup>a</sup>	_____	_____	_____

COMENTÁRIOS: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Carotenóides do Suco de Caju Processado e Não-Processado

#### 4.1.1. Composição Qualitativa

Oito carotenóides foram detectados tanto nos sucos processados quanto nos não-processados. A separação destes pigmentos na coluna de MgO: Hyflosupercel está apresentada na Figura-2. A identificação de cada carotenóide foi feita com o espectro de absorção visível, ordem de saída da coluna, valor de Rf na camada delgada de sílica-gel e, em alguns casos, reações químicas. Tais critérios de identificação estão resumidos no Quadro V. O cromatograma em camada delgada com os valores de Rf estão apresentados na Figura-3. A Figura-16, mostra as estruturas dos carotenóides identificados.

A fração nº 1 apresentou o espectro de absorção típico do  $\alpha$ -caroteno com máximos em éter de petróleo em 420, 443, 472 nm (Figura-5). A ordem de saída na coluna e o valor de Rf (0,97) concordaram com a identificação desta fração como  $\alpha$ -caroteno.

O espectro de absorção da fração 2 é característico do  $\beta$ -caroteno com máximos em éter de petróleo em 448, 476 nm e uma inflexão em 425 (Figura-6). Além disso, a ordem de saída na colu

QUADRO V - Composição Qualitativa dos Carotenóides no Suco de Caju.

Fração	Identificação	Absorção em Éter de Petróleo (nm)	Valores de Rf Camada Delgada de Sílica-Gel	Reações Químicas
1	$\alpha$ -caroteno	420, 443, 472	0,97	-
2	$\beta$ -caroteno	(425) <sup>a</sup> , 448, 476	0,98	-
3	$\zeta$ -caroteno	378, 399, 424	0,96	-
4	<i>cis</i> - $\beta$ -caroteno	(421) <sup>a</sup> , 444, 472	0,97	teste com iodo - <i>cis</i> teste para epóxido - -
5	criptoxantina <sup>b</sup>	(424) <sup>a</sup> , 447, 474	0,52	teste com iodo - <i>trans</i> teste para epóxido - -
6.a	aurocromo	379, 400, 425	0,99	teste para epóxido - +
6.b	criptocromo <sup>b</sup>	379, 400, 425	0,52	teste para epóxido - +
6.c	auroxantina <sup>b</sup>	379, 400, 425	0,46	teste para epóxido - +

<sup>a</sup> o parêntese significa uma inflexão no lugar de um pico.

<sup>b</sup> identificação por tentativa.

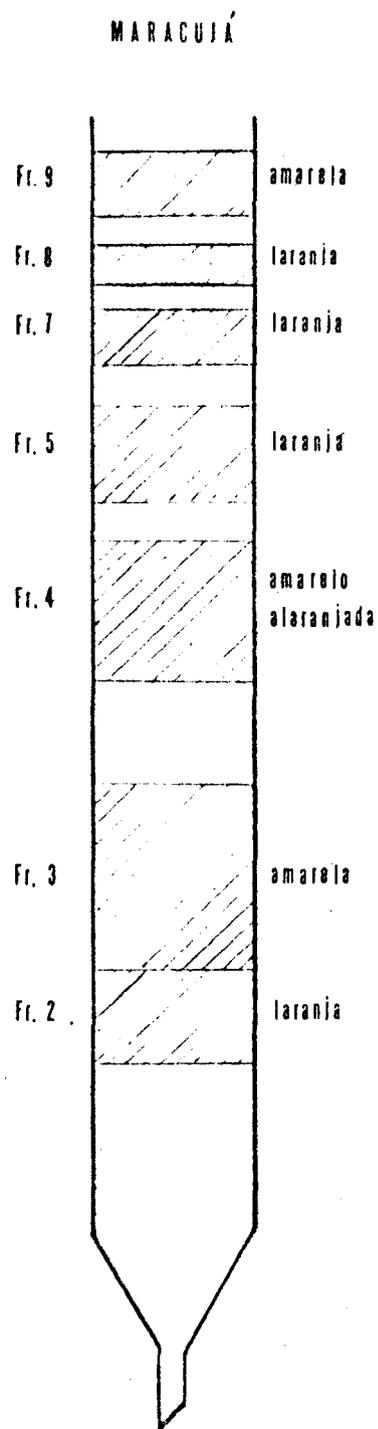
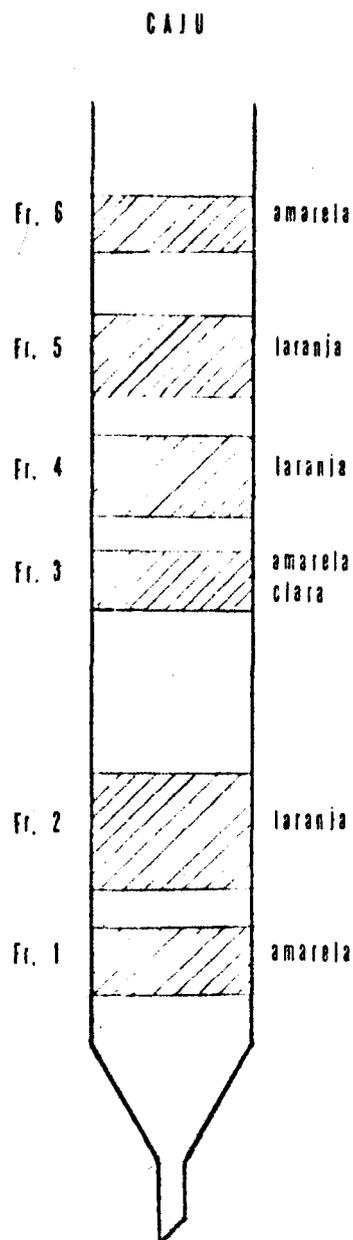


Figura 2 - Separação dos Carotenóides dos Sucos de Caju e Maracujá na Coluna MgO:Hy-flosupercel.

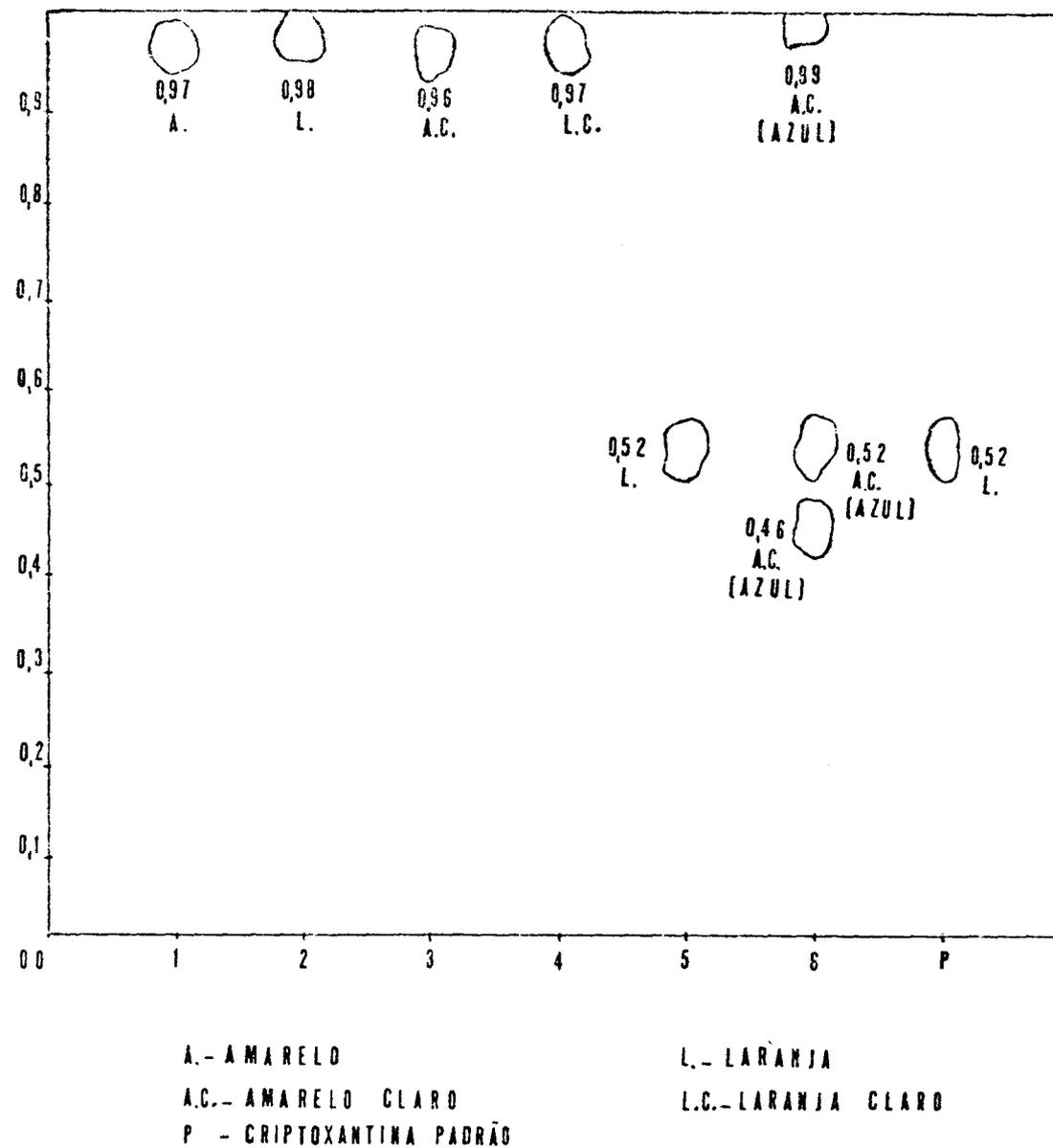
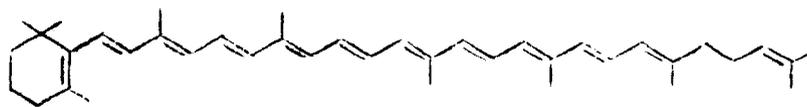
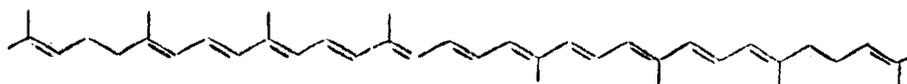


Figura 3 - Cromatograma em Camada Delgada de Silica-Gel dos Carotenóides do Suco de Caju.

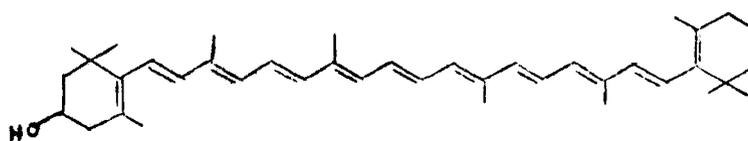




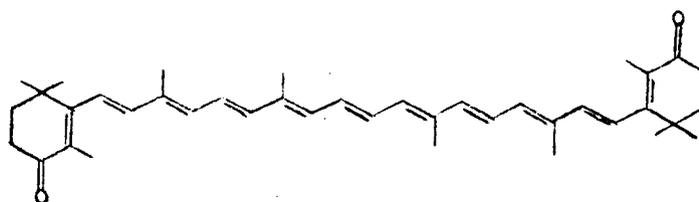
$\beta$  - caroteno



licopeno

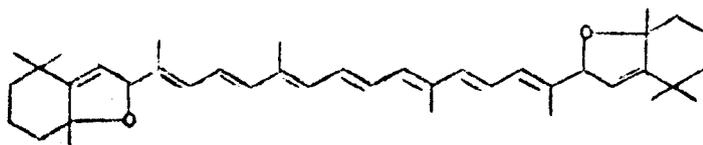


criptoxantina

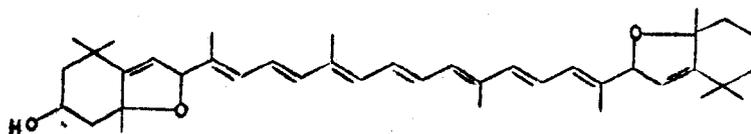


cantaxantina

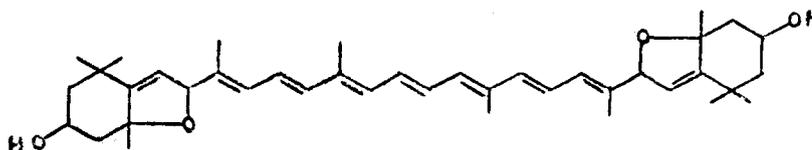
Figura 16 - Continuação.



aurocromo



criptocromo



auroxantina

Figura 16 - continuação.

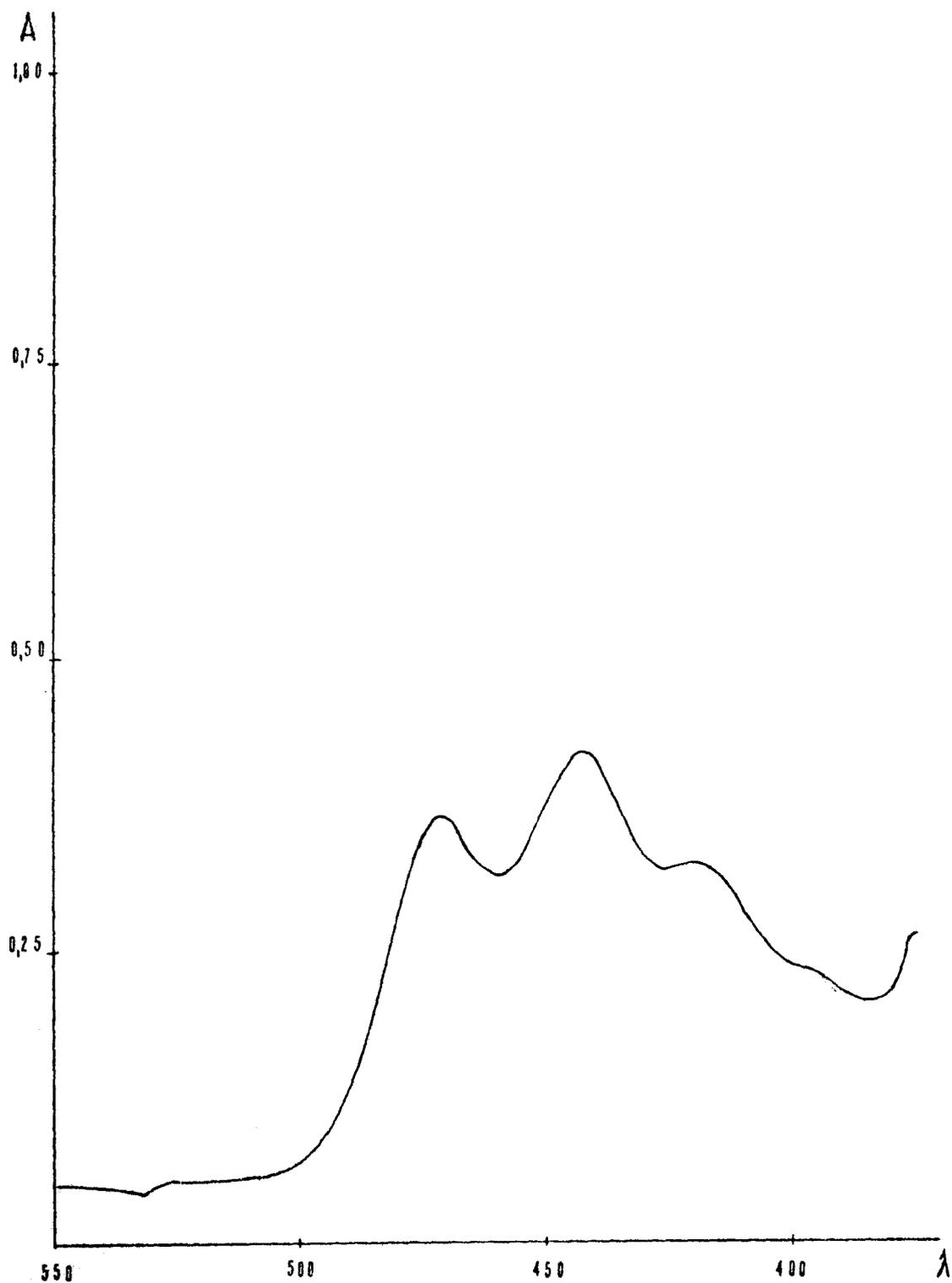


Figura 5 - Espectro de Absorção das Frações 1 dos Sucos de Caju e Maracujã ( $\alpha$ -caroteno).

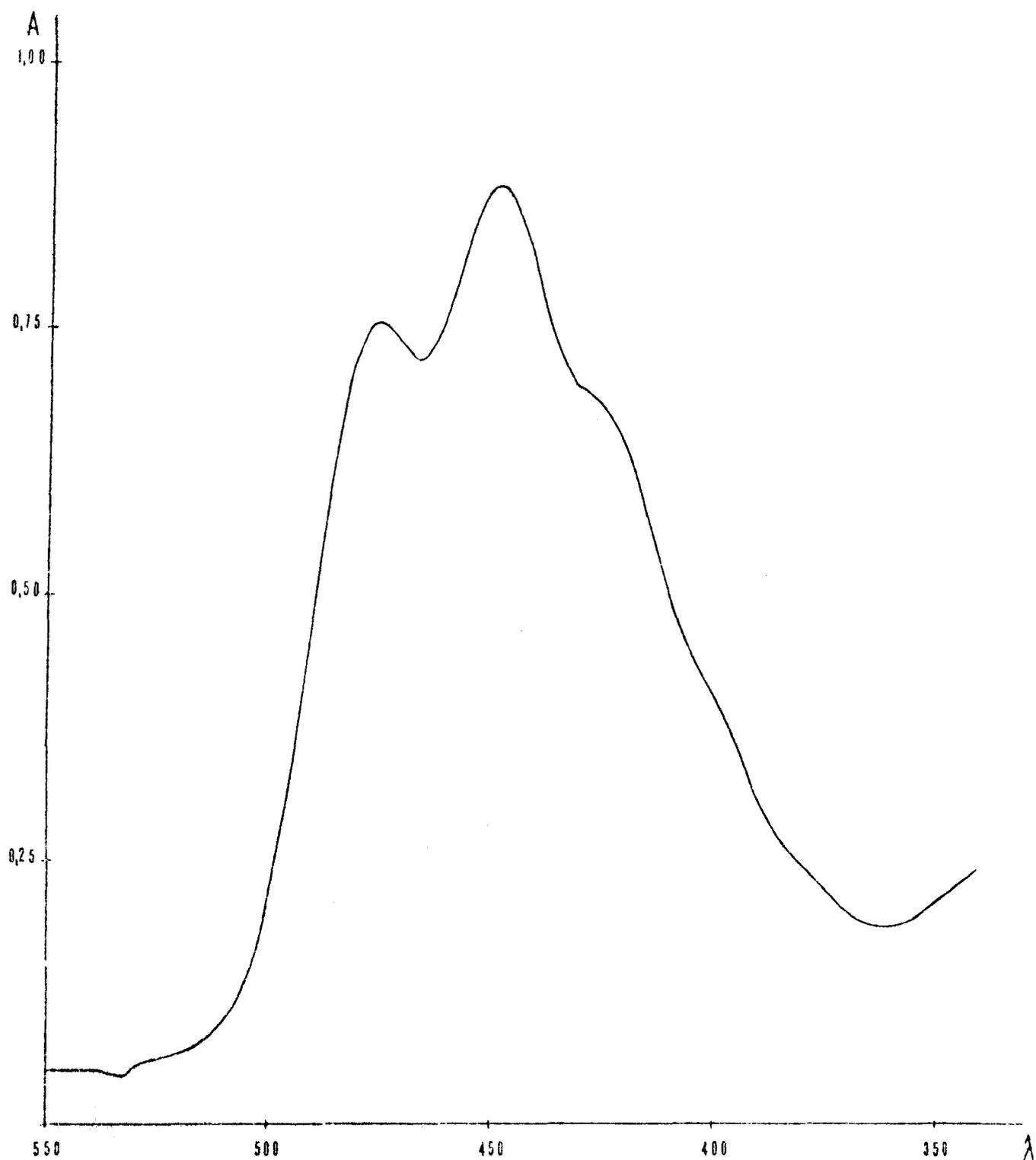


Figura 6 - Espectro de Absorção das Frações 2 dos Sucos de Caju e Maracujã ( $\beta$ -caroteno).

na e o valor de Rf (0,98) também foram levados em conta na identificação.

Através do espectro de absorção, 378, 399, 424 nm em éter de petróleo (Figura-7), o Rf (0,96) e a ordem de saída na coluna, a fração 3 foi facilmente identificada como  $\zeta$ -caroteno. A baixa absorbância deste pigmento é devido à presença de somente sete ligações duplas conjugadas na molécula (Figura-16).

A fração 4, com espectro de absorção 4 nm mais baixo que o do  $\beta$ -caroteno, 421, 444, 472 em éter de petróleo (Figura-8), foi identificado como *cis*- $\beta$ -caroteno. Este resultado foi confirmado pelo valor de Rf (0,97) e principalmente pelo teste de iodo. Não houve mudanças no espectro de absorção, com adição de iodo, indicando que o pigmento já está na forma *cis*. O iodo cataliza a isomeria de *trans* para *cis*.

O espectro de absorção da fração 5 foi semelhante ao do  $\beta$ -caroteno (Figura-9), mostrando que a molécula possui sua estrutura básica. Entretanto, o valor marcadamente baixo do Rf(0,52) indica a presença de um grupo hidroxila. A fração percorreu a placa juntamente com a criptoxantina padrão extraída do mamão na camada delgada, evidenciando que o pigmento é a criptoxantina (3-OH- $\beta$ -caroteno). Para uma identificação conclusiva em relação ao número e posição do grupo hidroxila poderiam ser feitas as reações de acetilação com anidrido acético, metilação com metanol acidificado e desidratação com clorofórmio acidificado (14).

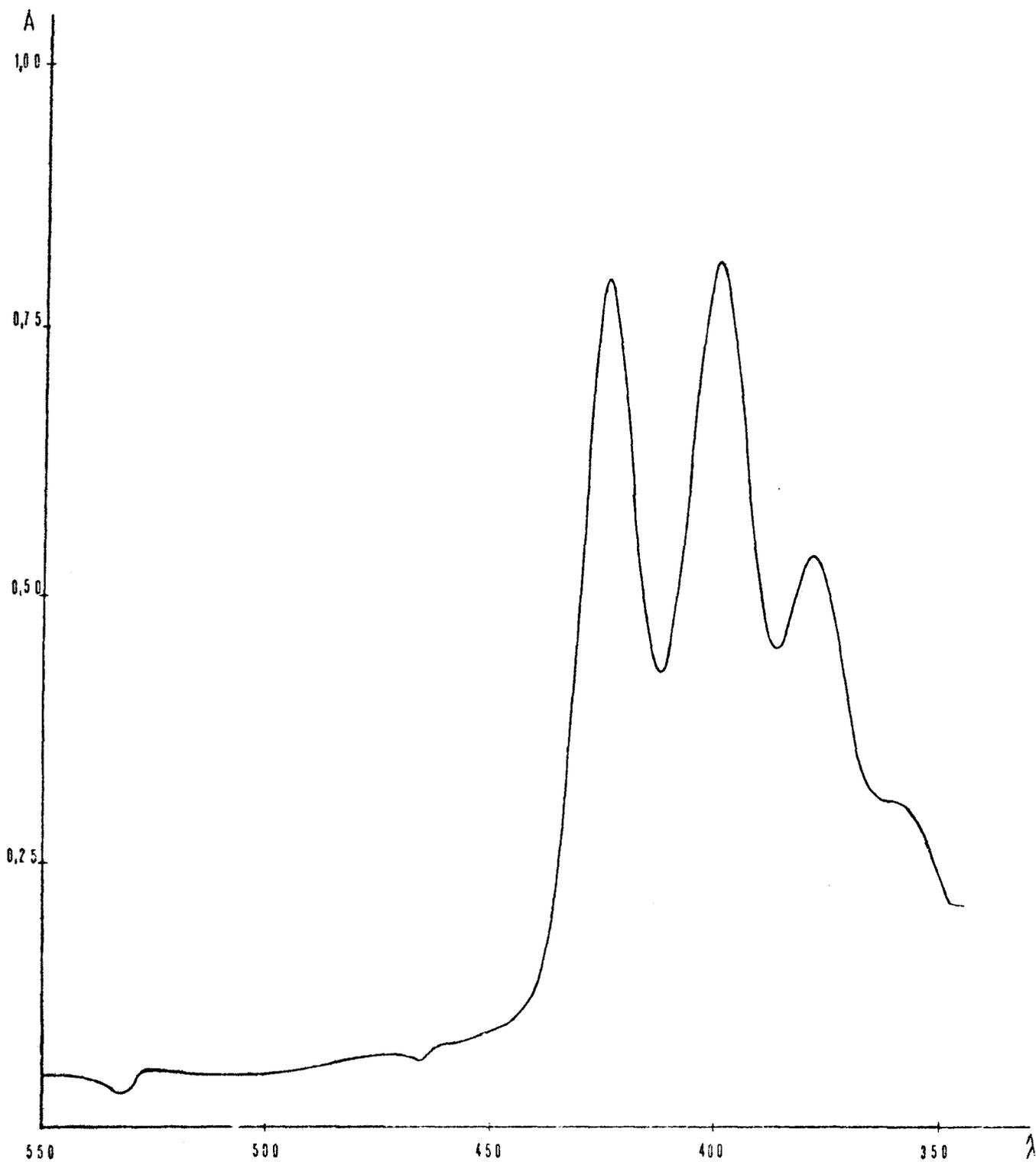


Figura 7 - Espectro de Absorção das Frações 3 dos Sucos de Caju e Maracujá ( $\zeta$ -caroteno).

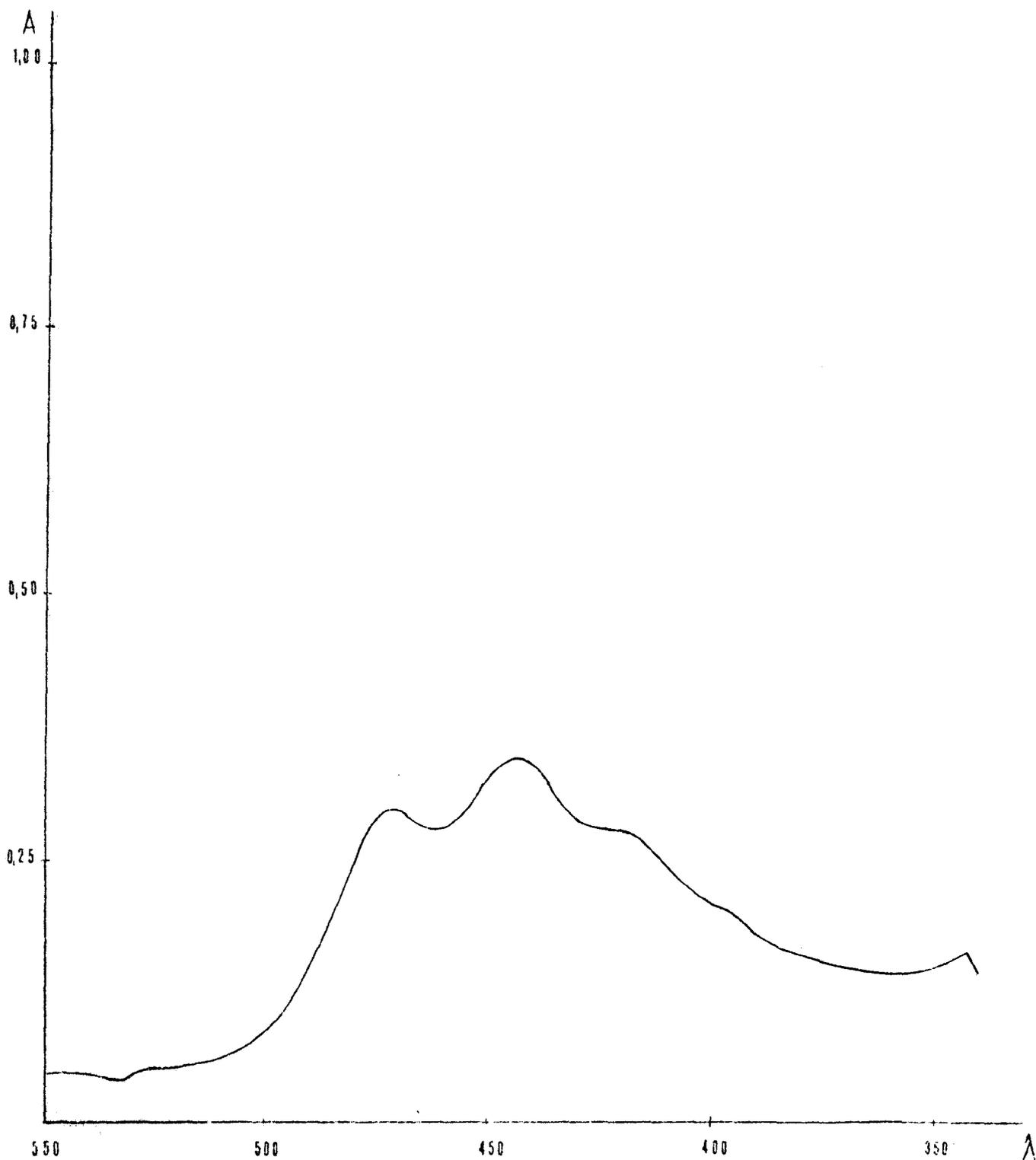


Figura 8 - Espectro de Absorção da Fração 4 do Suco de Caju  
(*cis*- $\beta$ -caroteno)

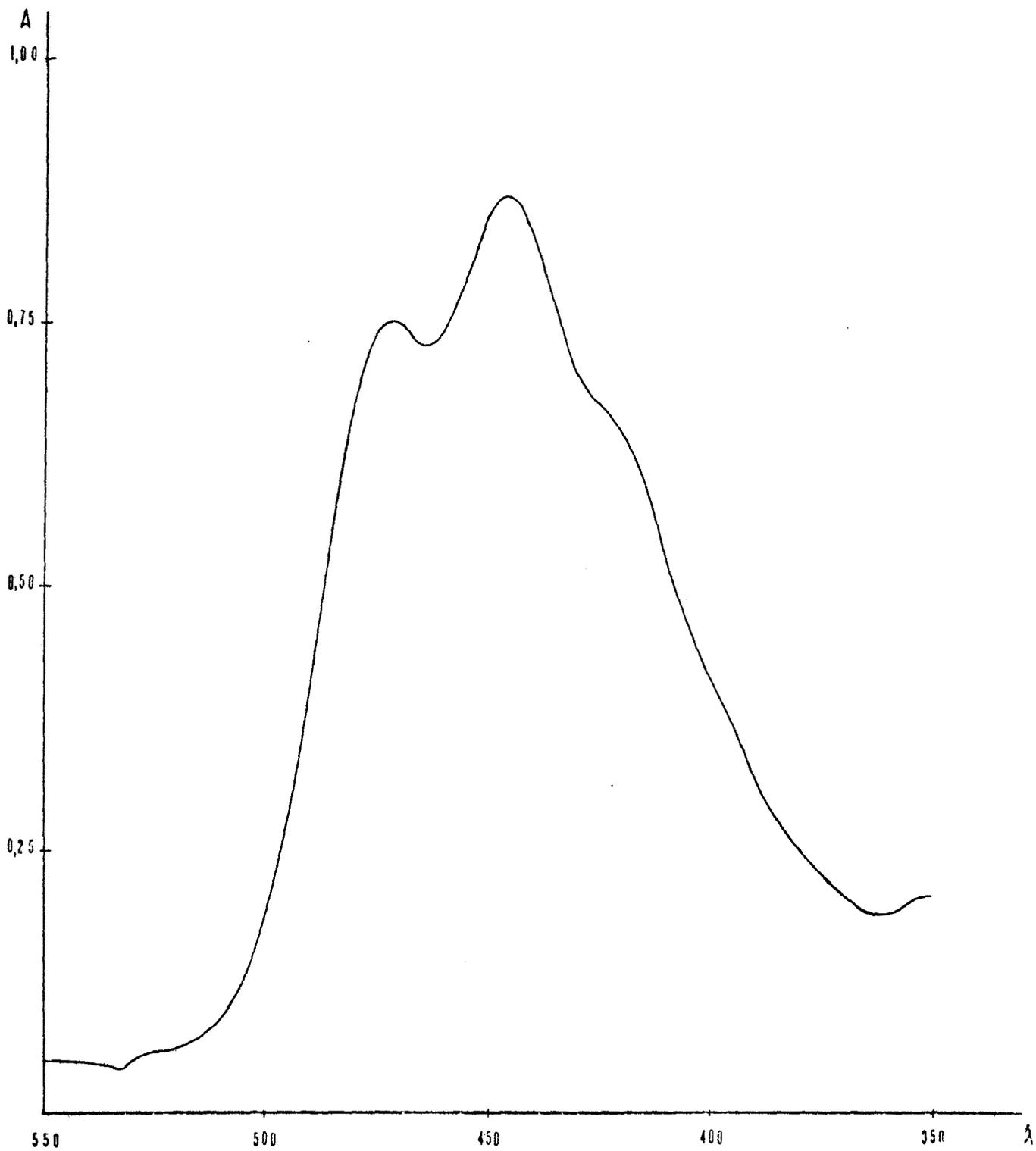


Figura 9 - Espectro de Absorção da Fração 5 do Suco de Caju (criptoxantina).

A fração 6 apresentou três manchas isoladas na cromatografia em camada delgada. Contudo, os espectros de absorção foram iguais para os três carotenóides. Na exposição da placa de sílica-gel a vapores de HCl, as três manchas mudaram a cor de amarelo para azul, indicando tratar-se de epoxicarotenóides. Segundo o valor de Rf (0,99), a fração 6.a foi identificada como aurocromo (5,8, 5', 8'-diepoxi- $\beta$ -caroteno). A fração 6.b percorreu a placa de sílica-gel na região dos monohidroxicarotenóides (Rf = 0,52), como a criptoxantina. Portanto, os resultados indicaram que a fração era o criptocromo (3-OH-5,8, 5', 8'-diepoxi- $\beta$ -caroteno). O terceiro carotenóide da fração 6, 6.c, foi identificado, por tentativa, como auroxantina (3,3'-diOH-5,8, 5', 8'-diepoxi- $\beta$ -caroteno), pois o valor de Rf foi o mais baixo (0,46), significando possivelmente a presença de dois grupos hidroxilas na molécula. Os máximos de absorção foram em 379, 400, 425 nm em éter de petróleo (Figura-15). A introdução dos dois grupos epóxis na forma furanóide diminui o número de ligações duplas conjugadas da estrutura básica do  $\beta$ -caroteno por quatro ligações. O aurocromo e derivados então possuem somente sete ligações e por isso têm máximos de absorção baixos, semelhantes ao  $\zeta$ -caroteno. Mas a diferença na afinidade com o adsorvente na coluna e o teste para epóxidos permitem fácil distinção entre eles.

A presença do *cis*- $\beta$ -caroteno e dos epóxidos da fração 6 pode ser devida a transformações durante a análise, durante o processamento ou eles podem realmente ser componentes naturais da

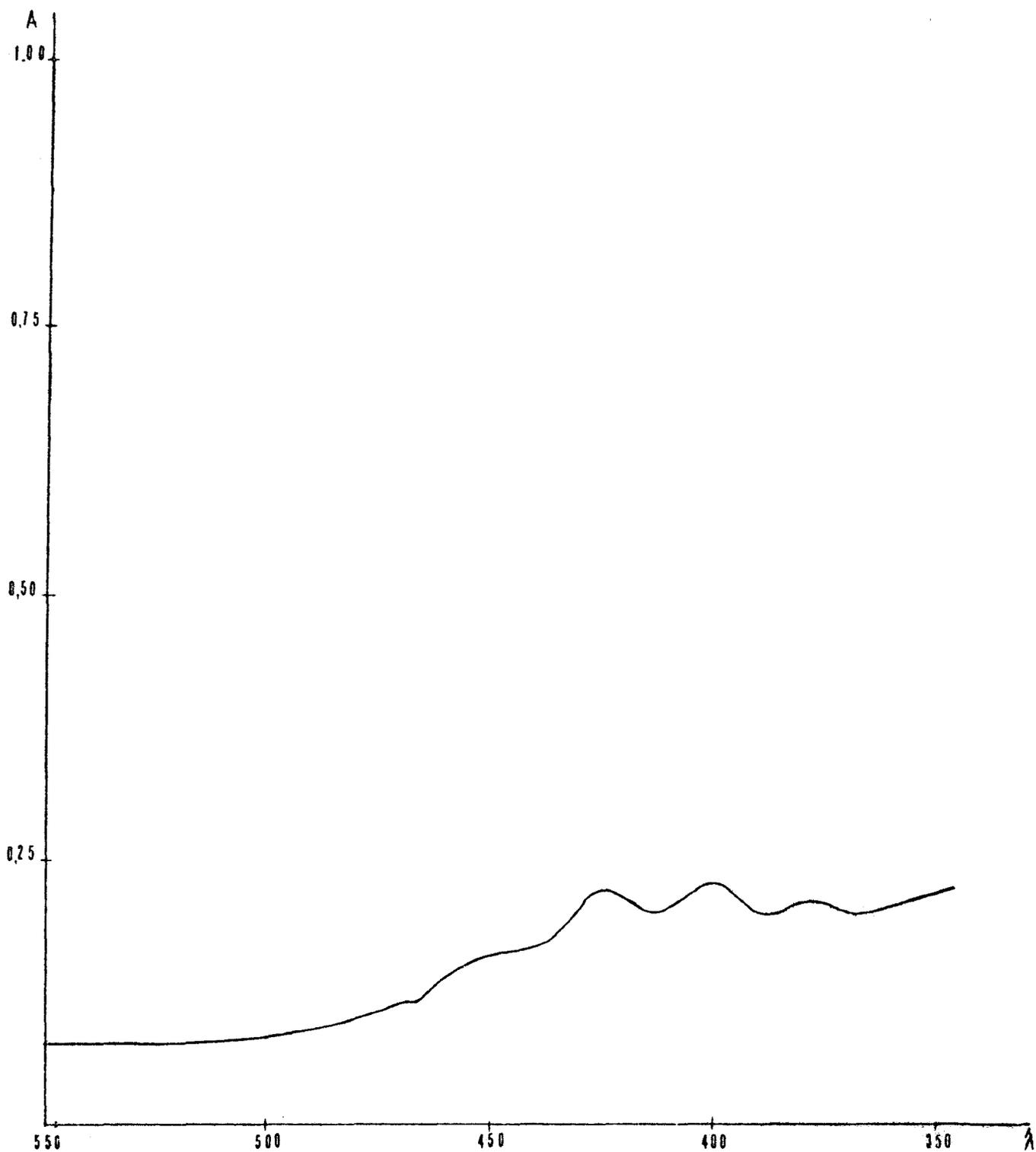


Figura 15 - Espectro de Absorção da Fração 6 do Suco de Caju e Fração 9 do Suco de Maracujã (aurocromo, criptocromo e auroxantina).

fruta. Neste caso, é mais provável que o *cis*- $\beta$ -caroteno seja componente natural, já que ele apareceu no caju e não foi encontrado no maracujá e, além disso, a quantidade foi maior no suco não-processado do que no processado. O *cis*- $\beta$ -caroteno e os epóxidos foram também identificados anteriormente em outras frutas tropicais como manga e mamão (32, 53).

#### 4.1.2. Composição Quantitativa

A composição quantitativa foi determinada a partir das absorções máximas aplicadas à lei de Beer. O resultado para cada suco corresponde à média das duplicatas. As determinações foram feitas em duplicatas para a verificação da reprodutibilidade do método, e verificou-se que o grau de concordância entre elas foi entre 96-99%.

Estes resultados estão resumidos no Quadro VI, expressos em  $\mu\text{g}$  de carotenóides por g de suco, e também em percentagens. O  $\beta$ -caroteno foi o carotenóide encontrado em maior quantidade, tanto no suco processado como no não-processado.

No caso dos sucos processados a diferença foi insignificante entre os dois lotes de cada suco e entre as duas marcas. As maiores diferenças foram entre os dois lotes de sucos não-processados e entre os sucos comerciais e os não-processados. A pouca diferença entre os sucos processados se deve ao fato de se misturar uma grande quantidade de frutas para a extração do suco, diminuindo assim a diferença causada pela variabilidade das frutas, como no caso do suco não-processado.

QUADRO VI - Composição Quantitativa dos Carotenóides no Suco de Caju.

Carotenóides	Processado						Não-Processado						
	Marca A				Marca B				Lote 1 <sup>a</sup>		Lote 2 <sup>b</sup>		
	Lote 1		Lote 2		Lote 1		Lote 2		(µg/g) <sup>c</sup> (%)		(µg/g) <sup>c</sup> (%)		
	(µg/g) <sup>c</sup>	(%)	(µg/g) <sup>c</sup>	(%)	(µg/g) <sup>c</sup>	(%)							
α-caroteno	traços	-	traços	-	traços	-	traços	-	traços	-	0,3	8,3	
β-caroteno	0,8	42,1	0,7	38,8	0,7	41,2	0,6	37,4	0,6	37,4	1,8	50,0	
ζ-caroteno	traços	-	traços	-	traços	-	traços	-	traços	-	traços	-	
cis-β-caroteno	0,1	5,3	0,1	5,6	0,1	5,9	0,1	6,3	0,5	31,3	0,5	13,9	
Criptoxantina	0,5	26,3	0,5	27,8	0,5	29,4	0,5	31,3	0,5	31,3	1,0	27,8	
Aurocromo	d	0,5	26,3	0,5	27,8	0,4	23,5	0,4	25,0	traços	-	traços	-
Criptocromo													
Auroxantina													
Total	1,9		1,8		1,7		1,6		1,6		3,6		

<sup>a</sup> Suco extraído de frutas não maduras.

<sup>b</sup> Suco extraído de frutas maduras.

<sup>c</sup> Média entre duplicatas.

<sup>d</sup> Absortividade do aurocromo foi usada para quantificação da mistura.

O  $\beta$ -caroteno foi três vezes maior e a criptoxantina foi o dobro no suco não-processado lote 2 em relação ao lote 1. O  $\alpha$ -caroteno só apareceu no lote 2. Aparentemente, a principal causa desta discrepância se deve ao grau de maturação das frutas que, no caso do suco não-processado, lote 1, eram bem menos maduras que as do lote 2, o que se notou facilmente pela diferença na cor. A mudança na composição de carotenóides com o grau de maturação já foi demonstrado em vários trabalhos sobre carotenóides de frutas (29). Outros fatores que podem influir na composição dos carotenóides, menos porém que o grau de maturação são: luz, temperatura e nutrientes do solo (21, 58). É provável também que tenha havido estas influências externas no caso dos dois lotes de suco não-processado, já que eles procederam de lugares diferentes.

A quantidade de carotenóides foi semelhante entre o lote 1 do suco não-processado e os sucos processados, exceto no caso da fração 6, que foi menor, e do *cis*- $\beta$ -caroteno que foi maior no suco não-processado. Quanto ao lote 2, o conteúdo de carotenóides foi acentuadamente maior que nos sucos processados. Supondo-se que frutas maduras sejam usadas como matéria-prima nos sucos comerciais, pode-se dizer que haverá perdas dos carotenóides durante o processamento. Com os epóxidos da fração 6 aconteceu o contrário, pois apareceram como traços nos sucos não-processados e em quantidades ao redor de 0,5  $\mu\text{g/g}$  no processado. Este aumento só pode ter sido introduzido durante o processamento, principalmente devido a aplicação de alta temperatura. O aurocromo e o criptocromo podem ter sido formados pe

la oxidação do  $\beta$ -caroteno e criptoxantina, respectivamente. Esta poderia ser uma das explicações da diminuição destes dois últimos carotenóides no suco processado. A formação de epóxidos é postulado como etapa inicial na degradação de carotenóides (48).

#### 4.2. Carotenóides do Suco de Maracujá Processado e Não-Processado

##### 4.2.1. Composição Qualitativa

ram encontrados dez carotenóides. A separação em bandas coloridas na coluna de MgO: Hyflosupercel está detalhada na Figura-2. As identificações das frações separadas na coluna foram feitas, como no caju, através dos espectros de absorção, ordem de saída na coluna, valores de Rf e algumas reações químicas (Quadro VII). As manchas com seus respectivos Rf na camada delgada de sílica-gel estão na Figura-4. As estruturas dos carotenóides identificados estão apresentados na Figura-16.

As frações 1, 2 e 3 foram identificadas de maneira idêntica ao suco de caju como  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno e  $\zeta$ -caroteno, respectivamente.

A fração 4, com espectro de absorção de forma semelhante ao do  $\beta$ -caroteno, só que mais baixo, 410, 435, 465 nm em éter de petróleo (Figura-10), não foi identificada. Os máximos de absorção não se comparam com nenhum dos que constam na tabela de Davies (14). Parece ser um produto de degradação do  $\beta$ -caroteno pela sua baixa absorção, e seus máximos estão próximos do  $\beta$ -apo-10'-carotenal. Além disso, Leuenberger e Thomen num traba

QUADRO VII - Composição Qualitativa dos Carotenóides no Suco de Maracujá.

Fração	Identificação	Absorção em Éter de Petróleo ( $\eta$ m)	Valores de Rf Camada Delgada de Sílica-Gel	Reações Químicas
1	$\alpha$ -caroteno	420, 443, 472	0,97	-
2	$\beta$ -caroteno	(425) <sup>a</sup> , 448, 476	0,98	-
3	$\zeta$ -caroteno	378, 399, 424	0,96	-
4	Não identificada	(410) <sup>a</sup> , 435, 465	0,97	-
5	Neurosporeno	414, 437, 467	0,97	-
7	$\gamma$ -caroteno	437, 462, 493	0,93	-
8	licopeno	441, 468, 500	0,95	-
9.a	aurocromo	380, 400, 424	0,99	teste para epóxido - +
9.b	criptocromo <sup>b</sup>	380, 400, 424	0,52	teste para epóxido - +
9.c	auroxantina <sup>b</sup>	380, 400, 424	0,46	teste para epóxido - +

<sup>a</sup> o parentese significa uma inflexão no lugar de um pico.

<sup>b</sup> identificação por tentativa.

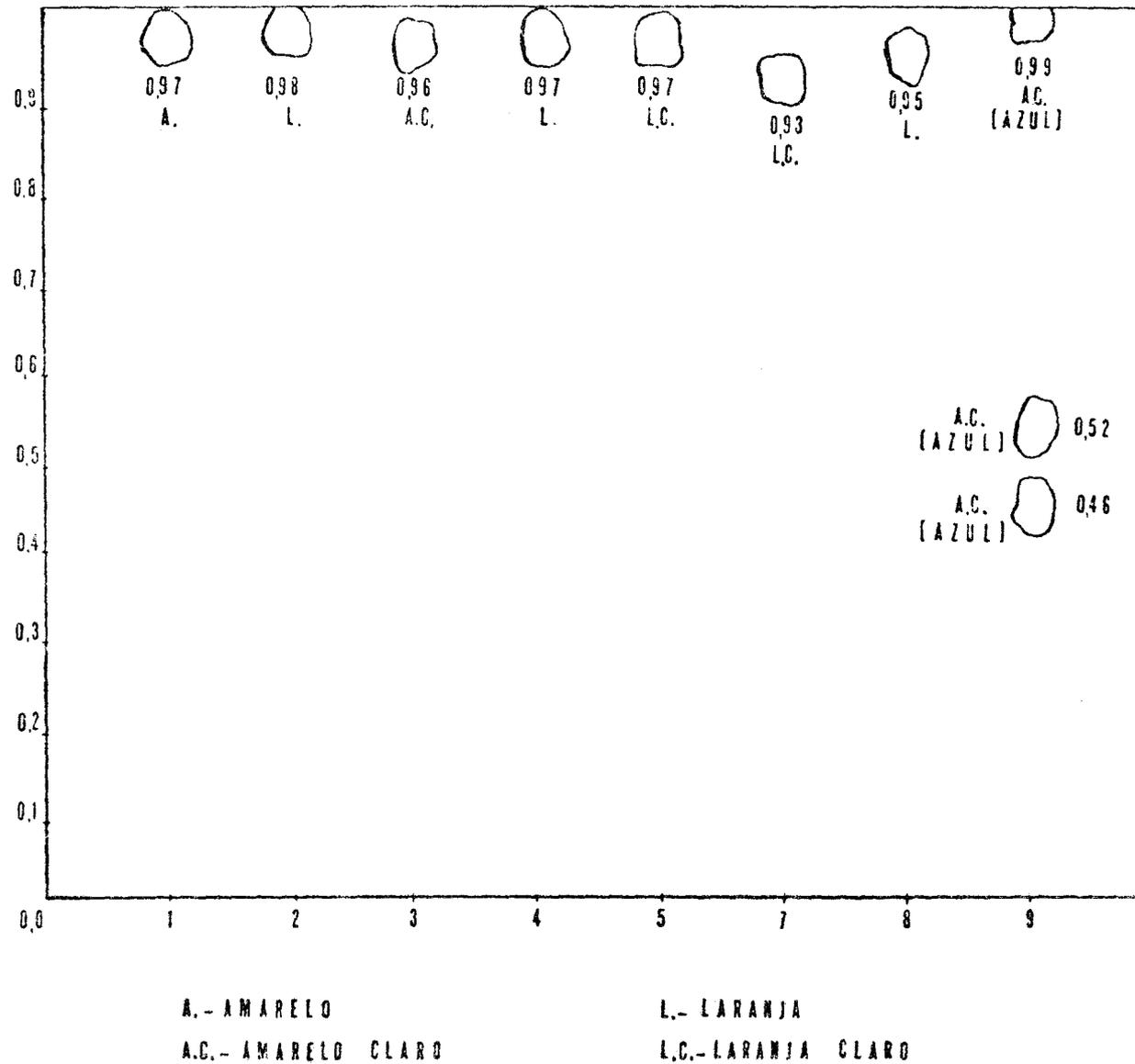


Figura 4 - Cromatograma em Camada Delgada de Silica-Gel dos Carotenóides do Suco de Maracujã.

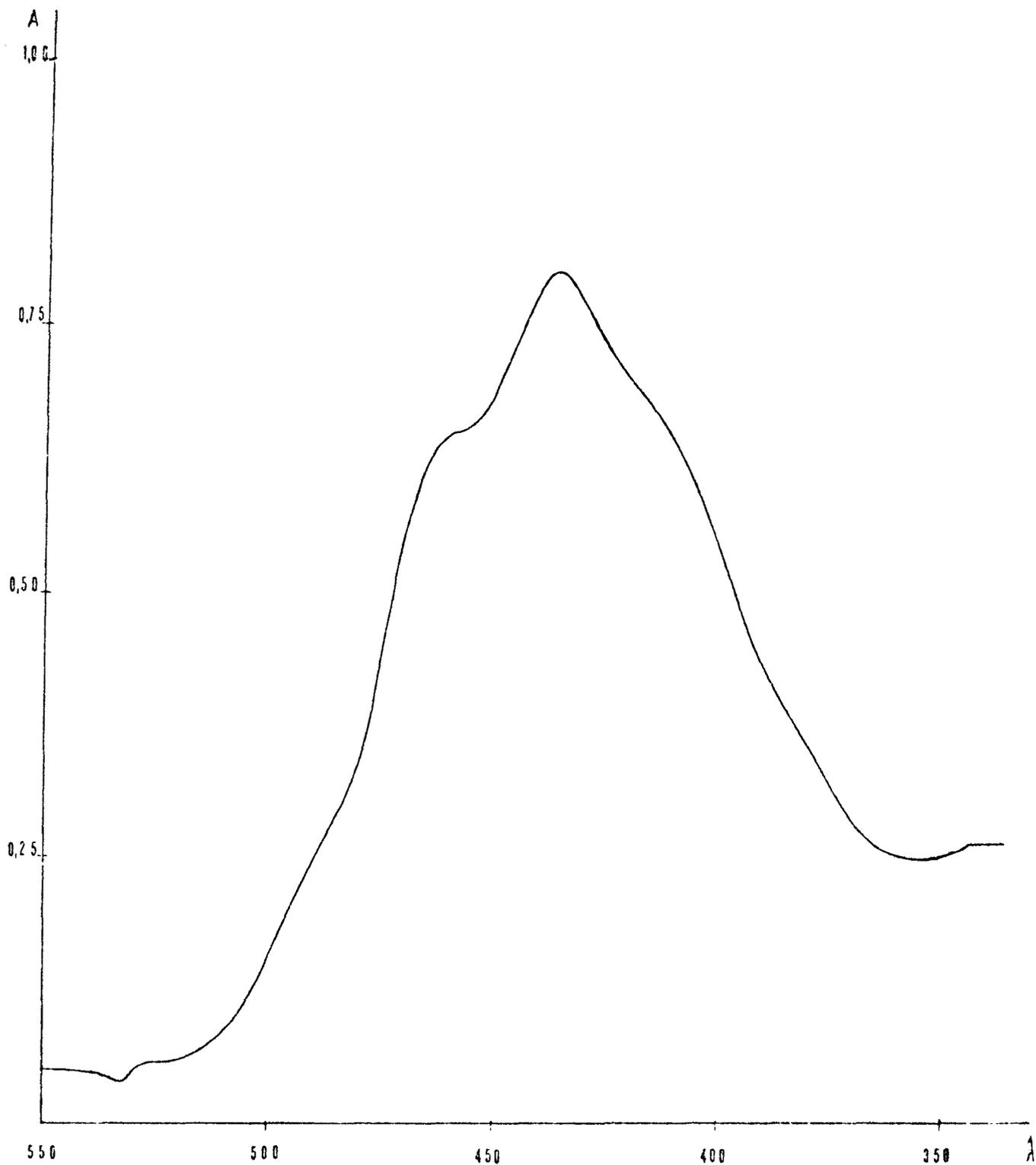


Figura 10 - Espectro de Absorção da Fração 4 do Suco de Maracujã (não identificada).

lho sobre carotenóides de suco processado de maracujá identifi  
caram  $\beta$ -apo-12'-carotenal e  $\beta$ -apo-8'-carotenal (33).

A fração 5 apresentou o espectro de absorção do neurosporeno com máximos em 414, 437, 467 nm em éter de petróleo (Figura-11). A ordem de saída na coluna e o valor de Rf (0,97) um pouco mais alto que o licopeno também auxiliaram na identificação. Além disso, é muito provável a existência de tal pigmento no suco de maracujá, porque ele é o precursor do pigmento identificado na fração 8, o licopeno.

A fração seguinte, a fração 6, não aparece no Quadro VII nem nas Figuras 2 e 4 porque foi um pigmento que não apareceu em todos os sucos. Ele foi encontrado apenas no suco comercial A e apresentou um único máximo em 463 nm em éter de petróleo (Figura-12). Tal espectro de absorção é bastante característico e o pigmento foi facilmente identificado como cantaxantina (4,4' diceto- $\beta$ -caroteno). Esta identificação foi confirmada através da redução do pigmento com borohidrato de sódio, um teste para ceto-carotenóides. Assim, o único máximo em 463 nm foi transformado em três máximos, 423, 447, 474 nm em éter de petróleo (Figura-12), mostrando a redução da cantaxantina para iso-criptoxantina. A cantaxantina é mais comumente encontrada em bactérias, animais marinhos e pássaros (60) e nunca foi detectado em frutas. Com a ausência deste pigmento no suco comercial B e nos sucos não-processados, pode-se concluir que ele foi adicionada no suco comercial A como corante. Cantaxantina sintética já é aprovada como corante alimentício em vários países (4).

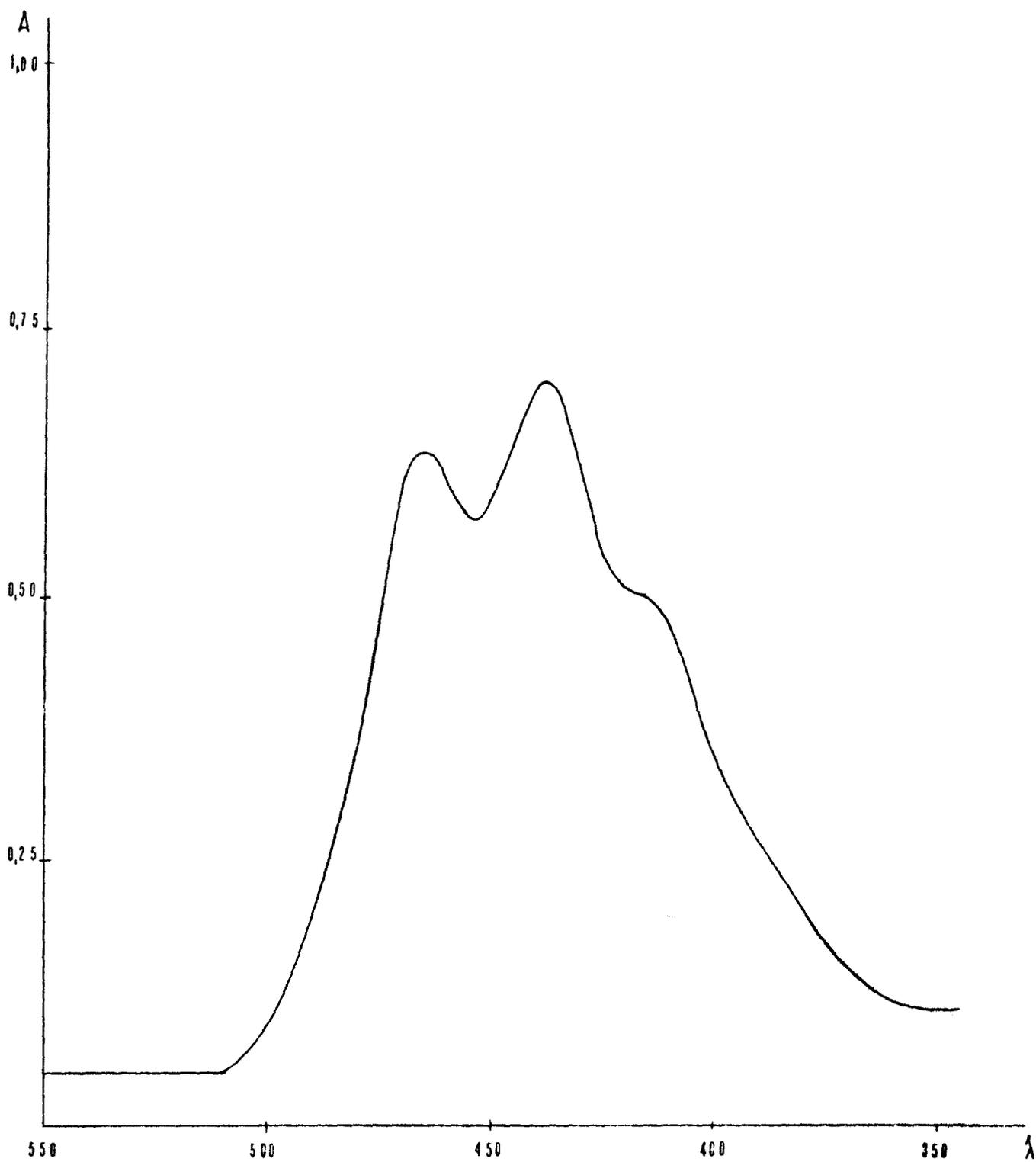


Figura 11 - Espectro de Absorção da Fração 5 do Suco de Maracujã (neurosporeno).

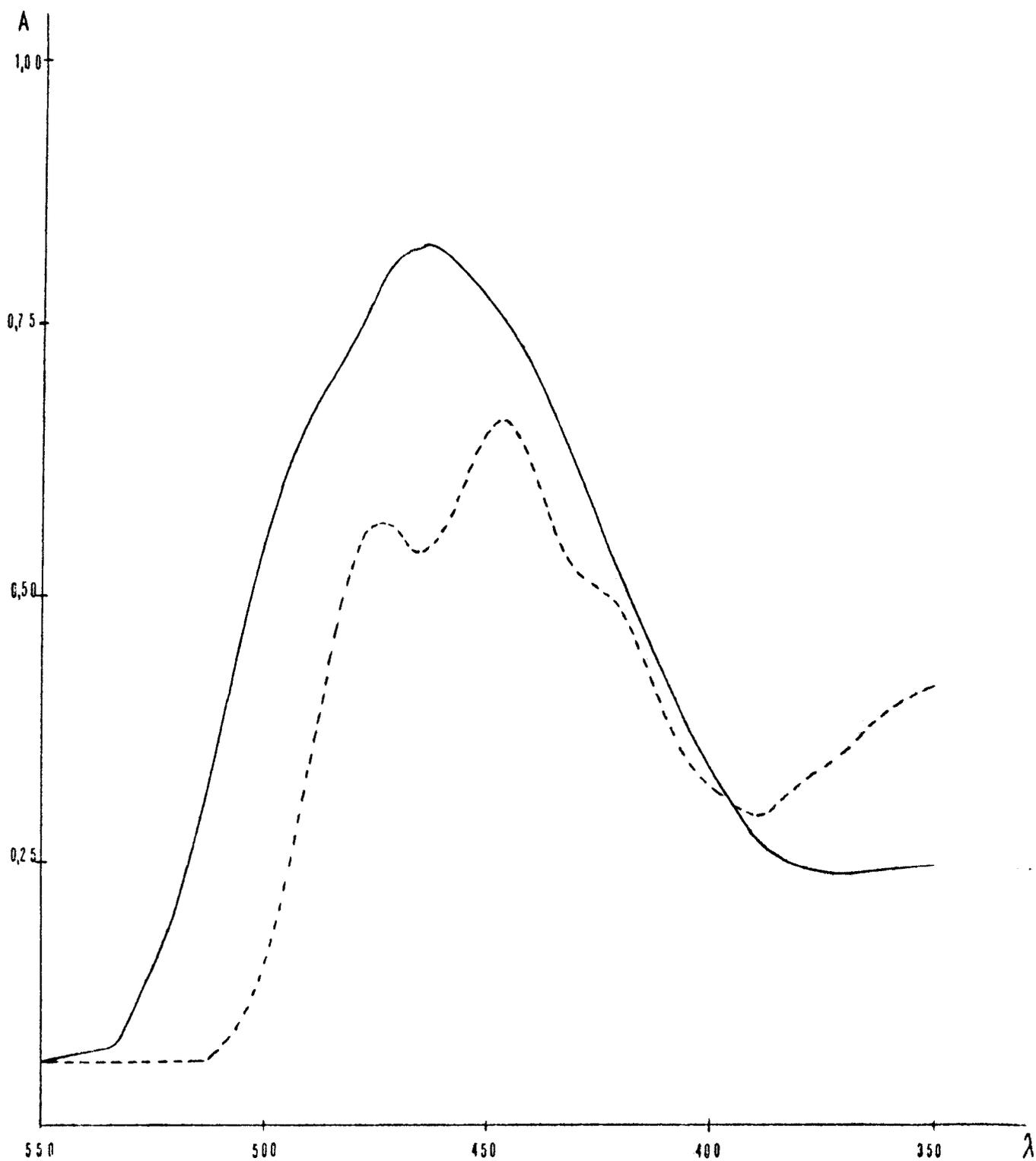


Figura 12 - Espectro de Absorção da Fração 6 do Suco de Maracujã (Cantaxantina —) e seu produto de redução (isocriptoxantina ---).

Em pequenas quantidades, ela dá uma cor laranja-escura. Portanto, a cor alaranjada do suco processado A em comparação à cor amarela do suco processado B e dos não-processados, é aparentemente devida à presença deste pigmento. Cantaxantina não tem nenhuma atividade de pró-vitamina A.

Apesar da pequena quantidade que proporcionou um espectro um pouco fraco, a fração 7 foi identificada como  $\gamma$ -caroteno. A identificação foi baseada no espectro típico com seus máximos em 437, 462 e 493 nm em éter de petróleo (Figura-13), na ordem de saída na coluna e no valor de seu Rf (0,93).

A fração 8 também apareceu apenas como traços, mas teve um espectro de absorção bastante característico do licopeno, com máximos em 441, 468, 500 nm em éter de petróleo (Figura-14). O valor do Rf (0,95) e a ordem de saída na coluna concorda na identificação desta fração como licopeno.

A última fração, a fração 9, foi identificada da mesma maneira descrita para o suco de caju como uma mistura de aurocromo, criptocromo e auroxantina.

Em trabalhos anteriores sobre carotenóides Pruthi e outros (38) identificaram  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno e  $\zeta$ -caroteno em suco não-processado de maracujá, ao passo que Leuenberger e Thomen (33) detectaram, além destes três, outros carotenóides como  $\beta$ -apo-12'-carotenal,  $\beta$ -apo-8'-carotenal, criptoxantina, auroxantina e mutatoxantina em suco de maracujá processado. No presente trabalho foram igualmente encontrados,  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno,

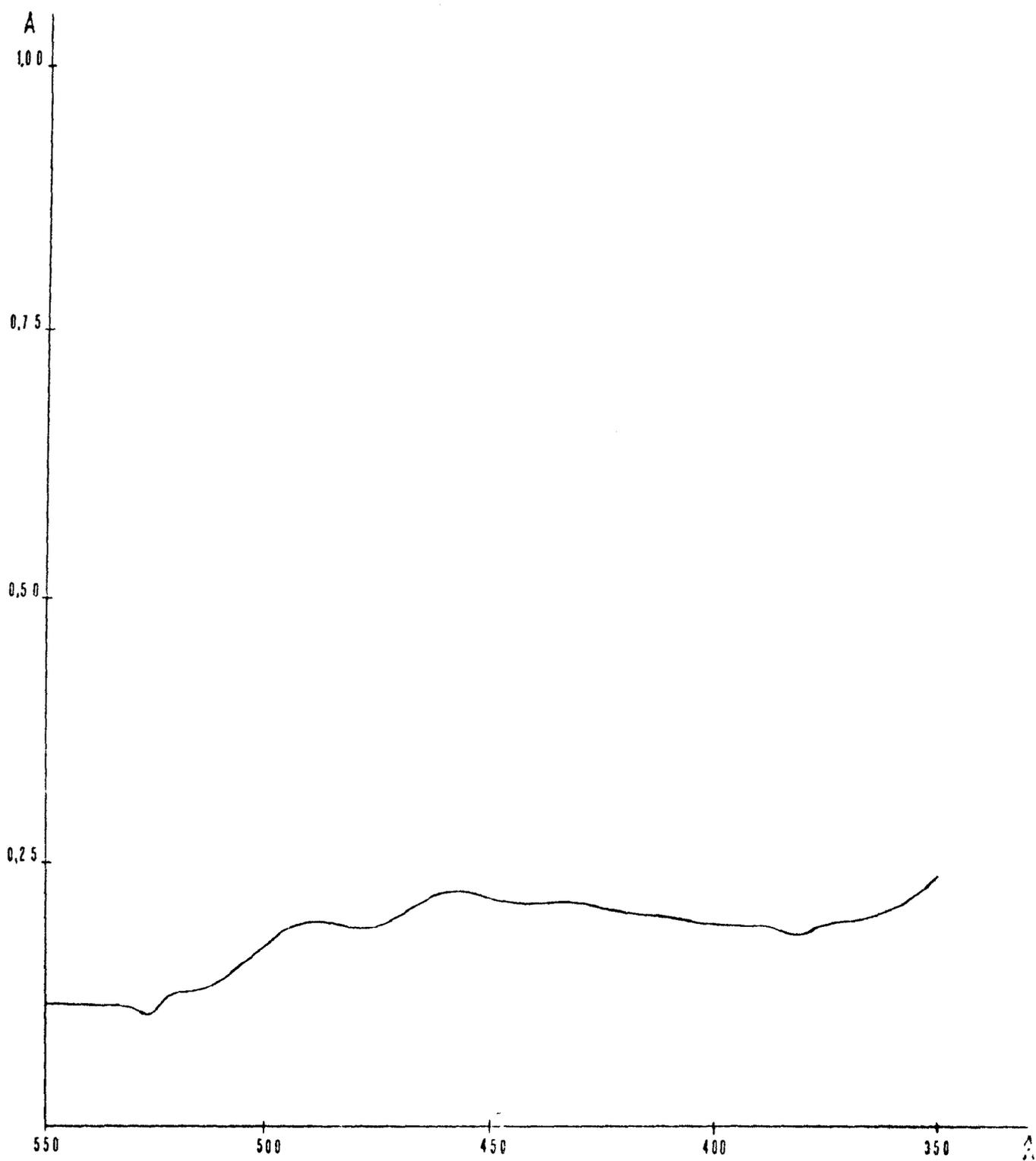


Figura 13 - Espectro de Absorção da Fração 7 do Suco de Maracujã ( $\gamma$ -caroteno).

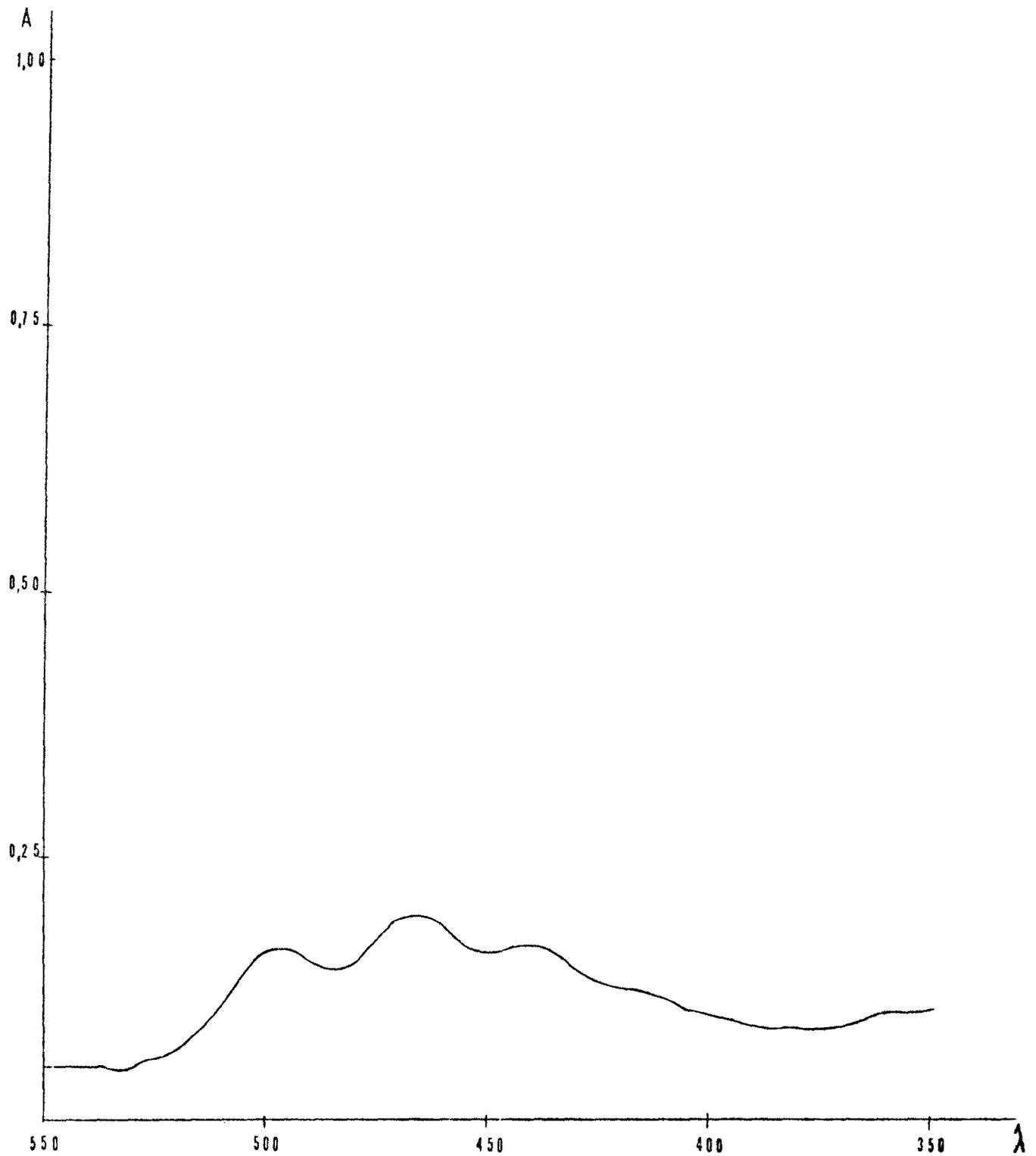


Figura 14 - Espectro de Absorção da Fração 8 do Suco de Maracujã (licopeno).

$\zeta$ -caroteno e auroxantina entre outros não observados anteriormente, como neurosporeno,  $\gamma$ -caroteno, licopeno, aurocromo e criptocromo.

#### 4.2.2. Composição Quantitativa

Os cálculos foram feitos da mesma maneira que para o suco de caju, e os resultados constam no Quadro VIII. As frações de  $\beta$ -caroteno e  $\zeta$ -caroteno não foram bem separadas na coluna, portanto, o grau de concordância entre suas duplicatas foi de apenas 90%. O carotenóide encontrado em maior quantidade foi o  $\zeta$ -caroteno tanto no suco processado como no não-processado.

De um modo geral, praticamente não houve diferença na quantidade de carotenóides entre os dois lotes de cada marca A e B. Mas entre as marcas a diferença foi de aproximadamente o dobro para a marca B no total de carotenóides e em cada fração separadamente. Isto significa que houve diferença no processamento de cada marca ou que as frutas de regiões diferentes dariam composição quantitativa diferente ou ainda a matéria-prima usada poderia variar quanto à maturação e estocagem.

Entre os dois lotes de sucos não-processados a diferença quantitativa também foi grande pois além de as frutas procederem de lugares diferentes, as do lote 1 foram analisadas logo após a colheita, enquanto que as do lote 2 foram estocadas por um período indeterminado. A perda na quantidade de carotenóides durante a estocagem está bem documentada e vai depender das condições de estocagem, como luz e temperatura (48). A diferen

QUADRO VIII-Composição Quantitativa dos Carotenóides no Suco de Maracujá.

Carotenóides	Processado								Não-Processado			
	Marca A				Marca B				Lote 1 <sup>a</sup>		Lote 2 <sup>b</sup>	
	Lote 1		Lote 2		Lote 1		Lote 2		(µg/g) <sup>c</sup> (%)		(µg/g) <sup>c</sup> (%)	
	(µg/g) <sup>c</sup>	(%)	(µg/g) <sup>c</sup>	(%)	(µg/g) <sup>c</sup>	(%)						
α-caroteno	-	-	-	-	-	-	-	-	traços	-	-	-
β-caroteno	1,2	20,7	1,0	14,9	2,3	20,0	2,3	20,7	10,9	32,6	1,6	8,1
ζ-caroteno	3,0	51,7	4,1	61,2	6,5	56,5	6,0	54,1	12,2	36,6	14,1	71,6
Fração 4 (não identificado)	0,5	8,6	0,5	7,5	0,6	5,2	0,5	4,5	5,6	16,8	2,7	13,7
Neurosporeno	1,1	19,0	1,1	16,4	2,1	18,3	2,3	20,7	4,6	13,8	1,3	6,6
γ-caroteno	traços	-	traços	-	traços	-	traços	-	traços	-	traços	-
Licopeno	traços	-	traços	-	traços	-	traços	-	traços	-	traços	-
Aurocromo	} d	-	traços	-	traços	-	traços	-	traços	-	traços	-
Criptocromo												
Auroxantina												
Total	5,8	-	6,7	-	11,5	-	11,1	-	33,3	-	19,7	

<sup>a</sup> Suco extraído de frutas não estocadas.

<sup>b</sup> Suco extraído de frutas estocadas.

<sup>c</sup> Média entre duplicatas.

<sup>d</sup> Absortividade do aurocromo foi usada para quantificação da mistura.

ça entre eles foi de aproximadamente 1,5 vezes maior para o lote 1 no total de carotenóides; entretanto, esta diferença não se manteve entre as frações, separadamente. O principal carotenóide, o  $\zeta$ -caroteno foi praticamente igual nos dois lotes, enquanto que o  $\beta$ -caroteno foi 10 vezes menor no lote 2. Com isso, parece que o  $\beta$ -caroteno é preferencialmente degradável, que o  $\zeta$ -caroteno. Nutricionalmente, isto vem a ser uma grande desvantagem, pois somente o  $\beta$ -caroteno tem valor de vitamina A.

A comparação entre os sucos processados e não-processados apresenta uma diferença ainda mais significativa. No total de carotenóides, o suco não-processado do lote 1 foi três vezes maior que o suco comercial B e seis vezes maior que o A. Isto pode mostrar a grande perda de carotenóides em sucos processados. Mesmo com o lote 2, a quantidade total de carotenóides ainda é bem maior que nos sucos processados.

Os carotenóides que apareceram apenas como traços, foram assim detectados em todos os sucos, com exceção do  $\alpha$ -caroteno que foi encontrado apenas no suco não-processado do lote 1. Os epóxidos da fração 9, aurocromo, criptocromo e auroxantina apareceram como traços tanto no suco processado como no não-processado. Portanto, se eles são produtos de degradação, só podem ter sido formados durante a análise, e não durante o processamento. Mas pode ser também que eles sejam componentes naturais do maracujá pois carotenóides semelhantes foram detectados por Leuenberger e Thomen (33) em suco de maracujá processado.

A cantaxantina, que não aparece nos Quadros VII e VIII, pois foi detectada apenas no suco comercial A como corante, teve uma quantidade de 0,46 µg por g de suco, bem próxima da fração 4.

### 4.3. Vitamina A em Sucos Processados e Não-Processados

#### 4.3.1. Suco de Caju

O estudo sobre vitamina A para o suco de caju está apresentado no Quadro IX, onde cada carotenóide tem especificada a sua % de atividade pró-vitamínica que já foi definida anteriormente e foi obtida do trabalho de Bauernfeind (4). O valor de vitamina A dada em µg por g de amostra foi calculada a partir da quantidade de carotenóide de cada fração, levando-se em conta a sua atividade pró-vitamínica, e as transformações de equivalentes de vitamina para valores de vitamina A. Assim, 1 µg de β-caroteno corresponde a 0,5 µg de vitamina A, e 1 µg de α-caroteno a 0,25 µg (27).

Também em relação à quantidade de vitamina A, não houve diferença entre os sucos processados marcas A e B. Entretanto, o valor de vitamina A no suco não-processado do lote 2 foi três vezes maior que o do lote 1, e este último foi ainda menor que o do suco processado. Portanto, se a matéria-prima usada em sucos processados for de frutas maduras, verificar-se-á que a diminuição no total de carotenóides corresponderá a uma diminuição no valor total de vitamina A como é de se esperar.

QUADRO IX - Valor da Vitamina A no Suco de Caju.

Carotenóides	Atividade Pró- -Vitamina A (%) <sup>a</sup>	Valor de Vitamina A (ug/g)			
		Processado		Não Processado	
		Marca A <sup>b</sup>	Marca B <sup>b</sup>	Lote 1	Lote 2
$\alpha$ -caroteno	50	traços	traços	traços	0,1
$\beta$ -caroteno	100	0,4	0,4	0,3	0,9
$\zeta$ -caroteno	Inativo	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>cis</i> - $\beta$ -caroteno	Inativo	0,0	0,0	0,0	0,0
criptoxantina	50	0,1	0,1	0,1	0,2
aurocromo	Inativo	0,0	0,0	0,0	0,0
criptocromo	Inativo	0,0	0,0	0,0	0,0
auroxantina	Inativo	0,0	0,0	0,0	0,0
Total		0,5	0,5	0,4	1,2

<sup>a</sup> percentagens tiradas do artigo de Bauernfeind (4)

<sup>b</sup> média entre os dois lotes.

#### 4.3.2. Suco de Maracujá

O cálculo do valor de vitamina A para o suco de maracujá foi feito como para o suco de caju, e está apresentado no Quadro X.

O valor total de vitamina A no suco de maracujá vem a ser a metade da quantidade do  $\beta$ -caroteno, já que o  $\alpha$ -caroteno e o  $\gamma$ -caroteno, que são os outros dois únicos carotenóides com atividade vitamínica, aparecem apenas como traços. E o  $\zeta$ -caroteno, que é o carotenóide que aparece em maior quantidade, não tem nenhuma atividade vitamínica.

Como no total de carotenóides, o suco processado marca B tem o dobro em vitamina A com relação ao suco marca A. Mas, no caso dos sucos não-processados, a diferença em vitamina A foi muito mais pronunciada do que o total de carotenóides, pois o suco do lote 1 foi seis vezes maior em quantidade de vitamina A que o suco do lote 2. Esta sensível diminuição na quantidade de vitamina A, em relação ao total de carotenóide, deve-se ao fato de que o  $\zeta$ -caroteno, que não tem nenhuma atividade vitamínica, é o principal carotenóide nos dois sucos, enquanto que o  $\beta$ -caroteno, que tem 100% de atividade, aparece em quantidade muito maior no suco do lote 1.

Comparando-se o valor de vitamina A entre os sucos processados e não-processados, verificamos que o suco não-processado do lote 2 ficou entre os sucos processados marcas A e B. O suco processado do lote 1, o maior em quantidade de vitamina A, teve

QUADRO X - Valor de Vitamina A no Suco de Maracujá.

Carotenóides	Atividade Pró- -Vitamina A (%) <sup>a</sup>	Valor de Vitamina A (µg/g)			
		Processado		Não Processado	
		Marca A <sup>b</sup>	Marca B <sup>b</sup>	Lote 1	Lote 2
α-caroteno	50	-	-	traços	
β-caroteno	100	0,5	1,1	5,5	0,8
ζ-caroteno	Inativo	0,0	0,0	0,0	0,0
Neurosporeno	Inativo	0,0	0,0	0,0	0,0
γ-caroteno	50	traços	traços	traços	traços
Licopeno	Inativo	0,0	0,0	0,0	0,0
Aurocromo	Inativo	0,0	0,0	0,0	0,0
Criptocromo	Inativo	0,0	0,0	0,0	0,0
Auroxantina	Inativo	0,0	0,0	0,0	0,0
Total		0,5	1,1	5,5	0,8

<sup>a</sup> percentagem tiradas do artigo de Bauernfeind (4)

<sup>b</sup> média entre os dois lotes.

dez vezes mais que o suco processado marca A e mais de quatro vezes que o de marca B.

#### 4.4. Determinações Físicas e Químicas

Os carotenóides estudados nos itens anteriores não são solúveis em água, portanto eles são totalmente afetados pela ausência da polpa. Assim, os sucos clarificados de caju e maracujá, além da cor, perdem também vitamina A, o que vem a ser uma desvantagem para os sucos sem polpa.

As demais características físicas e químicas estudadas foram sobre compostos solúveis em água, cujos comportamentos seriam contrários ao dos carotenóides em relação aos sucos clarificados. Os resultados das determinações físicas e químicas para sucos com e sem polpa, de caju e maracujá, estão apresentados nos Quadros XI e XII, respectivamente. Eles representam as médias obtidas das seis repetições feitas para cada determinação com seus respectivos desvios-padrões. Além dos desvios-padrões foi adotado um método estatístico para medir se as diferenças encontradas entre as médias dos sucos, com e sem polpa, eram significativas. O método empregado foi o teste t-student, que compara as médias das seis repetições feitas para cada suco. Foi fixado um limite de significância de 1%, e os valores calculados de t foram comparados com o valor da tabela, que foi 2,76. Quando o valor de t calculado for maior que o da tabela, a diferença dada pela polpa era significativa ao nível de 1%. Comparando os valores de cada diferença com os respectivos des

QUADRO XI. Resultados das Determinações Físicas e Químicas do Suco de Caju.

	Médias <sup>a</sup>		Teste Student t	Diferença entre as médias
	com polpa	sem polpa		
% Polpa Úmida	6,52	-	-	-
% Sólidos Insolúveis	0,74	-	-	-
° Brix (20°C)	9,28 ± 0,08	9,06 ± 0,05	5,4 <sup>***</sup>	0,22
pH	4,10 ± 0,00	4,10 ± 0,00	n.s.	0,00
% Acidez Total (Ácido málico)	0,41 ± 0,00	0,38 ± 0,01	10 <sup>***</sup>	0,03
% Açúcares Redutores	6,94 ± 0,06	6,9 ± 0,2	0,7 <sup>n.s.</sup>	0,0
% Açúcares Totais	7,00 ± 0,08	6,93 ± 0,09	1,5 <sup>n.s.</sup>	0,07
Ácido Ascórbico (mg/100 g suco)	66,9 ± 0,4	61,7 ± 0,7	15,7 <sup>***</sup>	5,2
Taninos (mg/100 ml suco)	203 ± 10	116 ± 13	12,6 <sup>***</sup>	87

a - média entre as seis medidas

\*\*\* - significativo ao nível de 0,05%

\*\* - significativo ao nível de 1%

n.s.- não significativo

QUADRO XII. Resultados das Determinações Físicas e Químicas do Suco de Maracujã.

	Médias <sup>a</sup>		Teste Student t	Diferença entre as médias
	com polpa	sem polpa		
% Polpa Úmida	5,98	-	-	-
% Sólidos Insolúveis	0,13	-	-	-
°Brix (20°C)	8,90 ± 0,00	8,73 ± 0,00	8,1 <sup>***</sup>	0,17
pH	3,10 ± 0,00	3,10 ± 0,00	n.s.	0,00
% Acidez Total (Ácido Cítrico)	1,67 ± 0,01	1,65 ± 0,01	4,0 <sup>**</sup>	0,02
% Açúcares Redutores	3,57 ± 0,02	3,59 ± 0,02	1,5 <sup>n.s.</sup>	0,02
% Açúcares Totais	3,61 ± 0,02	3,64 ± 0,03	2,4 <sup>n.s.</sup>	0,03
Ácido Ascórbico (mg/100 g suco)	1,59 ± 0,08	1,30 ± 0,08	6,4 <sup>***</sup>	0,29
Taninos (mg/100 ml suco)	34 ± 2	31 ± 2	2,6 <sup>n.s.</sup>	3

a - média entre as seis medidas

\*\*\* - significativo ao nível de 0,05%

\*\* - significativo ao nível de 1%

n.s.- não significativo

vios-padrões e teste t-student pudemos verificar se as diferenças entre as médias foram causadas pela ausência da polpa ou por erros experimentais durante a análise.

Em geral, estes resultados não deveriam variar entre os sucos, com e sem polpa. A maioria dos compostos determinados tais como açúcares, ácidos orgânicos, vitamina C, etc., são solúveis em água; logo, devem continuar presentes nos sucos sem polpa. Porém, isto não aconteceu em algumas das determinações. As propriedades que mais foram afetadas pela ausência da polpa, tanto no suco de caju como de maracujá, foram: sólidos solúveis, ácido ascórbico e taninos.

A remoção da polpa foi significativa em relação aos sólidos solúveis (<sup>o</sup>Brix) para os sucos de caju e maracujá. Isso poderia ser devido à perda dos sólidos solúveis que teriam ficado adsorvidos nos insolúveis durante a separação da polpa.

Como a diferença entre as médias foi pouco maior que os desvios-padrões no caso da acidez total, tanto do suco de caju como do de maracujá, não se pode dizer com certeza se esta diferença foi causada pela ausência da polpa ou por erros experimentais. No trabalho de Pruthi e outros (40) a respeito de concentração de suco de caju clarificado e não-clarificado, houve diminuição na acidez do suco simples de caju clarificado (Quadro II). É possível que a pequena diminuição na acidez total dos sucos de caju e maracujá sem polpa no presente trabalho seja devida à adsorção, por parte da polpa, de uma certa

percentagem de ácidos presentes nos sucos. No caso do trabalho de Pruthi e outros, a diminuição na acidez total no suco simples de caju clarificado provavelmente pode ser explicada pela adsorção de ácidos à polpa, e também aos materiais clarificantes empregados.

Em relação ao ácido ascórbico, a diferença entre as médias dos sucos, com e sem polpa, foi bem marcante. Estas diferenças bastante grandes podem ser, além da adsorção do ácido ascórbico pela polpa, também devido a perdas por oxidação durante o processo de separação da polpa, dada a grande instabilidade desta vitamina.

Os taninos presentes em muitas frutas são responsáveis pelo seu sabor adstringente. Porém eles têm sido pouco estudados a respeito. São derivados de compostos fenólicos, sendo mais solúveis em água à medida que aumenta o número de hidroxilas na molécula (47). Pelos resultados apresentados no Quadro XI, pode-se notar que a remoção da polpa foi bastante significativa para o suco de caju. Para o suco de maracujá talvez a diferença entre as médias não seja devida à ausência da polpa, pois ela é pouco maior ( 3 ) que o maior desvio-padrão ( 2 ). Todavia, o resultado da quantidade de taninos no suco de maracujá foi bastante baixo em relação ao suco de caju. Através da avaliação sensorial notou-se que o suco de caju com polpa possuía grande quantidade de taninos, manifestada pela adstringência bastante sensível. Entretanto, a equipe de provadores observou também que o suco de caju sem polpa perdia praticamente

sua adstringência. Pode-se então concluir que os taninos estão bastante adsorvidos à polpa, pois, tanto na determinação química quanto na sensorial, os taninos diminuíram significativamente nos sucos sem polpa. Além disso, existem também os taninos insolúveis que não seriam determinados nos sucos clarificados (31).

Quanto ao pH e aos açúcares totais e redutores, não houve diferença entre os sucos clarificados e não-clarificados de caju e maracujá. Portanto, a sacarose, glicose e frutose, que são os açúcares presentes nos sucos não foram adsorvidos pela polpa.

#### 4.5. Determinação Organolépticas

##### 4.5.1. Teste para a seleção da equipe de provadores e diluição dos sucos.

Os resultados obtidos no teste triangular com relações às diferenças encontradas entre as amostras pelos provadores, foram comparados com os valores do Teste de Qui-Quadrado obtidos da tabela do livro de Amerine (2) e estão apresentados no Quadro XIII. Assim de 14 provadores foram selecionados 8, sendo 4 homens e 4 mulheres, que obtiveram 75% de respostas corretas. Estas respostas foram significativas ao nível de 1% e 0,1%, quando comparadas com a tabela do Qui-Quadrado.

Foi empregado o teste triangular para a escolha das diluições ideais para cada suco, entre as diluições de 20, 25 e 30% de

QUADRO XIII. Resultados da Seleção da Equipe de Provadores (Teste Triangular).

Provadores	Julgamentos		Corretos %
	Totais	Corretos	
1	12	12 <sup>***</sup>	100
2	12	11 <sup>***</sup>	92
3	12	5 <sup>n.s.</sup>	42
4	12	11 <sup>***</sup>	92
5	12	6 <sup>n.s.</sup>	50
6	12	7 <sup>n.s.</sup>	58
7	12	12 <sup>***</sup>	100
8	12	8 <sup>*</sup>	67
9	12	10 <sup>***</sup>	83
10	12	9 <sup>**</sup>	75
11	12	9 <sup>**</sup>	75
12	12	8 <sup>*</sup>	67
13	12	8 <sup>*</sup>	67
14	12	9 <sup>**</sup>	75

\*\*\* - significativo ao nível de 0,1%

\*\* - significativo ao nível de 1%

\* - significativo ao nível de 5%

n.s.- não significativo

suco de caju em água, e para maracujá, 10, 15 e 20% de suco em água. Os resultados dos testes triangulares estão no Quadro XIV, e foram calculados a partir da percentagem da preferência comparada entre as três diluições de cada suco. As diluições preferidas foram diferentes para os sucos com e sem polpa. Para o suco de caju com polpa a melhor diluição foi de 25%, e para o sem polpa foi de 30%. Para o suco de maracujá com polpa, a diluição preferida foi de 10%, enquanto que, para o sem polpa, foi de 20%. Portanto, as diluições escolhidas foram maiores para os sucos com polpa, tanto para o caju como para o maracujá. Esse resultado já dá, talvez, uma indicação de que existe alguma diferença entre os sucos, com e sem polpa, em relação ao sabor.

#### 4.5.2. Testes de gosto e odor

Os resultados dos testes pareados direcionais para gosto e odor foram comparados com os valores da tabela do Teste de Qui-Quadrado e estão apresentados nos Quadros XV e XVI, respectivamente. O grau de diferença entre as amostras foi calculado através da média entre os valores dados a cada grau: 3 pontos para o grau GRANDE; 2, para o REGULAR; 1, para o PEQUENO e 0 para NENHUM. Para o teste de odor, em vez de preferência foi pedido que se encontrasse o suco com odor mais intenso. Os resultados eram comparados com a tabela do Qui-Quadrado para preferência.

No caso do teste para gosto, no suco de caju, a diferença foi

QUADRO XIV. Resultados do Teste de Diluição - Percentagem da Preferência Comparada.

Suco de Caju

Diluições	suco com polpa	suco sem polpa
20%	33,33	16,66
25%	64,28	53,84
30%	40,00	71,43

Suco de Maracujã

Diluições	suco com polpa	suco sem polpa
10%	57,14	52,38
15%	44,77	43,90
20%	52,94	60,00

QUADRO XV. Resultados do Teste de Diferença e Preferência para Sabor  
(Teste Pareado Direcional).

Suco de Caju

Diluições		Julgamentos		Grau de Diferença	Preferência	
com polpa	sem polpa	Totais	Corretos		com polpa	sem polpa
25%	25%	96	73 <sup>***</sup>	Regular	18 <sup>n.s.</sup>	26 <sup>n.s.</sup>
30%	30%	96	82 <sup>***</sup>	Regular	13 <sup>n.s.</sup>	30 <sup>*</sup>
25%	30%	96	81 <sup>***</sup>	Regular	23 <sup>n.s.</sup>	21 <sup>n.s.</sup>

Suco de Maracujá

Diluições		Julgamentos		Grau de Diferença	Preferência	
com polpa	sem polpa	Totais	Corretos		com polpa	sem polpa
10%	10%	96	57 <sup>*</sup>	Pequena	19 <sup>*</sup>	6 <sup>n.s.</sup>
20%	20%	96	57 <sup>*</sup>	Pequena	17 <sup>n.s.</sup>	13 <sup>n.s.</sup>
10%	20%	96	83 <sup>***</sup>	Regular	16 <sup>n.s.</sup>	30 <sup>n.s.</sup>

\*\*\* - significativo ao nível de 0,1%

\*\* - significativo ao nível de 1,0%

\* - significativo ao nível de 5,0%

n.s.- não significativo

QUADRO XVI. Resultados do Teste de Diferença e Intensidade de Odor  
(Teste Pareado Direcional).

Suco de Caju

Diluições		Julgamentos		Odor mais	Intenso
com polpa	sem polpa	Totais	Corretos	com polpa	sem polpa
25%	25%	96	71 <sup>***</sup>	32 <sup>***</sup>	3 <sup>n.s.</sup>
30%	30%	96	73 <sup>***</sup>	36 <sup>***</sup>	1 <sup>n.s.</sup>
25%	30%	96	66 <sup>***</sup>	40 <sup>***</sup>	0 <sup>n.s.</sup>

Suco de Maracujã

Diluições		Julgamentos		Odor mais	Intenso
com polpa	sem polpa	Totais	Corretos	com polpa	sem polpa
10%	10%	96	47 <sup>n.s.</sup>	19 <sup>n.s.</sup>	9 <sup>n.s.</sup>
20%	20%	96	58 <sup>*</sup>	27 <sup>***</sup>	7 <sup>n.s.</sup>
10%	20%	96	50 <sup>n.s.</sup>	15 <sup>n.s.</sup>	14 <sup>n.s.</sup>

\*\*\* - significativo ao nível de 0,1%

\*\* - significativo ao nível de 1,0%

\* - significativo ao nível de 5,0%

n.s.- não significativo

altamente significativa ao nível de 0,1% para as três comparações. Então podemos concluir que a polpa influi no sabor do suco de caju. Também quando cada suco foi comparado na sua diluição preferida não houve equivalência de sabor para os sucos, com e sem polpa. A preferência entre os sucos foi significativa somente ao nível de 5%, para as diluições de 30% nos dois sucos, que foi a diluição escolhida para o suco sem polpa. A amostra preferida foi realmente a do suco sem polpa, com a justificativa, dada pelos provadores, de que este não tinha tanta adstringência quanto o suco com polpa. Nas outras duas comparações a preferência não foi significativa. Através destes resultados pudemos concluir que na maior concentração (30%), o suco de caju com polpa ficava muito adstringente e, por isso foi preferido o sem polpa. No caso da menor concentração (25%), não houve preferência entre os sucos, com e sem polpa, e a não significância obtida pode ter sido indicativo de que a adstringência naquela concentração foi pouco perceptível. Quando cada suco estava na sua diluição escolhida, não houve preferência significativa, e, além disso, a escolha foi de aproximadamente 50% para cada suco. O grau de diferença entre os sucos foi "Regular" nas três comparações. Talvez por causa da diferença altamente significativa obtida, seria de se esperar que este grau fosse "Grande". Mas, parece que existe uma certa tendência dos provadores de não utilizar os extremos da escala. Resumindo, podemos dizer que o suco de caju apresentou diferença em relação ao sabor quando se retirou a polpa, mas não existiu preferência significativa entre os dois tipos, ou seja ambos foram

aceitos.

Em relação ao suco de maracujá, o estudo feito para sabor deu resultados bastante diferentes dos do suco de caju. Quando os dois sucos, com e sem polpa, foram comparados nas mesmas diluições, para 10%, e depois para 20% de suco, a diferença nas duas comparações deu significância ao nível de 5%. Mas a preferência só foi significativa a esse nível na primeira comparação (10%). A preferência neste caso foi para o suco com polpa. Como esta era a diluição escolhida para este suco, talvez o suco sem polpa ficasse muito diluído nesta comparação. Na terceira comparação, onde cada suco estava na sua diluição preferida, a diferença foi altamente significativa ao nível de 0,1%, mas a preferência não foi significativa. Nesse caso, a grande diferença encontrada foi principalmente devido à diferença de diluições e não ao efeito da polpa. O grau de diferença foi "Pequeno", para as duas primeiras comparações, e, "Regular", para a última. Podemos resumir dizendo que existe uma diferença muito pequena dada ao sabor pela presença da polpa para o suco de maracujá, mas, que não houve preferência entre os dois tipos.

Em relação ao odor, para o suco de caju a diferença entre os sucos, com e sem polpa, foi altamente significativa ao nível de 0,1%, nas três comparações. O suco com o odor mais intenso escolhido foi o com polpa, com grau de significância de 0,1% nas três comparações. Assim, concluiu-se que o efeito da polpa no aroma do suco de caju foi altamente significativo e que o

suco com polpa apresentou odor bem mais intenso.

O estudo de odor para o suco de maracujá apresentou resultados bastante variáveis. Na comparação entre os sucos com diluição de 10%, a diferença entre eles não foi significativa. Também não o foi a escolha do suco com odor mais intenso. Isto, talvez, tenha ocorrido porque, nesta menor concentração, a diferença foi pouco perceptível para odor. Na segunda comparação entre os dois sucos diluídos a 20%, a diferença entre eles foi ao nível de 5%, e o suco com o odor mais intenso foi o com polpa, ao nível de 0,1% de significância. Na última comparação, onde cada suco está na sua diluição escolhida, a diferença não foi significativa, e os provadores julgaram os dois sucos com a mesma intensidade de odor. Resumindo, se houve uma diferença de odor entre os sucos de maracujá, com e sem polpa, ela foi muito pequena. A diferença só foi notada na concentração mais forte (20%), onde o suco com polpa apresentou odor mais intenso. Mas quando os dois sucos foram comparados em suas respectivas diluições escolhidas, parece que houve uma equivalência em odor.

## 5. CONCLUSÕES

Os sucos de caju, tanto processados como não-processados, apresentaram oito carotenóides:  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno,  $\zeta$ -caroteno, *cis*- $\beta$ -caroteno, aurocromo, criptoxantina, auroxantina e criptocromo, dos quais os cinco primeiros foram identificados positivamente, enquanto que os três últimos o foram por tentativa. O pigmento principal foi  $\beta$ -caroteno que atingiu quase 40% dos carotenóides totais nos sucos processados e 50% no não-processado obtido de frutas maduras.

Nos sucos processados e não-processados de maracujá foram identificados sete carotenóides, positivamente:  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno,  $\zeta$ -caroteno, neurosporeno,  $\gamma$ -caroteno, licopeno e aurocromo; dois, tentativamente: criptocromo e auroxantina; e, um, que não foi identificado. O pigmento mais abundante foi o  $\zeta$ -caroteno, perfazendo cerca de 55% dos carotenóides totais nos sucos processados e 36% no suco não-processado extraído de frutas recém-colhidas. Além dos carotenóides citados acima, foi também detectado, somente no suco comercial A, um pigmento que aparentemente foi adicionado como corante e foi identificado como cantaxantina.

Não houve diferença quantitativa dos pigmentos entre as duas marcas comerciais de suco de caju, mas uma diferença bastante

significativa foi encontrada entre os sucos processados e não-processado, assim como entre os dois lotes de sucos não-processados, os quais foram obtidos a partir de frutas com diversos graus de maturação. O teor total de carotenóides do lote maduro foi mais que o dobro do lote não maduro, sendo que o  $\beta$ -caroteno foi três vezes e a criptoxantina, duas vezes maior. Quanto ao suco processado, o total de carotenóides foi aproximadamente a metade do suco não-processado maduro. Entretanto, nos sucos processados o nível de epóxidos encontrado foi ao redor de 0,5  $\mu\text{g/g}$ , enquanto que os sucos não-processados apresentaram apenas traços, o que mostra que houve oxidação de certos carotenóides durante o processamento.

No caso do suco de maracujá o teor total de carotenóides foi aproximadamente o dobro para a marca comercial B em relação à A. Entre os dois lotes de sucos não-processados o total de carotenóides, no lote de frutas que tinham sido estocadas, foi 1,5 vezes menor que no lote de frutas não estocadas. A maior diferença foi para o  $\beta$ -caroteno, 10 vezes menor, enquanto que o carotenóide principal,  $\zeta$ -caroteno, foi praticamente igual. Aparentemente, a estocagem das frutas refletem negativamente no valor nutricional do suco, já que o  $\beta$ -caroteno é o caroteno de maior atividade de pró-vitamina A. O suco comercial A foi 6 vezes menor e o B, 3 vezes menor em conteúdo de carotenóides, que o suco não-processado proveniente de frutas não estocadas. Isto pode indicar a perda significativa de carotenóides durante o processamento.

A quantidade total de carotenóides foi dez vezes maior no suco de maracujá do que no de caju para sucos não-processados, e cerca de 5 vezes maior, para os processados.

O valor de vitamina A foi maior também para o suco de maracujá numa proporção de 5 vezes para o suco não-processado e duas vezes no processado em relação ao suco de caju. Esta diferença entre os dois sucos foi comparativamente menor do que aquele que se registrou com o total de carotenóides, já que o carotenóide principal no suco de maracujá foi o  $\zeta$ -caroteno, que não tem nenhuma atividade de vitamina A. Foi grande também a diferença dos valores de vitamina A entre os sucos processados e não-processados de caju (1:2) e maracujá (1:6).

Na tentativa de clarificar os sucos de caju e maracujá, concluiu-se que tanto as características de cor como os valores de vitamina A sofreram grande prejuízo, devido à remoção total dos carotenóides. Quanto às outras propriedades físicas e químicas dos sucos das duas frutas, observou-se que, após a clarificação, os sólidos solúveis, ácido ascórbico e taninos diminuíram. Açúcares, ácidos orgânicos e pH não tiveram diferenças entre os sucos, com e sem polpa.

Num resumo do estudo comparativo de gosto e odor dos sucos clarificados com os não-clarificados de caju e maracujá, pode-se dizer que, para o suco de caju, a diferença foi altamente significativa tanto para gosto como para odor. A principal causa da diferença no gosto foi a perda da adstringência no suco de

caju clarificado. O resultado da preferência entre os sucos, com e sem polpa, foi de 50% para cada um, isto é, não houve preferência e ambos foram aceitos. Já no caso dos sucos de maracujá clarificados e não-clarificados, praticamente não houve diferenças em relação ao gosto, odor e preferência.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALDER, H.L. e ROESSLER, E.B.. 1972. "Introduction to Probability and Statistics". 5th edition. W.H. Freeman and Company. S. Francisco.
2. AMERINE, M.A.; PANGBORN, R.M.; ROESSLER, E.B.. 1965. "Principles of Sensory Evaluation of Food". Acad. Press, N. York and London.
3. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. A.O.A.C.. "Official Methods of Analysis". 1975. 12th edition.
4. BAUERNFEIND, J.C.. 1972. Carotenoid vitamin A precursors and analogs in food and feeds. Agr. and Food Chem., 20, 456.
5. BERNHARD, L.W.; MARTIN, Z. de; ANGELLUCI, E. 1971. Industrialização do pseudofruto do cajueiro. Coletânea do ITAL, 4, 47-61.
6. BIELIG, H.J.. 1973. Fruit juice processing. Agricultural Services Bulletin, F.A.O., 13, 76.
7. BOGGS, M.M. e HANSON, H.L.. 1949. Analysis of food by sensory difference tests. Adv. in Food Res., 2, 220 - 254.

8. BREALEY, O.. 1972. Aroma e compostos voláteis na laranja. Tese de Mestrado apresentada na Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP.
9. BROSSARD, J.. 1963. The carotenoids of Diospyros Kaki (Japanese Persimmons). Agric. Food Chem., 11 (6), 501-503.
10. COMÉRCIO EXTERIOR - EXPORTAÇÃO - 1977. Boletim da CACEX. Banco do Brasil.
11. CURL, A.L.. 1960. The carotenoids of japanese persimmons. J. Food Sci., 25, 670-674.
12. CURL, A.L.. 1966. The carotenoids of muskmelons. J. Food Sci., 31, 759-761.
13. CZYHRINCIW, N.. 1969. Tropical fruit tecnology. Adv. in Food Res., 17, 153-214.
14. DAVIES, B.H.. 1976. Carotenoids. In "Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments". (T.W. Goodwin, ed.) vol. 2, 38-165. Academic Press, London, N.York, S. Francisco.
15. DAWSON, E.H.; BROGDON, J.L. e MAC MANUS, S.. 1963. Sensory testing of difference in taste. I. Methods. Food Technology, 17 (9), 45.
16. DIÁRIO OFICIAL DA REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL. Secção I, Parte I do Suplemento nº 181. 19 de Setembro de 1974.

17. ELLIS, B.H.. 1968. A critical review of recent literature on preference testing methodology. Food Technol., 22 (5), 583.
18. F.M.C. CORPORATION, Lakeland, Florida. 1964. "Procedures for Analysis of Citrus Juices". Revision nº 4, Research Department, p. 12.
19. FONSECA, J.L.F.. 1971. Suco de maracujã concentrado. Tese de Mestrado apresentada na Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP.
20. GEBHARDT, S.E.; ELKINS, E.R. e HUMPHREY, J.. 1977. Comparison of two methods for determining the vitamin A value of Clingstone peaches. J. Agric. Food Chem., 25 (3), 629-631.
21. GOODWIN, T.W. e GOAD, L.J.. 1970. Carotenoids and Triterpenoids. In "The Biochemistry of Fruits and their Products". (A.C. Hulme, ed.) vol. 1, 305. Academic Press, London and N. York.
22. GOODWIN, T.W.. 1976. Distribution of Carotenoids. In "Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments". (T.W. Goodwin, ed.) vol. 1, 225-257. Academic Press, London, N.York and S. Francisco.
23. GRIDGEMAN, N.T.. 1955. Taste comparisons: Two samples or three? Food Technol., 9 (3), 128-150.

24. GROSS, J.; GABAI, M. e LIFSHITZ, A.. 1973. Carotenoids in pulp, peel and leaves of *Persea americana*. Phytochemistry, 12, 2259-2265.
25. HAENDLER, L. e DUVERNEUIL, G.. 1970. Note sur les possibilites de transformation des fruit et des "Faux Fruits" de l'anacardier. (*Anacardium occidentale*). Fruits, 25(5), 379-384.
26. HUET, R.. 1973. L'arôme du jus de Grenadille. Fruits, 28 (5), 397-403.
27. INCAP - ICNND. 1961. "Food Composition Table for Use in Latin America", 3-4.
28. JACOBS, M.B.. 1973. "The Chemical Analysis of Food and Food Products". Roberte Krieger Publishing Co. Inc.
29. JOHN, J.; SUBBARAYAN, C. e CAMA, H.R.. 1970. Carotenoids in 3 stages of ripening of mango. J. of Food Sci., 35, 262-265.
30. JORGE, J.P.N. e GARRUTI, R.S.. 1965. "Metodos Estatísticos Aplicados à Análise Sensorial de Alimentos e Bebidas". Boletim CTPTA, 5, 31-40.
31. JOSLYN, M.A. e GOLDSTEIN, J.L.. 1964. Adstringency of fruit and fruit products in relation to phenolic content. Adv. in Food Res, 13, 179-217.

32. JUNGALWALA, F.B. e CAMA, H.R.. 1963. Carotenoids in mango (*Mangifera indica*) fruit. Indian Journal of Chemistry, 1 (1), 36-40.
33. LEVENBERGER, F.J. e THOMMEN, H.. 1972. Occurrence of carotenoids in passion-fruit. Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung, 149 (5), 279-282.
34. Luth, B.S.. 1971. Tropical Fruit Beverages. In "Fruit and Vegetable Juice Processing Technology" (Tressler e Joslyn eds.), cap. 9, p. 302.
35. MARTIN, Z. de. 1969. The industrialization of tropical fruits in Brazil. Food Technol. in Australia, 21 (8), 392-401.
36. MORGAN, R.C.. 1967. The carotenoids of Queensland fruits carotenes of the watermelon (*Citrullus vulgaris*). J. of Food Sci, 32, 275-278.
37. PEARSON, D.. 1970. "The Chemical Analysis of Foods". 6th edition, London, Churchill.
38. PRUTHI, J.S. e LAL, G.. 1958. Carotenoids in passion-fruit juice (*Passiflora edulis*, Sims) Food Research, 23, 505-510.
39. PRUTHI, J.S.. 1963. Physiology, chemistry and technology of passion-fruit. Adv. in Food Res., 12, 203.
40. PRUTHI, J.S.; CHAKRABOARTY, R.N.; SONDHI, S.P.; SASTRY, L.V.L.

- e SIDDAPPA, G.S. 1963. Studies on concentrating the juice of cashew apple. (*Anacardium occidentale*). Food Technol., 17 (11), 95-98.
41. PUPO, L.M.. 1967. Olfacção. Boletim CTPTA, 12, 55-77.
42. RADFORD, T.; KAWASHINA, K.; FRIEDEL, P.K.; POPPE, L.E. e GIANTURCO, M.A.. 1974. Distribution of volatile compounds between the pulp and serum of some fruit juices. J. Agric. Food Chem., 22 (6), 1066-1070.
43. RODRIGUEZ, D.B.; SIMPSON, K.L. e CHICHESTER, C.O.. 1973. The biosynthesis of astaxantin. XVII. Intermediates in the conversion of  $\beta$ -caroteno. Int. J. Biochem., 4, 213-222.
44. RODRIGUEZ, D.B.; RAYMUNDO, L.C.; LEE, T-C.; SIMPSON, K.L. e CHICHESTER, C.O.. 1976. Carotenoid pigment changes in ripening *Momordica charantia* Fruits. Ann. Bot., 40, 615-624.
45. ROELS, O.A.. 1967. "The Vitamins". (Sebrell, W.H. e Harris, R.S. eds.) Academic Press, N. York, p. 114.
46. ROUSE, A.H.; ATKINS, C.D. e HUGGART, R.L.. 1954. Effect of pulp quantity on chemical and physical properties of citrus juices and concentrates. Food Technol., 8, 431.
47. SGARBIERI, V.C. e HEC, M.. 1967. Bioquímica dos compostos fenólicos e adstringência das frutas. Boletim do CTPTA, 11, 35-60.

48. SIMPSON, K.L.; LEE, T-C.; RODRIGUEZ, D.B. e CHICHESTER, C.O.. 1976. Metabolism in Senescent and Stored Tissues. In "Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments" (T.W. Goodwin, ed.) vol. 1, 2nd edition, p. 798. Academic Press, London, N. York e S. Francisco.
49. SOUZA, A.J. de (JÚNIOR); ANGELUCCI, E.; LEITÃO, M.F.F.; YOKOMIZO, Y. e LARA, J.C.C.. 1974. Avaliação química e microbiana de sucos de frutas brasileiras, existentes no mercado. Boletim do ITAL, 39, 43-72.
50. STONE, H.. 1963. Technique for odor measurements: Olfatometric vs. Sniffing. J. Food Sci, 28, 719-725.
51. STONE, H.; PANGBORN, R.M., OUGH, C.S.. 1965. Techniques for sensory evaluation of food odors. Adv. in Food Res., 14, 1-27.
52. STOLF, S.R.; SCOZAWA, Y., MIYA, E.E. e SILVA, S.D.. 1973/1974. Influencia do teor de polpa na concentração do suco de laranja. Boletim do ITAL, V, 145-770.
53. SUBBARAYAN, C. e CAMA, H.R.. 1964. Carotenoids in Carica papaya (Papaya Fruit). Indian Journal of Chemistry, 2 (11), 451-454.
54. TATEO, F. e JULIÁ, A.M.. 1977. El zumo de Maracujá colombiano. Características analíticas e indicaciones sobre la tecnologia de obtención de concentrado. A.T.A., 17 (3), 391-396.

55. TELLES, P.R.S.. 1974. Estudo do processamento de suco de caju (*Anacardium occidentale*). Tese de Mestrado apresentada na Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP.
56. TOMES, M.L.; JOHNSON, K.W. e HESS, M.. 1963. The carotene pigment content of certain red fleshed watermelons. *Proc. Am. Soc. Hort. Sci*, 82, 460-464.
57. TRESSLER, D.K. e JOSLYN, M.A.. 1971. "Fruit and Vegetable Juice Processing Technology". 2nd edition.
58. TRUDEL, M.J. e OZBUN, J.L.. 1971. Influence of potassium on carotenoid content of tomato fruit. J. of Am. Soc. Hort. Sci., 96 (6), 763-765.
59. UZELAC, M.. 1973. Estudo de aroma em alimentos. Boletim do ITAL, 36, 49-74.
60. WEEDON, B.C.L.. 1971. Occurrence. In "Carotenoids" (Otto Isler, ed.), p. 38. Birkhäuser Verlag Basel Und Stuttgart.

## AGRADECIMENTOS

À Dra. Délia Rodriguez Amaya, por sua orientação, dedicação e amizade.

Ao Prof. Dr. André Tosello, Diretor da Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola pela oportunidade concedida para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Frederick Carl Strong III por sua contribuição na conclusão deste trabalho.

As Dras. Ruth dos Santos Garruti e Maria Amélia Chaib Moraes, pela ajuda nas análises organolépticas.

Ao pessoal do Laboratório de Análise de Alimentos, pela cooperação durante a parte experimental desta tese, em especial a Dagmar e Rosa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio concedido através da bolsa de Pós-Graduação.

Serviços Gráficos Executados pela:

FUNDAÇÃO TROPICAL DE PESQUISAS E TECNOLOGIA  
Rua Latino Coelho, 1301 - Parque Taquaral  
Caixa Postal 1889 - Fones: 41-7822 e 41-2079  
13.100 - Campinas - São Paulo - Brasil