



ALINE CAMARÃO TELLES BIASOTO

**“DINÂMICA DA PERDA E FORMAÇÃO DE COMPOSTOS  
VOLÁTEIS DURANTE A CONCENTRAÇÃO DE SUCO DE  
CAJU (*Anacardium occidentale* L.) E IMPACTO SOBRE O  
PERFIL SENSORIAL DA BEBIDA”**

**CAMPINAS  
2013**





**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**ALINE CAMARÃO TELLES BIASOTO**

**“DINÂMICA DA PERDA E FORMAÇÃO DE COMPOSTOS  
VOLÁTEIS DURANTE A CONCENTRAÇÃO DE SUCO DE CAJU  
(*Anacardium occidentale* L.) E IMPACTO SOBRE O PERFIL  
SENSORIAL DA BEBIDA”**

**Orientadora: Profa. Dra. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Alimentos e Nutrição da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutora em Alimentos e Nutrição, área de concentração Consumo e Qualidade de Alimentos.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA PELA ALUNA ALINE CAMARÃO  
TELLES BIASOTO E ORIENTADA PELA PROFA. DRA.  
MARIA APARECIDA AZEVEDO PEREIRA DA SILVA.**

Assinatura do Orientador

---

**CAMPINAS**

**2013**

iii

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR  
CLAUDIA AP. ROMANO DE SOUZA – CRB8/5816 - BIBLIOTECA DA FACULDADE  
DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

B47d Biasoto, Aline Camarão Telles, 1981-  
Dinâmica da perda e formação de compostos voláteis durante a concentração de suco de caju (*Anacardium Occidentale* L.) e impacto sobre o perfil sensorial da bebida / Aline Camarão Telles Biasoto. -- Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Suco de fruta concentrado. 2. CG-EM. 3. Aroma. 4. Olfatometria. 5. Análise sensorial. I. Da Silva, Maria Aparecida Azevedo Pereira . II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Dynamics of the losses and formation of volatile compounds during the concentration of cashew-apple juice (*Anacardium Occidental* L.) and impact on the sensory profile of the beverage

Palavras-chave em Inglês:

Fruit juice concentrate

GC-MS

Aroma

Olfactometry

Sensory analysis

Área de concentração: Consumo e Qualidade de Alimentos

Titulação: Doutora em Alimentos e Nutrição

Banca examinadora: Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva

Jorge Herman Behrens

Karina de Lemos Sampaio

Márcia Ortiz Mayo Marques

Mércia de Fátima Manente Bettini

Data da defesa: 30-04-2013

Programa de Pós Graduação: Alimentos e Nutrição

## **BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva  
**Orientador**

---

Prof. Dr. Jorge Herman Behrens  
**Membro Titular**  
Dep. de Alimentos e Nutrição, Faculdade de Engenharia de Alimentos,  
Universidade Estadual de Campinas – FEA/UNICAMP

---

Dra. Karina de Lemos Sampaio  
**Membro Titular**  
Dep. de Alimentos e Nutrição, Faculdade de Engenharia de Alimentos,  
Universidade Estadual de Campinas – FEA/UNICAMP

---

Dra. Márcia Ortiz Mayo Marques  
**Membro Titular**  
Instituto Agrônômico de Campinas - IAC

---

Dra. Mércia de Fátima Manente Bettini  
**Membro Titular**  
Empresa Flavor Tec. Aromas de Frutas Ltda.

---

Dra. Deborah dos Santos Garruti  
**Membro Suplente**  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, Embrapa  
Agroindústria Tropical

---

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista  
**Membro Suplente**  
Dep. de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos,  
Universidade Estadual de Campinas – FEA/UNICAMP

---

Profa. Dra. Flávia Maria Netto  
**Membro Suplente**  
Dep. de Alimentos e Nutrição, Faculdade de Engenharia de Alimentos,  
Universidade Estadual de Campinas – FEA/UNICAMP



***Dedico***

*Ao meu amado e fiel marido e amigo Emanuel e  
aos meus queridos pais Geraldo Biasoto e Malila.*

*Devo esta conquista a vocês. Muito obrigada!*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a aquele que a mais de 12 anos me completa. Meu fiel e amado marido Emanuel, que muito me ajudou nesta etapa, com seu incondicional companheirismo e paciência.

À Profa. Dra. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva pela sempre dedicada e eficiente orientação, pela paciência, pelo exemplo de profissionalismo e ética, e pelos valiosíssimos ensinamentos que me proporcionou ao longo dessa jornada de oito anos, desde o mestrado.

A Dra. Karina de Lemos Sampaio, pelos grandes ensinamentos, pela valiosa amizade, companheirismo, e por “quebrar galhos” para mim incontáveis vezes me ajudando sempre que precisei.

A Capes pela concessão da bolsa de doutorado.

A Fapesp (2008/55986-0), Capes (AUX-PE-PNPD-1470/2008, PNPD99082) e CNPq pelo auxílio financeiro ao projeto.

A banca examinadora pela participação e pelas valiosas correções e sugestões.

A Embrapa Semiárido, ao chefe geral Dr. Nataniel Franklin de Melo, a chefe de Pesquisa e Desenvolvimento Dra. Maria Auxiliadora Coelho de Lima e a supervisora de núcleo Dra. Vanderlise Giongo, pelo apoio para a finalização do doutorado, me concedendo licenças sempre que precisei.

Aos Professores do Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA) da FEA/UNICAMP, Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista e a Maria Helena Miguel, e ao técnico Márcio, pelo grande auxílio para a realização da etapa de concentração do suco de caju.

A Profa Dra. Natália Janzantti (UNESP), ao Prof. Dr. Roger Wagner (UFMS) e a Dra. Deborah dos Santos Garruti (EMBRAPA) por nos auxiliar na utilização da técnica de extração de voláteis de *headspace* dinâmico.

A Dra. Márcia Ortiz Mayo Marques (IAC) pelo grande apoio para a realização deste trabalho, nos auxiliando em inúmeras dúvidas que surgiram ao longo desta pesquisa, além das valiosas sugestões na qualificação.

Aos Professores do Departamento de Alimentos e Nutrição (DEPAN) da FEA/UNICAMP Dra. Flávia Maria Netto, Dra. Helena Maria André Bolini, Dr. Nilo Sabião Rodrigues, Dr. Carlos Grosso, Dr. Jaime Farfan, Dra. Elisabeth Salay e Dr. Mário Maróstica Júnior, pela

colaboração para a realização desse trabalho, emprestando reagentes, materiais de laboratório, equipamentos, dentre outros, pelo estímulo e pelos valiosos ensinamentos.

Aos funcionários do DEPAN: Francisco (Chico), Eliete (Lia), Yara, Cidinha, Eliana, Betinha, Fátima, Carla, Alessandra e Suzana, pelo carinho, paciência, constante ajuda e apoio técnico durante a realização deste trabalho. Em especial meus agradecimentos a Cidinha, Lia e Chico.

Aos meus queridos colegas de pós-graduação que estiveram comigo nos bons e maus momentos ao longo do mestrado e doutorado Mariana, Isabele, Carol, Izabela, Alessandra, Jane, Cinthia, Rafael, Michele, Ana Paula, Maria Angélica, Lauro, Patrícia, Vilene, Carolina, Glauca, Caroline, Andréia, Camila, Alda, Mirian, Fernanda, Paula, Mariana e Juliana.

Aos meus provadores da Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) e da análise CG-olfatométrica. Muito obrigada a todos pela disponibilidade e valiosíssima colaboração para a realização deste trabalho.

Ao Cosme e Marcos da secretaria de pós-graduação da FEA pela paciência e auxílio.

Ao Jonas do xérox da FEA pela paciência e auxílio, sempre com muito bom humor.

A todos que trabalham na biblioteca da FEA pela importante ajuda.

À gloriosa Escola Superior de Agricultura Luís de Queiros (ESALQ/USP) pela excelente formação, tanto pessoal como profissional, que me proporcionou ao longo dos meus cinco anos de graduação. Agradeço também aos bons momentos que vivi na Poisé, república que morei durante a faculdade, e as grandes amigas que lá encontrei.

À minha mãe Malila pelos grandes ensinamentos que me proporcionou, amor incondicional, companheirismo, apoiou e incentivo constante. E ao meu pai Geraldo Biasoto Jr. por financiar meus estudos, pelo grande exemplo de profissionalismo, pelos excelentes ensinamentos e por estar sempre ao meu lado e me apoiar nos momentos difíceis. Obrigada, tudo o que sou hoje devo a vocês!

Às minhas queridas avós Marie Sophie e Neide (que infelizmente não está mais entre nós). Aos meus avôs Geraldo Biasoto e João Camarão (que também infelizmente não estão mais entre nós). Agradeço todos os dias pela oportunidade de ter conhecido e convivido com estas pessoas tão maravilhosas.

Agradeço também ao meu querido padrasto José Flexa e à minha querida madrasta Nur pelo carinho, incentivo e estímulo.

Às minhas irmãs Juliana e Elisa e ao meu irmãozinho Cauri pelos bons momentos de alegria. Obrigada por vocês existirem!

Aos meus queridos tios, tias, primos e primas por todo carinho e estímulo que sempre me proporcionaram.

A todos os meus queridos amigos e amigas pelos bons momentos de descontração e amizade, não sei o que seria de mim sem vocês! Muito obrigada!



# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	xv
LISTA DE TABELAS .....	xix
RESUMO.....	xxi
ABSTRACT .....	xxiii
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2. OBJETIVOS .....	7
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
3.1 Caju, principais produtos e subprodutos.....	9
3.2 Aroma, sabor e compostos voláteis.....	13
3.2.1 Isolamento de compostos voláteis de caju.....	14
3.2.2 Voláteis odoríferos .....	19
3.3 Compostos voláteis em caju e produtos derivados.....	23
3.4 Perda e recuperação de voláteis durante a concentração de suco de caju .	26
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	39
4.1 Matéria-prima.....	39
4.2 Concentração do suco .....	40
4.3 Análise de Voláteis .....	42
4.3.1 Isolamento dos voláteis do suco fresco e dos sucos concentrados .....	43
4.3.2 Isolamento dos voláteis do branco do sistema.....	44
4.3.3 Separação e identificação dos voláteis .....	45
4.3.4 Quantificação dos voláteis presentes no suco fresco e nos sucos concentrados.....	47
4.4 Perfil sensorial do suco fresco e dos sucos concentrados.....	49

4.4.1 Desenvolvimento da terminologia descritiva .....	50
4.4.2 Treinamento de equipe sensorial .....	51
4.4.3 Seleção da equipe de julgadores.....	51
4.4.4 Desenvolvimento do Perfil Sensorial do suco fresco de caju e dos sucos concentrados.....	52
4.5 Importância odorífera dos voláteis presentes no suco fresco e no suco concentrado .....	53
4.6 Dinâmica da perda e formação de voláteis durante a concentração do suco de caju .....	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1 Perfil de voláteis dos sucos de caju .....	59
5.2 Dinâmica da perda e formação de voláteis durante a concentração do suco de caju .....	73
5.3 Perfil Sensorial do suco fresco e dos sucos concentrados de caju .....	83
5.4. Dinâmica da perda de sabor de caju e aumento de sabor cozido durante a concentração do suco de caju .....	95
5.5 Perfil de voláteis odoríferos no suco de caju fresco e concentrado .....	97
6. CONCLUSÕES .....	127
7. REFERÊNCIAS.....	131
ANEXO I.....	143
ANEXO II.....	145
ANEXO III.....	147

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Diagrama da recuperação de voláteis odoríferos por processo de evaporação-destilação durante a concentração de sucos de frutas (adaptada de RAMTEKE *et al.*, 1993). ..... 34
- Figura 2: Dinâmica de recuperação dos voláteis responsáveis pelo aroma/sabor de diversas frutas tropicais ao longo da concentração do suco. 1. suco de banana, 2. suco de manga, 3. suco de abacaxi e 4. suco de goiaba (adaptada de RAMTEKE, EIPESON & PATWARDHAN, 1990). ..... 37
- Figura 3: (A) Cajueiro anão precoce (clone CCP76). (B) Elaboração do suco de caju..... 40
- Figura 4: Sistema utilizado para a concentração do suco de caju (Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP)..... 42
- Figura 5: Sistemas utilizados para extração dos compostos voláteis de suco caju pela técnica de *headspace* dinâmico: (A) armadilha empacotada com PorapakQ<sup>®</sup>; (B) condicionamento da armadilha em estufa a 170°C sob fluxo de 40mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>; e (C) sistema de captura dos voláteis. .... 44
- Figura 6: Referências utilizadas para treinamento da equipe de julgadores que avaliou o perfil sensorial do suco fresco de caju e dos sucos concentrados a 11,8°Brix, 14,9°Brix, 20,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix..... 52
- Figura 7: Adaptação do cromatógrafo gasoso para a avaliação olfatométrica. .... 55
- Figura 8: Sistema de purificação e umidificação do ar utilizado na avaliação CG-olfatométrica dos efluentes cromatográficos. .... 56
- Figura 9: Julgador avaliando o efluente cromatográfico utilizando uma escala de intensidade de 10cm apresentada no monitor do computador e o software de coleta de dados SCDTI (CARDELLO, DA SILVA, & DAMÁSIO, 2003)..... 56
- Figura 10: Concentração ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) de ésteres em suco de caju, em função do teor de sólidos solúveis (°Brix) presentes na bebida ao longo de seu processo de concentração até 42,1°Brix. .... 74
- Figura 11: Concentração ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) de terpenos em suco de caju, em função do teor de sólidos solúveis (°Brix) presentes na bebida ao longo de seu processo de concentração até 42,1° Brix. .... 75
- Figura 12: Concentração ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) de cetonas em suco de caju, em função do teor de sólidos solúveis (°Brix) presentes na bebida ao longo de seu processo de concentração até 42,1° Brix. .... 75

Figura 13: Concentração ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) de aldeídos em suco de caju, em função do teor de sólidos solúveis ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) presentes na bebida ao longo de seu processo de concentração até 42,1 $^{\circ}$ Brix. ....	79
Figura 14: Concentração ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) de ácidos em suco de caju, em função do teor de sólidos solúveis ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) presentes na bebida ao longo de seu processo de concentração até 42,1 $^{\circ}$ Brix. ....	80
Figura 15: Concentração ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) de álcoois em suco de caju, em função do teor de sólidos solúveis ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) presentes na bebida ao longo de seu processo de concentração até 42,1 $^{\circ}$ Brix. ....	81
Figura 16: Concentração ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) de hidrocarbonetos em suco de caju, em função do teor de sólidos solúveis ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) presentes na bebida ao longo de seu processo de concentração até 42,1 $^{\circ}$ Brix. ....	82
Figura 17: Ficha de Avaliação Descritiva Quantitativa desenvolvida consensualmente pela equipe sensorial para a avaliação das amostras de suco de caju na presente pesquisa.....	87
Figura 18: Representação gráfica do perfil sensorial do suco fresco e dos sucos concentrados de caju. ....	89
Figura 19: Análise de Componentes Principais dos descritores de aroma e sabor gerados para as amostras de sucos fresco e concentrados de caju.....	91
Figura 20: Intensidade* de sabor de caju, em função do teor de sólidos solúveis ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) presentes no suco ao longo de seu processo de concentração até 42,1 $^{\circ}$ Brix. *0=pouco; 4,5=moderado; 9=muito.....	96
Figura 21: Intensidade* de sabor cozido, em função do teor de sólidos solúveis ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) presentes em suco de caju ao longo de seu processo de concentração até 42,1 $^{\circ}$ Brix. *0=pouco; 4,5=moderado; 9=muito.....	97
Figura 22: Cromatograma (A) e respectivo aromagrama (B) de isolado de suco fresco de caju. PI = padrão interno (linalol). *Composto 4-hidroxi-4-metil-pentanona (pico 30), também corresponde à contaminação do solvente (acetona). ....	100
Figura 23: Cromatograma (A) e respectivo aromagrama (B) de isolado de suco concentrado a 42,1 $^{\circ}$ Brix. *Composto 4-hidroxi-4-metil-pentanona (pico 22), também corresponde a contaminação do solvente (acetona). ....	101
Figura 24. Análise de Componentes Principais da concentração dos voláteis de importância odorífera nos sucos de caju fresco e concentrados a 11, 8 $^{\circ}$ Brix, 14,9 $^{\circ}$ Brix, 20,2 $^{\circ}$ Brix, 29,6 $^{\circ}$ Brix e 42,1 $^{\circ}$ Brix. ....	116

Figura 25. Análise de Componentes Principais de atributos sensoriais e da concentração de voláteis odoríferos perdidos e formados durante a concentração de suco fresco de caju a 11,8°Brix, 14,9°Brix, 20,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix. . 120



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Perfil de voláteis identificados no suco fresco e nos sucos concentrados de caju.....	62
Tabela 2: Descritores consensualmente desenvolvidos pela equipe sensorial para descrever as características sensoriais das amostras de suco de caju, com suas respectivas definições e referências de intensidade. ....	84
Tabela 3: Valores médios de intensidade dos atributos sensoriais que caracterizaram as amostra de suco fresco e sucos concentrados ( $n_1= 8$ julgadores, $n_2= 3$ repetições). ....	93
Tabela 4: Voláteis odoríferos presentes no isolado do suco fresco de caju, respectivos índices de retenção linear (IRL), intensidade de odor <sup>1</sup> , % do pico de odor relativa à área total do aromagrama e qualidade de odor descrita pela equipe sensorial. ....	102
Tabela 5: Voláteis odoríferos presentes no isolado do suco de caju concentrado a 42,1°Brix, respectivos índices de retenção linear (IRL), intensidade de odor <sup>1</sup> , % do pico de odor relativa à área total do aromagrama e qualidade de odor descrita pela equipe sensorial. ....	104
Tabela 6: Coeficientes de Pearson (r) e respectivos níveis de significância (p) entre a concentração de voláteis e a intensidade de atributos sensoriais de aroma e sabor de sucos fresco e concentrados a 11,8°Brix, 14,9°Brix, 20,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix.....	124



## RESUMO

O suco concentrado de caju apresenta grande potencial de mercado, mas tem sua receptividade prejudicada em decorrência da perda, por evaporação ou degradação, de compostos voláteis importantes para o aroma e sabor da bebida. Os objetivos desta pesquisa foram: conhecer a dinâmica da perda e formação de voláteis durante a concentração do suco de caju por evaporação, avaliar o impacto dessas alterações sobre o perfil sensorial da bebida ao longo do processo de concentração, e identificar a importância odorífera dos voláteis perdidos e formados. Suco fresco de caju (clone CCP76) foi concentrado de 10,3°Brix a 42,1°Brix em evaporador piloto tipo termo-sifão, operando em sistema fechado, com vácuo de 700mmHg e com vapor a 110°C. Ao longo do processo de concentração cinco amostras de suco foram recolhidas. Seus teores de sólidos solúveis foram de 11,8°Brix, 14,9°Brix, 20,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix. Os voláteis do suco fresco e das cinco amostras de suco concentrado foram extraídos por método de enriquecimento dos vapores do *headspace* em armadilha contendo polímero poroso (*Porapak*<sup>®</sup>), procedendo-se duas horas de captura sob vácuo de 70mmHg, e eluição dos voláteis capturados em acetona. Os voláteis foram identificados por cromatografia gasosa-espectrometria de massas (CG-EM) e quantificados por padronização externa, utilizando-se 12 padrões de diferentes classes químicas. A importância odorífera dos voláteis presentes nos isolados do suco fresco e do suco concentrado a 42,1°Brix foi avaliada pela técnica de cromatografia gasosa-olfatometria (CG-O) Osme. O perfil sensorial do suco fresco e das cinco amostras de suco concentrado foi gerado pela técnica de Análise Descritiva Quantitativa (ADQ<sup>®</sup>). Os dados sensoriais foram analisados por ANOVA, Tukey ( $p \leq 0,05$ ) e Análise de Componentes Principais (ACP). Modelos preditivos gerados para avaliar a dinâmica da perda e formação de ésteres, terpenos, álcoois, aldeídos, cetonas e hidrocarbonetos ao longo da concentração do suco de caju, indicaram que logo na primeira etapa de concentração, quando o suco foi concentrado até 11,8°Brix, foram perdidos aproximadamente 95% dos terpenos, 85% dos ácidos e cerca de 50% das cetonas e aldeídos. Já na segunda etapa do processamento, quando a bebida foi concentrada até 14,9°Brix, foram perdidos mais de 90% dos ésteres inicialmente presente no suco fresco, 85% dos álcoois e 90% dos hidrocarbonetos. Quando o suco atingiu 20,2°Brix, o conteúdo de álcoois e principalmente de hidrocarbonetos passou a aumentar, sugerindo uma possível formação de voláteis dessas classes químicas nas etapas finais de concentração do suco. Alterações significativas no perfil sensorial ocorreram a partir da concentração do suco acima de 20,2°Brix, com destaque para o aumento na intensidade de aroma e sabor cozido, aroma e sabor passado, aroma e gosto doce e redução de aroma e sabor de caju fresco. A análise CG-olfatométrica e correlações entre os dados instrumentais e sensoriais identificaram os seguintes voláteis como marcadores potenciais da intensidade de aroma e sabor de caju fresco na bebida: isovalerato de metila, 2-metil-butanoato de etila, butanoato de etila, isovalerato de etila, hexanoato de etila, butanoato de metila, 2-metil-butanoato de metila e 2-metileno-butanoato de etila. Por sua vez, os voláteis pentanal, tolueno, salicilato de homomentila, *psi*-cumeno e acetato de 1-metil-

hexila correlacionaram-se positivamente com intensidade dos aromas e sabores de cozido e passado no suco de caju. De um modo geral, a perda de ésteres e terpenos ao longo da concentração do suco, associada ao aumento dos níveis de hidrocarbonetos promoveu alterações drásticas no perfil sensorial do suco concentrado. Uma adequada recuperação dos terpenos e ésteres evaporados no início do processo de concentração, seguida da sua reincorporação ao suco processado seria uma solução para a melhoria da qualidade sensorial do suco concentrado por evaporação.

## ABSTRACT

Concentrated cashew apple juice shows considerable market potential, but its acceptability is affected by the loss of volatile compounds of importance to the aroma and flavor of the beverage, due to evaporation or degradation. The objectives of this research were: understand the dynamics of the loss and formation of volatiles during the concentration of cashew apple juice by evaporative concentration, evaluate the impact of these alterations on the sensory profile of the beverage throughout the concentration process, and identify the odiferous importance of the lost and formed volatiles. Fresh cashew-apple juice (clone CCP76) at 10.3°Brix were concentrated to 42.1°Brix in a pilot thermo-syphon type evaporator operating in a closed system with 700mmHg of vacuum and steam at 110°C. Five juice samples were taken throughout the concentration process and were found to contain the following soluble solids contents: 11.8°Brix, 14.9°Brix, 20.2°Brix, 29.6°Brix and 42.1°Brix. The volatiles of the fresh juice and of the five concentrated samples were extracted from the headspaces for two hours using a vapor enrichment method with a trap containing the porous polymer Porapak<sup>®</sup> under a vacuum of 70mmHg, followed by elution of the trapped volatiles into acetone. The volatiles were identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and quantified by external standardization using 12 standards of different chemical classes. The odoriferous importance of the volatiles present in the isolates from the fresh juice and from that concentrated to 42.1°Brix were evaluated by the Osme gas chromatography-olfactometry (GC-O) technique. The sensory profiles of the fresh juice and of the five samples of concentrated juice were generated by Quantitative Descriptive Analysis (QDA<sup>®</sup>). The sensory data were analyzed by ANOVA, Tukey ( $p \leq 0.05$ ) and by the Principle Component Analysis (PCA). Predictive models generated to evaluate the dynamic of the loss and formation of esters, terpenes, alcohols, aldehydes, ketones and hydrocarbons during concentration of the cashew-apple juice indicated that in the first step of concentration, when the juice was concentrated to 11.8°Brix, approximately 95% of the terpenes were lost, 85% of the acids, about 50% of the ketones and aldehydes. In the second processing step when the beverage was concentrated to 14.9°Brix, more than 90% of the esters initially present in the fresh juice were lost, more than 90% of the hydrocarbons and 85% of the alcohols. When the juice reached 20.2°Brix, the content of alcohols and principally that of hydrocarbons starting increasing again, suggesting the formation of volatiles from these chemical classes in the final juice concentration steps. Significant changes in the sensory profile occurred when the juice was concentrated to 20.2°Brix or above, highlighting increases in the cooked flavor and aroma, overripe flavor and aroma and sweet flavors and aromas, with reductions in the fresh cashew apple flavor and aroma. The GC-olfactometry analysis plus correlations between the instrumental and sensory data identified the following volatiles as potential markers of the intensity of fresh cashew apple flavor and aroma in the beverage: methyl isovalerate, ethyl 2-methyl butanoate, ethyl butanoate, ethyl isovalerate, ethyl hexanoate, methyl

butanoate, methyl 2-methyl butanoate and ethyl 2-methylene- butanoate. On the other hand, the volatiles pentanal, toluene, homomenthyl salicylate, *psi*-cumene and 1-methyl-hexyl acetate correlated positively with the intensities of the cooked and overripe aromas and flavors of cashew apple juice. In general it can be concluded that the loss of esters and terpenes during concentration of the juice, associated with the increase in hydrocarbons resulted in drastic changes in the sensory profile of the concentrated juice. One possible solution for improvement of the sensory quality of the concentrated juice could be an adequate recovery of the terpenes and esters evaporated off at the start of the concentration process by evaporation, followed by their reincorporation into the processed juice.

# 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) é uma planta nativa brasileira, típica de clima tropical, que pertence à família Anacardiaceae. No Brasil, a importância econômica e social da cajucultura é grande, pois atualmente ela garante renda para cerca de 300 mil indivíduos, entre empregos diretos e indiretos, e gera divisas superiores a 200 milhões de dólares/ano, que advêm principalmente da exportação da castanha de caju (OLIVEIRA, 2002; FUNDAÇÃO BANCO DO BRASIL, 2010; INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, 2012).

Além da castanha, o cajueiro gera diversos outros produtos e sub-produtos. Da casca da castanha, por exemplo, é extraído um líquido, conhecido como líquido da casca da castanha (LCC), que é fonte natural de compostos fenólicos de cadeia longa e insaturada, e utilizado como ingrediente na fabricação de couro, cimento, pintura e verniz, e exportado para uso na indústria de polímeros (FREIRE *et al.*, 2011). Do pedúnculo, também chamado de pseudofruto, ou falso fruto, são obtidos em escala artesanal e/ou industrial diversos produtos, tais como suco integral, suco concentrado, néctar, cajuína, fermentado de caju (“vinho de caju”), refrigerante, polpa congelada, doce em massa, doce em calda, rapadura, caju passa, geleia, e outros recém desenvolvidos como suco clarificado, suco clarificado gaseificado, *snacks* e hambúrgueres de fibra de caju (MATTA, CABRAL & COURI, 2010).

Dos produtos gerados a partir do pseudofruto de caju, o suco processado da fruta é o que tem maior importância econômica. No ano de 2009, a produção brasileira de suco concentrado de caju gerou uma receita equivalente a US\$ 71,5 milhões, suplantada somente pelos sucos concentrados de laranja e de uva, cujas receitas foram respectivamente de US\$ 1,7 bilhões e US\$ 152,95 milhões. Entre 2005 e 2009 o crescimento nas vendas de suco concentrado de caju gerou um incremento US\$ 54,7 milhões, evidenciando o grande potencial de venda dessa bebida, atribuído principalmente ao seu aroma e sabor exóticos (IBGE, 2012).

O aproveitamento do pseudofruto do caju representa, portanto, grande potencial a ser explorado pela indústria brasileira, notadamente se for considerado que, anualmente são produzidos 1,8 milhões de toneladas de pseudofrutos e menos de 20% dessa produção é aproveitada. De fato, cerca de 80% dos pseudofrutos de caju produzidos no Brasil são descartados pela indústria de beneficiamento da castanha, cujo principal interesse é a venda do produto beneficiado ou torrado na forma de *snack* (MATTA, CABRAL & COURI, 2010; LEITÃO *et al.*, 2011; LIMA, BRUNO & SOUZA NETO, 2011).

Uma forma de aumentar significativamente a demanda de suco processado de caju é a introdução em larga escala do produto no mercado internacional. Mas para isso, os processos tecnológicos de elaboração da bebida devem ser otimizados de forma a preservar o aroma e sabor exóticos tão apreciados no suco fresco e alterados devido ao processamento térmico (GARRUTI *et al.*, 2008).

Sucos de frutas sofrem redução da qualidade sensorial quando submetidos ao processamento térmico, devido a: i) perdas por evaporação ou por degradação, dos compostos voláteis responsáveis pelo aroma e sabor da fruta fresca e, ii)

formação de novos voláteis odoríferos de impacto negativo sobre o aroma e sabor do suco (KARLSSON & TRÄGÅRDH, 1997; REINECCIUS, 2006).

Em suco de caju, utilizando-se informações da literatura científica, pode-se observar uma grande diferença entre o perfil de voláteis presentes na bebida fresca, e aquele associado ao suco e polpa processados. Garruti *et al.* (2003) identificaram em suco fresco de caju 48 compostos voláteis de importância odorífera, dos quais 24 eram ésteres, que correspondiam a aproximadamente 50% da área total do cromatograma. Os ésteres foram classificados pelos autores como a principal classe de voláteis responsável pelo aroma e sabor frutal e característico do caju, notadamente aqueles que apresentaram maior impacto odorífero no efluente cromatográfico, como acetato de etila, isovalerato de metila, isovalerato de etila, butanoato de etila, *trans*-2-butenato de etila, 2-metil butanoato de etila, butanoato de metila, 3-metil-valerato de metila, 2-metil-2-butenato de etila, 3-metil-valerato de etila, todos descritos como caju, doce e fruta (GARRUTI *et al.*, 2003). Alta proporção de ésteres (40% dos voláteis identificados) foi também identificada por Bicalho *et al.* (2000) e por Maciel *et al.* (1986) (55% dos voláteis identificados) em caju fresco maduro, cultivados no Brasil nas regiões Norte e Nordeste.

Entretanto, ao analisarem o perfil de compostos voláteis presentes em sucos de caju termicamente processados por empresas brasileiras, Valim, Rouseff e Lin (2003) encontraram em néctar reconstituído a partir de suco concentrado apenas quatro ésteres entre os 34 voláteis identificados, e em néctar pasteurizado de caju, 12 ésteres nos 35 voláteis identificados. Estes números foram significativamente menores aos 21 ésteres identificados por Maciel *et al.* (1986),

aos 27 ésteres identificados por Bicalho *et al.* (2000) e aos 24 ésteres identificados por Garruti *et al.* (2003) em sucos frescos de caju, e sugerem perda dessa classe de voláteis quando suco de caju é submetido a processamento térmico.

Grande perda de voláteis importantes para o aroma característico de caju, notadamente ésteres, foi também reportada por Garruti *et al.* (2008) em suco de caju concentrado. Os autores reportaram que a concentração resultou em um suco com perfil sensorial bem distinto do suco fresco, no qual se destacavam as notas de aroma ácido, sabor cozido e sulfurado; eles atribuíram a alteração de sabor do suco ao processamento térmico da bebida.

O processamento térmico, além de promover a perda de voláteis odoríferos, pode também contribuir para a formação de compostos que alteram negativamente o aroma do suco de caju. Exemplos conhecidos são as lactonas, que, em abacaxi, podem ser formadas a partir dos ésteres 5-hidroxi-octanoato de etila e 5-hidroxi-decanoato de etila, adicionando ao aroma e sabor do produto, uma marcante nota de coco (FISHER & SCOTT, 1997).

Por outro lado, em sucos de fruta, o tratamento térmico também pode promover a formação de terpenos, classe de voláteis que costuma apresentar atividade odorífera. Em suco de manga, por exemplo, a concentração de  $\alpha$ -terpineol aumentou de  $1.800 \mu\text{g.kg}^{-1}$  para  $55.000 \mu\text{g.kg}^{-1}$  durante o processamento térmico em função da liberação do composto de seu glicosídeo (SAKHO *et al.*, 1985). Outros terpenos, como a  $\beta$ -ionona e  $\beta$ -damascenona, também chamados de norisoprenóides (C13), que originam-se da oxidação de carotenoides com o processamento térmico, podem ser liberados na forma de agliconas que,

dependendo da concentração e da composição da matriz do produto, promovem o aparecimento de notas aromáticas descritas como “doces”, “florais” e “frutadas” (REINECCIUS, 2006; LINDSAY, 2008). De fato, Valim, Rouseff e Lin (2003), identificaram a  $\beta$ -damascenona em suco processado de caju, sendo o aroma do composto no efluente cromatográfico sido descrito como “doce”, “mel” e “frutado”.

Reineccius (2006) associou-se o aroma descrito como “cozido” característico de abacaxi enlatado, ao 4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona (HDMF ou furaneol), o qual, no abacaxi, é liberado de seu glicosídeo durante o processamento térmico do fruto, prejudicando a qualidade sensorial dos produtos processados. Este composto foi encontrado por Valim, Rouseff e Lin (2003) em suco de caju processado termicamente e seu aroma foi descrito como “caramelo” e “açúcar queimado”.

A despeito da visível importância que a dinâmica da formação e perda de voláteis tem sobre a qualidade sensorial do suco processado, estudos delineados especificamente para identificar a perda e formação desses compostos ao longo do processo de concentração do suco de caju resumem-se apenas ao trabalho recém-publicado por Sampaio *et al.* (2013), que avaliaram a perda de voláteis pela recuperação dos mesmos por condensação. Outra abordagem para avaliar perdas sofridas pelo suco de caju durante a sua concentração, seria quantificar no próprio suco, os compostos-chave de impacto odorífero que são perdidos e formados durante o processamento da bebida. Esses dados complementam com vantagens aqueles obtidos por Sampaio *et al.* (2013), sendo de grande interesse da indústria nacional, que poderá desta forma, utiliza-los para otimizar seus processos, tanto

de concentração do suco como de recuperação dos voláteis perdidos durante o processamento.

## **2. OBJETIVOS**

Os objetivos desta pesquisa foram: i) conhecer a dinâmica da perda e formação de compostos voláteis durante a concentração do suco de caju em condições comparáveis às realizadas por indústrias brasileiras, ii) identificar o impacto dessas alterações sobre o perfil sensorial da bebida ao longo do processo de concentração do suco, iii) identificar a importância odorífera dos voláteis perdidos e formados e, iv) identificar o perfil de voláteis que deve ser re-adicionado ao suco concentrado para restabelecer ao produto final, a nota de aroma e sabor característicos da bebida fresca.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Caju, principais produtos e subprodutos

O cajueiro (*Anacardium occidentale Linn*) é uma planta nativa brasileira típica de clima tropical, pertencente à família Anacardiaceae, da qual fazem parte várias outras árvores frutíferas tropicais importantes, como a mangueira (*Mangifera indica L.*), o cajazeiro (*Spondias lutea L.*) e o umbuzeiro (*Spondias tuberosa Arr. Cam.*). Caracteriza-se como uma árvore em geral de médio a alto porte, variando de menos de 4 a 12 metros de altura. Além do Brasil, onde o cajueiro é predominantemente cultivado nos estados do Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte, a produção dessa árvore está disseminada em diversas partes do mundo, somando-se 28 países, com destaque para a Índia, Vietnã, Indonésia e Nigéria (LIMA, 1988; MELETTI, 2000).

Atualmente, o Brasil detém mais de 11% da produção mundial de caju. No país, esse cultivo ocupa uma área superior a 760.000 hectares, garante renda para mais de 300 mil indivíduos e gera divisas superiores a 200 milhões de dólares/ano, a qual advém principalmente da exportação da castanha de caju (FUNDAÇÃO BANCO DO BRASIL, 2010; IBGE, 2010; IBGE, 2012).

Os principais produtos do cajueiro são a castanha, que é o verdadeiro fruto do cajueiro, e o pseudofruto, pedúnculo floral hipertrofiado, que corresponde a 90% do peso do caju, sendo vulgarmente chamado de “caju” (MEDINA *et al.*, 1978). Da castanha é extraída a amêndoa, que possui alto valor comercial no

mercado interno e externo. Por isso, grande parte da produção brasileira de castanha, que é superior a 50 mil toneladas/ano, é destinada à exportação, principalmente para os Estados Unidos, Canadá e Holanda (FUNDAÇÃO BANCO DO BRASIL, 2010; IBGE, 2010).

Da casca da castanha é extraído um líquido conhecido como LCC (líquido da casca da castanha), que é fonte natural de compostos fenólicos de cadeia longa e insaturada. Esse produto é utilizado na fabricação de couro, cimento, pintura e verniz, sendo também exportado para uso na indústria de polímeros (FREIRE *et al.*, 2011).

Do pedúnculo do caju são obtidos em escala industrial e/ou artesanal, diversos produtos, tais como suco integral, suco concentrado, suco clarificado (cajuína), suco clarificado gaseificado, polpa congelada, doce em massa, néctar, refrigerante, fermentado de caju (“vinho de caju”), doces em calda, rapadura, caju passa, geleia, *snacks* e subprodutos ricos em fibra (MATTA, CABRAL & COURI, 2010).

O pseudofruto do cajueiro possui cor, peso e formatos muito variados; predominando as formas periforme e arredondada, com cores variando entre amarelo e vermelho. É uma importante fonte nutricional, pois possui alto teor de ácido ascórbico ( $\sim 230\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ ) que corresponde de três a seis vezes mais que a laranja, perdendo apenas para a acerola ( $\sim 1300\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ ) e para o camu-camu ( $\sim 2500\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ ). Além de vitamina C, o caju também possui elevado teor de compostos fenólicos (0,35% do fruto), notadamente taninos, e de carotenoides (de 8,2 a  $197,8\ \mu\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ ), principais responsáveis pela coloração do fruto, com destaque para o  $\beta$ -caroteno, a  $\beta$ -criptoxantina e o  $\alpha$ -caroteno. Adicionalmente, o

fruto é fonte de cálcio e fósforo, de açúcares redutores, possuindo também alguns aminoácidos (alanina, serina, valina, leucina, ácido aspártico, ácido glutâmico, prolina, entre outros) e vitaminas do complexo B (FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION - FAO, 1986; ASSUNÇÃO & MERCADANTE, 2003; EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL DIRECTIVE, 2005; LIMA *et al.*, 2007).

Por outro lado, essa complexidade de nutrientes torna o pedúnculo do caju altamente perecível, fazendo com que sua vida pós-colheita à temperatura ambiente (~30°C) raramente ultrapasse 48 horas. Assim, cuidados especiais devem ser tomados em seu armazenamento, transporte, limpeza e processamento. Além de sua alta perecibilidade, o sistema de colheita usual, que consiste na coleta do fruto após sua queda no chão, é outro fator que dificulta o aproveitamento do pedúnculo (MATTA, CABRAL & COURI, 2010).

Trabalhos de melhoramento do cajueiro foram iniciados no Brasil somente em 1965, no estado do Ceará. Desde então o programa de melhoramento da Embrapa Agroindústria Tropical (Fortaleza, CE), antigo Centro Nacional de Pesquisa do Caju, vêm avaliando e selecionando genótipos com vistas à obtenção de cajueiros mais produtivos, mais resistentes a pragas e doenças, de porte reduzido para facilitar a coleta dos frutos e que produzam castanhas e pseudofrutos de melhor qualidade (GARRUTI, 2001). Entre 1983 e 1987 a Instituição lançou quatro clones de cajueiro anão precoce (*Anacardium occidentale* L. var. *Nanum*), clones CCP06, CCP76, CCP1001 e CCP09, cujos valores de produtividade hoje, com irrigação, ultrapassam 2000kg de castanha.ha<sup>-1</sup>. Essa produtividade é dez vezes superior à do cajueiro comum, que é em média inferior a 200 kg castanha.ha<sup>-1</sup>. Além de maior produtividade, esses clones apresentam

também como vantagens árvores de menor porte e frutos com maturação mais uniforme, o que representa uma vantagem tanto para o produtor como para a indústria (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Segundo Garruti, Rosetti e Lima (1999), o suco dos pseudofrutos dos clones acima mencionados também apresentam melhor qualidade sensorial comparativamente ao cajueiro comum, notadamente o clone CCP76, que se destacou dos demais por apresentar maior intensidade de sabor de caju e doçura e menor adstringência, sendo melhor aceito junto a consumidores do produto.

O pseudofruto do cajueiro apresenta boas características para a industrialização devido a sua alta concentração de polpa, casca macia, ausência de sementes, elevado índice de açúcar e sabor exótico (MELETTI, 2000). O aproveitamento desse pseudofruto representa, portanto, grande potencial a ser explorado pela indústria brasileira, notadamente se considerarmos que anualmente são produzidos 1,8 milhões de toneladas de pseudofrutos e menos de 20% dessa produção é aproveitada industrialmente ou mesmo de forma artesanal. De fato, cerca de 80% dos pseudofrutos de caju produzidos no Brasil são descartados pela indústria de beneficiamento da castanha, cujo principal interesse é a venda do produto beneficiado ou torrado na forma de *snack* (MATTA, CABRAL & COURI, 2010; LIMA, BRUNO & SOUZA NETO, 2011; LEITÃO *et al.*, 2011).

Uma forma de aumentar significativamente a demanda de suco processado de caju é a introdução em larga escala do produto no mercado internacional. Mas para isso, os processos tecnológicos de elaboração da bebida devem ser otimizados de forma a preservar o aroma e sabor exóticos tão apreciados no suco fresco e alterados devido ao processamento térmico (GARRUTI *et al.*, 2008).

### **3.2 Aroma, sabor e compostos voláteis**

Aroma é a percepção gerada quando compostos voláteis são liberados de uma matriz alimentícia alcançando os receptores olfativos humanos localizados na mucosa olfatória nasal. Por sua vez, a percepção do sabor surge da resposta integrada dos estímulos olfativos, gustativos (gostos ácido, amargo, doce, salgado e umami) e das sensações bucais de textura percebidas pelas terminações nervosas levadas ao nervo trigeminal. Assim a composição da fração volátil de um alimento tem grande influência sobre a qualidade do aroma e sabor do produto (DA SILVA & CENDES, 2007). Por esse motivo, muitos estudos são desenvolvidos com o objetivo de identificar e quantificar os compostos voláteis de alimentos e bebidas.

Cada produto tem uma composição de voláteis única, que pode incluir de dezenas a centenas de compostos (PLUTOWSKA & WARDENCKI, 2007). Até hoje, mais de 8000 substâncias voláteis já foram identificadas em produtos do gênero alimentício. Aromas complexos, como o do café, de carnes e do chocolate, podem ser constituídos por mais de 1000 diferentes voláteis. Em matrizes alimentícias mais simples, pelo menos 200 voláteis podem ser identificados como constituintes de seu sabor (REINECCIUS, 2006). Estes compostos pertencem a diversas classes químicas, com distintas propriedades físico-químicas, como polaridade, solubilidade, volatilidade, entre outras.

Compostos voláteis são muitas vezes termolábeis, altamente susceptíveis a transformações químicas, tais como rearranjos, ciclização, hidrólise, oxidação,

entre outras, e estão presentes geralmente em baixíssimas concentrações na matriz alimentícia, as quais podem chegar a níveis de  $\text{ng.L}^{-1}$  (ORTEGA-HERAS, GONZÁLEZ-SANJOSÉ & BÉLTRAN, 2002; PARLIMENT, 2002; FRANCO & JANZANTTI, 2004). Por isso, ao se analisar a composição de voláteis de um alimento, a etapa de isolamento dos voláteis da amostra é crítica. O uso técnicas inadequadas, que promovam degradação ou formação de voláteis, ou que extraiam seletivamente alguns compostos em detrimento de outros, pode resultar em um isolado com um perfil qualitativo e quantitativo completamente diferente daquele presente na amostra (REINECCIUS, 2006). Assim, ao se estudar a composição de voláteis de um alimento, o grande desafio enfrentado pelos pesquisadores é gerar um isolado cuja composição de voláteis seja a mais similar possível à amostra estudada, tanto qualitativa como quantitativamente (ORTEGA-HERAS, GONZÁLEZ-SANJOSÉ & BÉLTRAN, 2002).

### **3.2.1 Isolamento de compostos voláteis de caju**

Diferentes técnicas de isolamento têm sido utilizadas em estudos sobre a composição de voláteis presentes em caju (pseudofruto) e produtos derivados. Alguns pesquisadores realizaram o isolamento por extração-destilação simultânea (MACLEOD & TROCONIS, 1982; BICALHO *et al.*, 2000; MAIA, ANDRADE & ZOGHBI, 2000; VALIM; ROUSEFF & LIN, 2003), outros empregaram *headspace* dinâmico (MACIEL *et al.*, 1986; GARRUTI *et al.*, 2003; SAMPAIO *et al.*, 2013), microextração em fase sólida (VALIM, ROUSEFF & LIN, 2003; CARDEAL,

GUIMARÃES & PARREIRA, 2005; CARASESK & PAWLISZYN, 2006) ou extração com solvente (SAMPAIO *et al.*, 2011).

A técnica intitulada *headspace* ou “*headspace* estático” consiste em retirar com uma seringa uma alíquota da fase gasosa que se encontra em equilíbrio com uma amostra líquida ou sólida, alocada em um sistema fechado e injetá-la no cromatógrafo gasoso (REINECCIUS, 2006). Essa técnica requer pouco manuseio da amostra e apresenta baixa possibilidade da formação de artefatos, o que representa vantagens que justificam o seu uso. Entretanto, voláteis de menor pressão de vapor e/ou aqueles presentes em quantidades traço no *headspace* da amostra podem não ser detectados, ainda que representem compostos importantes para o aroma e sabor do produto (FRANCO & JANZANTTI, 2004; REINECCIUS, 2006; PLUTOWSKA & WARDENCKI, 2007).

A necessidade de se concentrar os voláteis presentes no *headspace* das amostras para a sua adequada detecção e identificação originou a técnica atualmente intitulada “*headspace* dinâmico”. Essa técnica geralmente utiliza fluxo de nitrogênio ultra puro para arrastar os voláteis até uma armadilha (“*trap*”) que pode ser um pequeno tubo empacotado com um material adsorvente, onde os analitos são aprisionados (BADINGS *et al.*, 1984; REINECCIUS, 2006). Como material adsorvente, utiliza-se principalmente polímeros porosos como Tenax<sup>®</sup>, Chromosorb<sup>®</sup> e Porapak<sup>®</sup>. A dessorção dos voláteis pode ser realizada por meio da eluição com solvente, de forma direta ou reversa. Os compostos podem também ser dessorvidos aquecendo-se o polímero diretamente no injetor do cromatógrafo. Alternativamente, pode-se realizar captura criogênica dos voláteis arrastados pelo fluxo de nitrogênio ultra puro (REINECCIUS, 2006).

A utilização de gás nitrogênio para arrastar os voláteis presentes no *headspace* da amostra, também chamada de “*purg and trap*”, pode ser substituída pelo uso de sucção proveniente de trompa ou bomba de vácuo conforme proposto por Singleton e Pattee (1978) para bebidas alcólicas e modificado por Franco e Rodrigues-Amaya (1983) para o isolamento de voláteis de sucos de fruta. Essa técnica de enriquecimento dos vapores do *headspace* por sucção é bastante reproduzível e não altera significativamente a composição original da amostra. Mas para isso, as condições de análise devem ser otimizadas para cada tipo de amostra. Dentre os parâmetros que requerem modificação encontram-se tempo de captura, quantidade de amostra e tipo de solvente para eluição dos analitos. Segundo Franco e Janzantti (2004), a técnica apresenta as seguintes vantagens: (i) a composição de voláteis presentes no *headspace* do alimento representa melhor o aroma percebido pelo olfato, (ii) os voláteis são submetidos simultaneamente ao isolamento e enriquecimento em uma única etapa e à temperatura ambiente, requerendo mínima manipulação da amostra e evitando a formação de artefatos e/ou degradação de compostos, (iii) baixo custo, e (iv) baixo uso de solvente. Como desvantagem, a técnica favorece o isolamento de voláteis de alta pressão de vapor, em detrimento de compostos de menor volatilidade (FRANCO & JANZANTTI, 2004, REINECCIUS, 2006).

Desde sua adaptação por Franco e Rodrigues-Amaya (1983), a técnica de enriquecimento dos vapores do *headspace* em polímero poroso por sucção vem sendo utilizada com sucesso para a pesquisa do aroma e sabor de sucos de frutas, tais, umbu (THOMAZINI, 1998), maçã (JANZANTTI, LANÇAS & FRANCO, 2000), umbu-cajá, camu-camu, araçá-boi e cupuaçu (FRANCO & SHIBAMOTO,

2000), murici (ALVES & FRANCO, 2003) e caju (GARRUTI *et al.*, 2003; SAMPAIO *et al.*, 2013).

Por sua vez, a extração dos compostos voláteis de uma matriz alimentícia pelo uso de solventes é uma das técnicas mais tradicionais, fornecendo bons resultados para a análise do aroma de matrizes simples, como sucos de frutas. Neste método, obtém-se boa extração de voláteis de baixo, médio e alto coeficiente de partição octanol/água (PARLIAMENT, 2002). Entretanto, a eficiência da técnica na extração dos voláteis importantes para o aroma e sabor do produto depende do solvente escolhido (REINECCIUS, 2006).

Entre as desvantagens associadas ao método de extração por solvente, cita-se a co-extração de outros componentes, além dos constituintes da fração volátil responsável pelo aroma do alimento, o que pode diminuir a detecção de analitos presentes em concentrações traço (PLUTOWSKA & WARDENCKI, 2007). O uso de solvente pode também promover o aparecimento de compostos que representam contaminações do solvente. No cromatograma da amostra esses compostos são vulgarmente referidos como “picos fantasmas”. Isso ocorre mesmo quando o solvente apresenta alto grau de pureza (REINECCIUS, 2006). O uso de solvente orgânico também origina a formação do pico do solvente no cromatograma, o qual, dependendo de sua área, pode dificultar a detecção de compostos de alta volatilidade (PLUTOWSKA & WARDENCKI, 2007). A vantagem da técnica de extração por solvente é a possibilidade de se usar grande quantidade de amostra durante a extração dos voláteis, obtendo-se ao final um extrato bastante rico em voláteis, que após concentração apresenta os analitos em altas concentrações, o que favorece a sensibilidade do método. Entretanto, a

extração por solvente requer várias etapas de preparação da amostra, as quais promovem perda de analitos, notadamente a etapa de concentração do extrato (SIDES, ROBARDS & HELLIWELL, 2000; PLUTOWSKA & WARDENCKI, 2007).

Uma técnica de isolamento também muito conhecida é destilação-extração simultânea desenvolvida por Nickerson e Likens (1966), que separa compostos voláteis da matriz alimentícia a partir de destilação a vácuo e simultaneamente concentra esses compostos em uma quantidade pequena de solvente puro. Entretanto, ainda que o sistema desenvolvido por Nickerson e Likens (1966) utilize destilação a vácuo minimizando os efeitos do calor, uma vez que reduz do ponto de ebulição dos compostos, e minimize o contato da matriz alimentícia com o oxigênio, reduzindo a possibilidade de oxidação da amostra, essa técnica sempre envolve um aumento de temperatura, o que pode promover perdas de voláteis e geração de artefatos. Por utilizar solvente, a técnica pode adicionalmente introduzir impurezas no isolado final (GARRUTI, 2001; FRANCO & JANZANTTI, 2004). Uma das vantagens da técnica é o isolamento de voláteis de médio a baixa volatilidade (REINECCIUS, 2006).

Atualmente, a metodologia de microextração em fase sólida (*solid phase microextraction* - SPME) vem sendo largamente utilizada para o isolamento de voláteis em alimentos e bebidas. A técnica envolve a adsorção dos analitos por uma fase estacionária alocada em uma fibra inerte de sílica fundida, com subsequente dessorção térmica dos voláteis capturados diretamente no injetor do cromatógrafo gasoso. Os compostos voláteis podem ser adsorvidos pela imersão da fibra diretamente na amostra ou por sua exposição em seu *headspace* (HS-SPME). A metodologia de HS-SPME proporciona o enriquecimento dos voláteis e

reduz drasticamente a captura de interferentes da matriz, sendo, portanto, muito apropriada para a análise do aroma de alimentos e bebidas. HS-SPME é uma técnica baseada no equilíbrio entre a concentração dos analitos no *headspace* da matriz e a concentração dos mesmos na fase estacionária da fibra. Assim, o perfil de voláteis capturados é fortemente influenciado pela composição da matriz e condições de análise, como quantidade de amostra a ser utilizada, tempo e temperatura de captura, tempo e temperatura de dessorção, dentre outros. Esses fatores alteram significativamente a sensibilidade e reprodutibilidade do método e precisam ser otimizados para que se possa obter resultados válidos (FRANCO & JANZANTTI, 2004; REINECCIUS, 2006).

A técnica HS-SPME é de baixo custo, simples, rápida e que pode ser facilmente automatizada. Ela não requer o uso de solvente, e geralmente não necessita elevação de temperatura ou alteração de pressão. Como desvantagens, citam-se sensibilidade e seletividade moderadas, principalmente para compostos de menor volatilidade, ou para aqueles com alta afinidade pela matriz, como os ácidos carboxílicos em matrizes de caráter polar, como as bebidas em geral (REINECCIUS, 2006; PLUTOWSKA & WARDENCKI, 2007).

### **3.2.2 Voláteis odoríferos**

Dentre os diversos voláteis identificados em uma matriz alimentícia, vários não possuem odor, e apenas uma pequena fração apresenta impacto significativo sobre o aroma e sabor do alimento ou bebida (DA SILVA, SAMPAIO & BERTOLINI, 2004). Assim, a área do pico no cromatograma não é indicativa da

contribuição efetiva do composto para o aroma e sabor do produto. Muitas vezes o aroma e sabor característicos de um alimento ou bebida não decorrem de seus compostos majoritários, mas sim de voláteis presentes em baixa concentração ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), que, no entanto, possuem alto poder odorífero (GARRUTI, 2004; PLUTOWSKA & WARDENCKI, 2007). Os instrumentos laboratoriais disponíveis para a análise de voláteis não são tão sensíveis como o nariz humano. O sentido do olfato, para vários compostos voláteis, possui um limiar de detecção que ultrapassa ao dos métodos analíticos de maior sensibilidade (REINECCIUS, 2006).

Assim, complementarmente à identificação dos voláteis por métodos instrumentais como a cromatografia gasosa (CG) ou a espectrometria de massas (CG-EM), a identificação dos voláteis importantes para o aroma e sabor dos alimentos requer a utilização de técnicas que associam a cromatografia à olfatometria, conhecidas como CG-olfatometria ou CG-O. Técnicas de CG-O consistem na avaliação sensorial dos compostos voláteis presentes no efluente cromatográfico quando estes deixam a coluna. Metodologias de CG-O vêm sendo empregadas há mais de 50 anos e são comumente classificadas em quatro categorias: métodos de diluição, tempo-intensidade, frequência de detecção e intensidade a posterior (ZELLNER *et al.*, 2008).

AEDA (ULLRICH & GROSCH, 1987) e CHARM (ACREE, BARNARD & CUNNINGHAM, 1984) classificam-se como técnicas de diluições. Em sucessivas diluições o isolado é diluído em solvente em séries de 1:2 ou 1:3 e o efluente cromatográfico correspondente a cada diluição é avaliado por um pequeno número de julgadores treinados. Segundo AEDA quanto maior o valor de “FD”,

que corresponde a maior diluição do isolado na qual o composto volátil ainda pode ser detectado pelos julgadores, maior a importância odorífero deste volátil para o aroma e sabor do produto em análise. A diferença entre CHARM e AEDA é que AEDA determina somente a máxima diluição em que o composto ainda pode ser detectado, enquanto CHARM mede adicionalmente o impacto de várias diluições sobre o tempo com que o composto pode ser percebido no efluente cromatográfico, permitindo que se produza um aromagrama (DA SILVA, SAMPAIO & BERTOLINI, 2004).

Em termos psicofísicos, AEDA e CHARM fundamentam-se na lógica de que quanto menor o limiar de detecção (*threshold*) de um composto, maior será a sua concentração e, conseqüentemente, sua intensidade odorífero, o que segundo as leis da psicofísica (STEVENS, 1957; STEVENS, 1961) não é necessariamente verdade. Segundo a lei de Stevens, a intensidade odorífera de um composto volátil aumenta quanto maior for a sua concentração no meio seguindo a equação:  $I = k (C - T)^n$ ; onde: I é igual a intensidade ou impacto odorífero de um composto em um dado meio, C representa a concentração do composto no meio, T o *threshold* do composto naquele meio, n é o expoente proporcional ao poder odorífero do composto no meio, e k é uma constante de proporcionalidade.

Desta forma, de acordo com a Lei de Stevens, dois compostos distintos presentes em um dado meio, quer seja ar, água, ou uma matriz do alimento, quando presentes em uma mesma concentração (C), e apresentando valores similares de *threshold* (T), podem apresentar diferentes contribuições para o aroma/sabor do meio por possuírem diferentes valores de expoente *n* (DA SILVA, SAMPAIO & BERTOLINI, 2004).

Já a técnica OSME (McDANIEL *et al.*, 1990; MIRANDA-LOPEZ *et al.*, 1992) segue a lei de Stevens, uma vez que acessa diretamente o impacto odorífero de cada volátil (I), permitindo, adicionalmente, se necessário, a determinação de seu poder odorífero (n) (DA SILVA; LUNDHAL & McDANIEL, 1994; DA SILVA, SAMPAIO & BERTOLINI, 2004). OSME utiliza avaliação sensorial do tipo tempo-intensidade. Cada julgador avalia o efluente cromatográfico e registra em uma escala associada a um computador, a intensidade e o tempo de duração de cada estímulo olfativo percebido. Os dados são analisados por um *software* que gera uma figura conhecida como “aromagrama”, na qual cada estímulo odorífero encontra-se representado por um pico. Picos altos e com áreas maiores representam compostos de maior importância para o aroma e sabor do produto analisado.

Por sua vez, Análise Olfatométrica Global (OGA) (LINSSEN *et al.*, 1993) e Frequência de Impacto Nasal (NIF/SNIF) (POLLIEN *et al.*, 1997) são técnicas que fundamenta-se na frequência com que julgadores detectam a presença dos voláteis do efluente cromatográfico; quanto maior o número de julgadores que detectam um determinado composto no efluente, maior a importância odorífera do composto para o aroma e sabor da matriz alimentícia.

Finalmente, métodos de intensidade posterior (*posterior intensity methods*) surgiram a partir de 1978 com o método de CG-O intitulado *Flavor Impact Value* (CASIMIR & WHITFIELD, 1978), baseiam-se na avaliação da intensidade de um composto volátil após seu aroma ter sido percebido pelos julgadores. Assim, o indivíduo sente todo o composto passar e então associa a sua percepção a uma

escala numérica de intensidade, previamente memorizada, ao mesmo tempo em que descreve a qualidade do aroma percebido.

### **3.3 Compostos voláteis em caju e produtos derivados**

Ao longo dos últimos 30 anos, pesquisadores analisaram a composição de voláteis de caju e produtos derivados, e procuraram determinar a importância dos voláteis identificados para o aroma e sabor do pseudofruto, seus produtos e subprodutos (MACLEOD & TROCONIS, 1982; MACIEL *et al.*, 1986; BICALHO *et al.*, 2000; MAIA, ANDRADE & ZOGHBI, 2000; GARRUTI *et al.*, 2003; VALIM, ROUSEFF & LIN, 2003; CARDEAL, GUIMARÃES & PARREIRA, 2005; CARASEK & PAWLISZYN, 2006; ZEPKA, 2009; SAMPAIO *et al.*, 2011; SAMPAIO *et al.*, 2013).

Um dos primeiros estudos foi realizado por Macleod e Troconis (1982), que utilizando extração-destilação simultânea para isolar os voláteis do suco fresco de caju, identificaram 35 compostos. A maior parte dos voláteis identificados eram hidrocarbonetos (14), seguidos por aldeídos (8), terpenos (6), ésteres (3), álcoois (2) e cetonas (2). Posteriormente, Maciel *et al.* (1986), identificaram 40 compostos voláteis em suco fresco de caju; destes, 21 eram ésteres, sete álcoois, cinco terpenos, duas cetonas, dois ácidos e um aldeído, além de dois compostos sulfurados. Maia, Andrade e Zoghbi (2000), identificaram ao todo 55 voláteis no óleo essencial obtido de pedúnculos de caju de variedades de coloração da casca amarela e vermelha, sendo 15 hidrocarbonetos, 11 ésteres, 8 terpenos, 7 ácidos, 5 álcoois, 7 aldeídos, 1 cetona e 1 lactona. Bicalho *et al.* (2000) utilizando a

técnica de extração-destilação simultânea identificaram 68 voláteis no caju (pseudofruto) fresco e maduro, sendo em sua maioria ésteres (27), seguidos dos terpenos (14), hidrocarbonetos (9), ácidos (6), aldeídos (5), álcoois (4), lactonas (2) e uma cetona.

Posteriormente, Garruti *et al.* (2003), empregando técnica de *headspace* dinâmico por sucção, identificaram 48 voláteis em suco fresco de pseudofrutos do cajueiro anão precoce (clone CCP76), dos quais 24 eram ésteres, 9 eram álcoois, 7 aldeídos, 3 ácidos, 2 cetonas, 2 lactonas e o 2-butoxi-etanol, composto poli-funcional. Cardeal, Guimarães e Parreira (2005), utilizando metodologia de micro-extração em fase sólida (HS-SPME), identificaram em caju e em suco de caju 19 compostos voláteis, sendo 7 ésteres, 2 terpenos, 3 ácidos e 1 álcool. Carasek e Pawliszyn (2006), também utilizando HS-SPME, identificaram em polpa integral de caju 25 compostos voláteis, a maior parte deles ésteres (13), seguidos por terpenos (6), além de 2 aldeídos, 2 cetonas, um álcool e uma lactona.

Embora os métodos de isolamento de voláteis e os resultados obtidos tenham variado entre os estudos acima mencionados, na maior parte deles os ésteres foram a classe química majoritária entre os voláteis identificados (MACIEL *et al.*, 1986; BICALHO, 2000; GARRUTI *et al.*, 2003, CARDEAL, GUIMARÃES & PARREIRA, 2005, CARASEK & PAWLISZYN, 2006), e segundo Garruti *et al.* (2003), eles são também a classe de voláteis de maior impacto sobre o aroma e o sabor de caju, notadamente os ésteres acetato de etila, butanoato de metila, butanoato de etila, 2-metil-butanoato de etila, isovalerato de etila, isovalerato de metila, 3-metil pentanoato de metila, acetato de isoamila e *trans*-crotonoato de etila. De acordo com os estudos olfatométricos de Garruti *et al.* (2003), Sampaio *et*

*al.* (2011) e Sampaio *et al.* (2013), as notas aromáticas associadas aos ésteres, anteriormente mencionados, são em geral descritas como “caju”, “doce” e “frutado”. Os ésteres butanoato de metila, butanoato de etila e isovalerato de etila presentes no efluente cromatográfico avaliado por Maciel *et al.* (1986) pela técnica *sniffing*, também foram descritos como possuindo aromas levemente doces e frutados.

Além dos ésteres, os terpenos também possuem importância para o aroma de caju, segundo Macleod e Troconis (1982), Maciel *et al.* (1986), Bicalho *et al.* (2000), Maia, Andrade e Zoghbi (2000), Cardeal, Guimarães e Parreira (2005), Carasek e Pawliszyn, (2006). Na pesquisa realizada por Macleod e Troconis (1982), a classe química dos terpenos foi a principal constituinte do extrato de suco fresco de caju venezuelano, ocupando 38% da área total do cromatograma. Todos os seis terpenos identificados pelos autores apresentaram poder odorífero e foram descritos como apresentando notas “frutadas”, “doces”, “florais” e “verdes”; são eles: 3-careno,  $\alpha$ -felandreno, limoneno,  $\alpha$ -terpineno, cariofileno e  $\alpha$ -selineno. Entretanto, Garruti *et al.* (2003) não identificaram nenhum terpeno em suco fresco de caju, possivelmente em decorrência das distintas condições edafoclimáticas entre os locais de plantio da matéria-prima, das variedades do pseudofruto utilizadas ou das condições analíticas aplicadas.

Entre os ácidos, aldeídos, álcoois, cetonas e lactonas, segundo Macleod e Troconis (1982), Maciel *et al.* (1986), Garruti *et al.* (2003), Sampaio *et al.* (2011) e Sampaio *et al.* (2013), aqueles de maior importância odorífera para o suco de caju são: os ácidos acético, 2-metil-butanóico e 3-metil butanóico; os aldeídos hexanal, *trans*-2-hexenal, *trans*-2-nonenal, 2-metil-2-pentanal, nonanal, octanal e

benzaldeído; os álcoois 3-metil-1-butanol, *trans*-3-hexenol, *cis*-3-hexenol, n-heptanol, n-hexanol, 2-etil-hexanol e n-octanol; as cetonas 2,3-butanediona, acetofenona e 3-hidroxi-2-butanona; e as lactonas  $\gamma$ -hexalactona,  $\gamma$ -dodecalactona e  $\delta$ -octalactona.

### **3.4 Perda e recuperação de voláteis durante a concentração de suco de caju**

Dos produtos gerados a partir do pseudofruto do caju, o suco processado da fruta é o que tem maior importância econômica. No ano de 2009, a produção brasileira de suco concentrado de caju foi de 44,2 milhões de litros e gerou uma receita equivalente a R\$ 143,4 milhões, suplantada somente pelos sucos concentrados de laranja e de uva, cujas receitas foram respectivamente de R\$ 3,4 bilhões e R\$ 305,8 milhões. Entre 2005 e 2009, a produção de suco concentrado de caju quadruplicou e o crescimento nas vendas do produto gerou um incremento R\$ 109,00 milhões (IBGE, 2012), evidenciando o grande potencial de venda dessa bebida, atribuído principalmente ao seu alto conteúdo de vitamina C e aroma e sabor exóticos.

A concentração de sucos de fruta é efetuada com a finalidade de promover maior estabilidade microbiológica à bebida, uma vez que o processo reduz a atividade de água no suco. No entanto, a concentração também reduz custos com armazenamento, embalagem, transporte e distribuição do produto, uma vez que diminui o peso e volume da bebida, acrescentando também conveniência ao

consumidor. O uso do suco concentrado como matéria-prima também é vantajoso para fabricantes de néctares e refrigerantes, dentre outros produtos.

No processo de concentração de suco de frutas, ocorre a remoção parcial da água com concomitante aumento da concentração de sólidos solúveis no suco, os quais podem atingir, para algumas frutas, níveis entre 65°Brix e 75°Brix no produto final sem que a bebida perca sua forma líquida (CHEN, 1993; RAMTEKE *et al.*, 1993; FELLOWS, 2006).

Os métodos mais utilizados pelas indústrias de sucos de frutas concentrados são a concentração por evaporação, a concentração por congelamento e a concentração por membrana (osmose reversa) (RAMTEKE *et al.*, 1993). Dentre essas técnicas, a concentração por evaporação é a mais antiga e mais utilizada ainda hoje, pois embora o processo consuma altos níveis de energia para a produção do vapor que aquecerá o suco, ele apresenta como vantagens um menor custo de implantação do sistema e a possibilidade de se obter um maior grau de concentração do produto.

A concentração por evaporação requer o uso de um evaporador que consiste basicamente em: i) um trocador de calor (também denominado calandra), que transfere o calor do vapor de água para o alimento; ii) um separador, pelo qual o vapor liberado é separado da fase líquida concentrada; iii) uma bomba de vácuo mecânica ou ejetora de vapor, que possibilita abaixar o ponto de ebulição do líquido e torna possível o emprego de sistemas de múltiplo efeito; e, iv) um condensador, que realiza a condensação dos vapores produzidos, para que a água e compostos voláteis evaporados possam ser coletados e reaproveitados (FELLOWS, 2006).

Evaporadores que exigem um menor tempo de residência do produto e operam sob vácuo e, conseqüentemente, sob temperaturas de ebulição mais baixas, reduzem as perdas de qualidade nutricional e sensorial de sucos de fruta (FELLOWS, 2006). O tempo de residência da bebida no evaporador pode ser de um a dez segundos até várias horas. Exemplos de evaporadores de curto tempo de residência utilizados pela indústria de sucos concentrados são os evaporadores de tubo longo e película descendente TASTE (*Thermally Accelerated Short Time Evaporation*) e o evaporador centrífugo Centri-therm.

Além dos evaporadores acima mencionados, também são utilizados para a concentração de sucos, evaporadores de placas, tacho, tubo longo de película ascendente, e de película agitada (RAMTEKE *et al.*, 1993). De acordo com Ramteke *et al.* (1993), para sucos com alto teor de polpa e sucos não clarificados e não despectinizados, cuja reologia segue o comportamento de um fluido não Newtoniano ao longo da concentração, a temperatura do líquido em evaporação não deve ultrapassar 65,6°C. Se isso ocorrer, poderá haver formação de incrustações na superfície do evaporador resultando em modificações da cor e sabor do produto final. Para esses tipos de suco, os autores recomendam o uso dos evaporadores do tipo centrífugo e de película agitada, ou ainda a concentração em dois estágios, iniciando-se com pré-evaporação do suco em evaporador de tubo longo de película descendente ou evaporador de placas e utilizando evaporador de película agitada para a concentração final.

Durante a concentração de suco de frutas, além da evaporação da água, ocorrem também perdas por evaporação ou por degradação de compostos

voláteis responsáveis pelo aroma e sabor da fruta fresca (KARLSSON & TRÄGÅRDH, 1997; REINECCIUS, 2006).

Em suco de caju, utilizando-se informações da literatura científica, pode-se observar uma grande diferença entre o perfil de voláteis presentes na bebida fresca, e aquele associado ao suco e polpa processados. Utilizando cromatografia-gasosa (CG), espectrometria de massas (CG-EM) e CG-olfatometria (CG-O), Garruti *et al.* (2003) identificaram em suco fresco de caju anão precoce (clone CCP 76), 48 compostos voláteis de importância odorífera, dos quais 24 eram ésteres. Esses compostos correspondiam a cerca de 50% da área total do cromatograma, sendo os principais voláteis responsáveis pelo aroma frutal e característico do caju. Alta proporção de ésteres (40% dos voláteis identificados) foi também identificada por Bicalho *et al.* (2000) e por Maciel *et al.* (1986) (55% dos voláteis identificados) em caju fresco maduro e suco fresco de caju, cultivado no Norte e Nordeste brasileiro, respectivamente.

Entretanto, ao analisarem o perfil de voláteis odoríferos de néctares de caju termicamente processados por empresas brasileiras, Valim, Rouseff e Lin (2003) encontraram apenas quatro ésteres nas amostras, um número significativamente menor aos 21 ésteres identificados por Maciel *et al.* (1986), aos 27 ésteres identificados por Bicalho *et al.* (2000) e aos 24 ésteres identificados por Garruti *et al.* (2003). Recentemente, grande perda de ésteres foi também reportada por Garruti *et al.* (2008) em suco de caju, após tratamento térmico da bebida.

De fato, quando Sampaio *et al.* (2011) estudaram a composição de voláteis presentes na água evaporada proveniente da concentração de suco de caju por uma indústria de sucos brasileira e recuperada por condensação, verificaram a

presença majoritária de álcoois (que representavam 42% da área total do cromatograma), seguidos de ésteres (21%), cetonas e lactona (13%), ácidos (13%) e aldeídos (2%). Mais recentemente, ao recuperarem por condensação, a água e os voláteis evaporados durante a concentração de suco de caju até 40°Brix em sistema fechado de uma planta piloto, Sampaio *et al.* (2013) identificaram que os ésteres eram os voláteis majoritários no material recuperado, representando 89% da massa total de voláteis recuperados. Os aldeídos foram a 2ª classe de voláteis presentes em maior concentração no material recuperado, representando 8% da massa total de voláteis recuperados, seguidos pelos álcoois (2%) e hidrocarbonetos (0,2%). Esses dados comprovam que a etapa de concentração do suco de caju por evaporação promove uma drástica perda de compostos voláteis no produto, o que possivelmente concorre para a perda de qualidade sensorial de sucos concentrados de caju.

Adicionalmente, Garruti *et al.* (2008) verificaram que a concentração do suco de caju em uma unidade industrial do estado do Ceará, resultou em um produto final com perfil sensorial bem distinto ao do suco fresco, no qual se destacavam as notas de aroma ácido, sabor cozido e aroma sulfurado; os autores atribuíram as alterações ocorridas no sabor do suco ao processamento térmico da bebida.

O processamento térmico, além de promover a perda por evaporação de voláteis importantes para o aroma e sabor do suco de caju, pode também contribuir para a formação de voláteis odoríferos que alteram negativamente a qualidade sensorial do produto final. Exemplos conhecidos são as lactonas, que, em abacaxi, podem ser formadas a partir dos ésteres 5-hidroxi-octanoato de etila

e 5-hidroxi-decanoato de etila, adicionando ao aroma e sabor do produto processado uma marcante nota de coco (FISHER & SCOTT, 1997).

Em sucos de fruta, o tratamento térmico também pode promover a liberação de terpenos, classe de voláteis que costuma apresentar atividade odorífera. Em suco de manga, por exemplo, a concentração de  $\alpha$ -terpineol aumentou de 1.800  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  para 55.000  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  durante o processamento térmico, em função da liberação do composto de seu glicosídeo (SAKHO *et al.*, 1985). Outros terpenos, como a  $\beta$ -ionona e  $\beta$ -damascenona, também chamados de norisoprenóides (C13), podem ser liberados na forma de agliconas as quais, dependendo da concentração e da composição da matriz do produto, promovem o aparecimento de notas aromáticas descritas como “doces”, “florais” e “frutadas” (REINECCIUS, 2006; LINDSAY, 2008). De fato, Valim, Rouseff e Lin (2003) identificaram a em suco processado de caju  $\beta$ -damascenona, sendo o aroma do composto no efluente cromatográfico descrito como “doce”, “mel” e “frutado”.

Em contrapartida, recentemente, associou-se o aroma descrito como “cozido” característico de abacaxi enlatado, ao 4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona (HMF ou furaneol), o qual, no abacaxi, é liberado de seu glicosídeo durante o processamento térmico do fruto, prejudicando a qualidade sensorial dos produtos processados (REINECCIUS, 2006). Esse composto também foi encontrado por Valim, Rouseff e Lin (2003) em suco de caju processado termicamente e seu aroma foi descrito como “caramelo” e “açúcar queimado”.

Os efeitos negativos do processamento térmico incluem também reações de escurecimento não enzimático, que promovem mudanças na coloração do

produto e perda de nutrientes, incluindo vitamina C, carotenoides, açúcares e aminoácidos. Entre as reações de escurecimento não enzimático promovidas pelo aumento da temperatura em sucos de fruta encontram-se a reação de *Maillard*, caramelização, degradação do ácido ascórbico e de pigmentos em geral. A reação de *Maillard*, por exemplo, forma compostos voláteis de impacto odorífero como o maltol, isomaltol, 5-hidroxi-metil-furfural (5-HMF), dentre outros (REINECCIUS, 2006; LINDSAY, 2008).

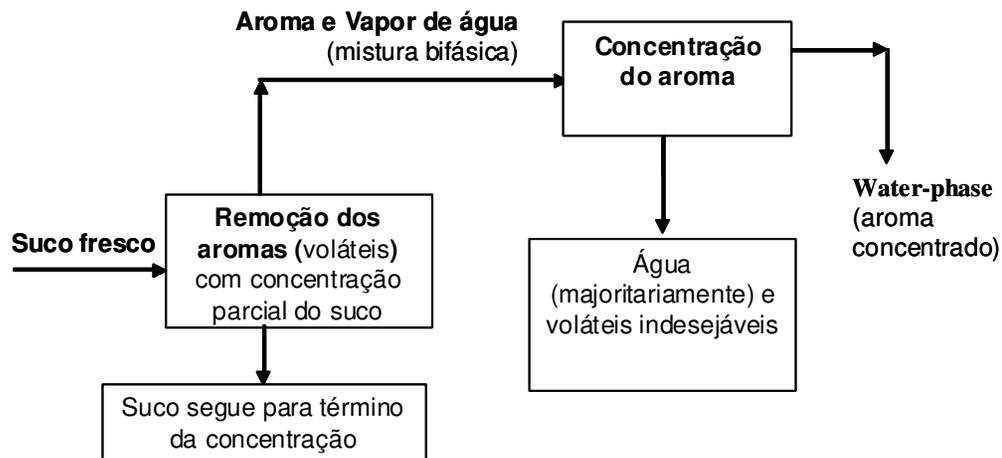
Damasceno *et al.* (2008) demonstraram que o tempo e a temperatura empregados durante o processamento térmico do suco de caju clarificado promoveram significativa decomposição do ácido ascórbico inicialmente presente na bebida. A degradação do ácido ascórbico pode formar furanos como lactonas, 3-hidroxi-2-pirano, furaldeído, 5-hidroxi-metil-furfural, dentre outros voláteis (ROBERTSON & SAMANIEGO, 1986). Assim, entre os compostos identificados por Valim, Rouseff e Lin (2003) em suco processado de caju, os furanos 5-metil-furfural, o homofuraneol e o sotolon (3-hidroxi-4,5-dimetilfuran-2(5H)-ona) podem ter sido formados via degradação do ácido ascórbico.

Por sua vez, a degradação de carotenoides em sucos de fruta pode ocorrer por autoxidação, estando diretamente relacionada com a disponibilidade de água, oxigênio, aquecimento, e a presença de certos metais no meio (SIMPSON, 1983). A autoxidação de carotenoides promove inicialmente a formação de epoxicarotenoides e apocarotenoides, acompanhada de isomerização *trans-cis*. Reações subsequentes levam à fragmentação desses compostos e formação de compostos voláteis de baixa massa molecular (RODRIGUES-AMAYA, 2004), entre eles o tolueno, *m*-xileno e o 2,6-dimetilnaftaleno (MADDER, 1964). Zepka

(2009) estudou a degradação de carotenoides em sistema modelo simulando o aquecimento de suco de caju até 90°C durante 2h, constatando que, como consequência do aquecimento, a concentração de seis carotenoides decaiu, enquanto a quantidade de cinco *cis* isômeros aumentou, formando-se oito novos carotenoides. Em decorrência do aquecimento do sistema modelo o autor identificou também a formação de hidrocarbonetos aromáticos voláteis, dentre eles o *p*-xileno, dimetil-estireno, *p*-cresol, 1,3,5-trimetil-benzeno, 2-etil-*p*-xileno, 2,5-diisopropilfenol, 1,2,3-trimetil-benzeno e naftaleno, que em sua maioria possuíram atividade odorífera.

Para minimizar as perdas de voláteis e de qualidade sensorial, sofridas pelos sucos de fruta durante o processamento térmico, a indústria de alimentos, durante a concentração do suco, recupera, por condensação, os compostos voláteis que evaporam da bebida juntamente com a água. Assim, durante a concentração do suco, é recuperada uma mistura água-voláteis (Figura 1) que varia em peso entre 15% (GUTTERSON, 1970) e 30% (CHARDON *et al.*, 1990; YANNIOTIS *et al.*, 2007) do suco inicialmente processado. Essa mistura é posteriormente concentrada na proporção de 1:100 a 1:150 vezes, sendo então re-adicionada ao suco para a recuperação do aroma e sabor natural da fruta fresca (BOMBEN, BRUIN & THIJSSSEN, 1973; YANNIOTIS *et al.*, 2007).

No processo de concentração, a mistura água-voláteis é separada em duas sub-frações: uma pequena fração, denominada *water phase*, rica em voláteis de aromas desejáveis, e uma fração maior contendo basicamente água e voláteis de aromas indesejáveis (Figura 1).



**Figura 1:** Diagrama da recuperação de voláteis odoríferos por processo de evaporação-destilação durante a concentração de sucos de frutas (adaptada de RAMTEKE *et al.*, 1993).

A *water phase* é, portanto, uma solução aquosa rica em voláteis odoríferos, que tanto pode ser diretamente adicionada ao suco recém-processado para a recuperação do aroma e sabor da bebida (BOMBEN, BRUIN & THIJSEN, 1973; RAMTEKE, *et al.*, 1993; KARLSSON e TRÄGÅRDH, 1997; PEREIRA *et al.*, 2006), como pode ser utilizada como matéria-prima para a produção de essências naturais, que possuem alto valor agregado e no mercado externo são conhecidas como GRAS (*generally recognized as safe*). Entretanto, as empresas brasileiras tem dificuldade de recuperar de forma eficiente os voláteis perdidos a partir da concentração de sucos tropicais como o suco de caju.

A falta de tecnologias apropriadas à recuperação dos voláteis perdidos durante a concentração de sucos tropicais como o caju, fica evidente nos trabalhos de Sampaio *et al.* (2011), que, ao analisarem *water phase* de caju gerada por uma indústria de suco da região nordeste do Brasil, identificaram a

presença de excessiva proporção de álcoois em detrimento de ésteres, a principal classe química presente no suco integral, e também a responsável pelo aroma característico da fruta fresca (MACIEL *et al.*, 1986; BICALHO *et al.*, 2000; MAIA, ANDRADE & ZOGHBI, 2000; GARRUTI *et al.*, 2003). Apesar disso, segundo Sampaio *et al.* (2011), a *water phase* continha razoável número de ésteres de reconhecida importância odorífera para o suco de caju sugerindo que se o processo de recuperação dos voláteis tivesse sido adequadamente conduzido, a obtenção de uma *water phase* de melhor qualidade teria sido possível. Mais recentemente, Sampaio *et al.* (2013) ao recuperarem, em sistema fechado, toda a água e voláteis evaporados durante a concentração do suco de caju até 40°Brix, verificaram que os ésteres representavam cerca de 89% da massa total de voláteis recuperados, seguidos pelos aldeídos (8,1%) e álcoois (2,3%). Isso comprova que a indústria brasileira processadora de suco concentrado pesquisada por Sampaio *et al.* (2011) apresentava uma grande falha em seu processo de recuperação de voláteis durante a concentração de suco de caju.

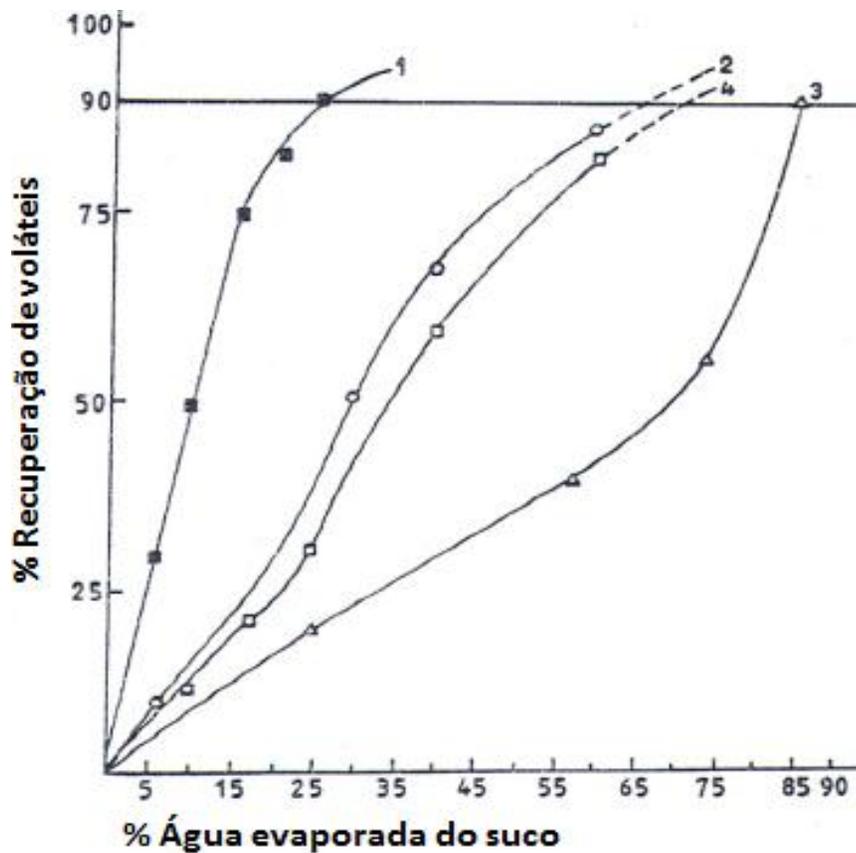
De fato, a recuperação dos voláteis perdidos durante a concentração de sucos e a obtenção de uma *water phase* de boa qualidade sensorial não é trivial. Segundo Ramteke, Eipeson e Patwardhan (1990), Ramteke *et al.* (1993) e Karlsson e Trägårdh (1997), para cada tipo de fruta, a quantidade de água evaporada do suco que deve ser recuperada por condensação para se obter os voláteis importantes para recuperar o aroma da bebida é uma informação fundamental, que define várias condições de recuperação dos voláteis durante o processo de concentração de sucos. Essas informações são obtidas através de

estudos que determinam a dinâmica da perda, por evaporação, dos compostos voláteis durante a concentração do suco.

Estudos conduzidos por Ramteke, Eipeson e Patwardhan (1990), sobre a dinâmica da evaporação de compostos voláteis durante a concentração de vários sucos, mostram que para se recuperar 90% dos voláteis presentes em suco de banana, é necessário recuperar por condensação apenas os primeiros 20% da água evaporada durante a concentração do suco. Por sua vez, para suco de maçã, quase 100% dos voláteis associados ao aroma/sabor da fruta são recuperados ao se condensarem os primeiros 10% da água originalmente presente no suco durante seu processo de concentração (BOMBEN, BRUIN & THIJSEN, 1973). Uma recuperação adicional da água evaporada leva a uma diluição indesejável da *water phase* e possível perda de sua qualidade sensorial, como observado nas *water phases* de caju nordestinas analisadas por Sampaio *et al.* (2011).

A Figura 2 mostra a dinâmica da evaporação dos compostos voláteis durante a concentração de suco de manga, abacaxi, goiaba e banana segundo estudo conduzido por Ramteke, Eipeson e Patwardhan (1990).

A despeito da visível importância que a dinâmica da formação e perda de voláteis tem sobre a qualidade sensorial do suco processado, estudos delineados especificamente para identificar a perda e formação desses compostos ao longo do processo de concentração do suco de caju resumem-se apenas ao trabalho recém-publicado por Sampaio *et al.* (2013), que avaliaram a perda de voláteis através da sua recuperação por condensação.



**Figura 2:** Dinâmica de recuperação dos voláteis responsáveis pelo aroma/sabor de diversas frutas tropicais ao longo da concentração do suco. 1. suco de banana, 2. suco de manga, 3. suco de abacaxi e 4. suco de goiaba (adaptada de RAMTEKE, EIPESON & PATWARDHAN, 1990).

Outra abordagem para avaliar perdas sofridas pelo suco de caju durante a sua concentração seria quantificar no próprio suco os compostos-chave de impacto odorífero que são perdidos e formados durante o processamento da bebida. Esses dados complementam com vantagens aqueles obtidos por Sampaio *et al.* (2013), sendo de grande interesse da indústria nacional que poderá desta forma utilizá-los para otimizar seus processos, tanto de concentração do suco, como de recuperação dos voláteis perdidos durante o processamento.



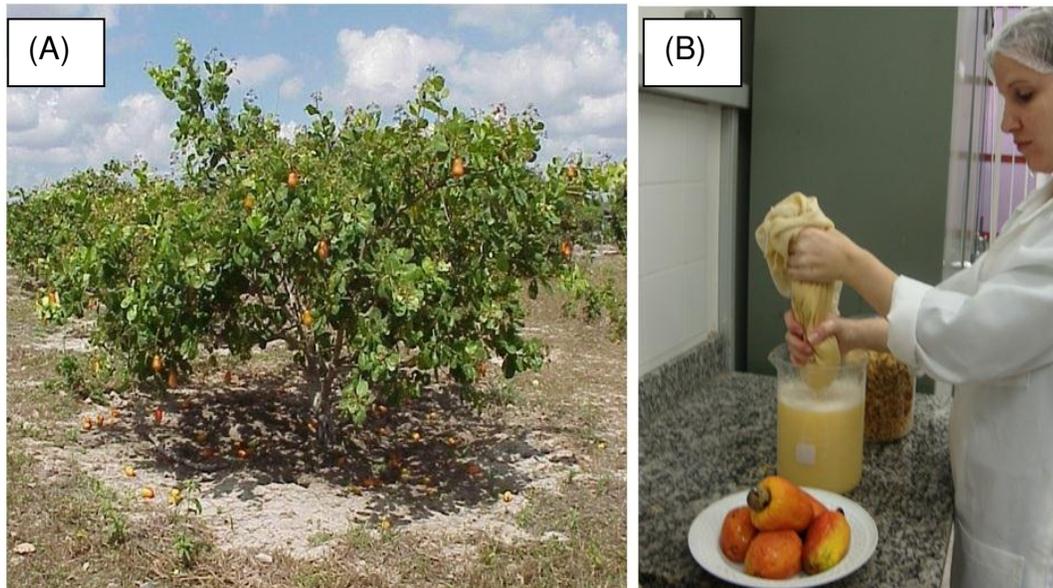
## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

Em atendimento à RESOLUÇÃO nº196, de 10 de outubro de 1996 do Conselho Nacional de Saúde, DF, Brasília, Brasil, a presente pesquisa foi aprovada pelo Comitê de Ética em Pesquisa (CEP) da UNICAMP, sob o protocolo CEP/UNICAMP nº 1058/2008.

### **4.1 Matéria-prima**

Foram utilizados pseudofrutos do cajueiro anão precoce (Figura 3 A), clone CCP 76, cultivados no estado de São Paulo, em propriedade localizada no município de Artur Nogueira, cuja produção anual de caju situa-se em torno de 70 toneladas. Esse clone foi escolhido por ser menos sujeito a injúrias durante a colheita manual e apresentar boas características para o processamento industrial, devido à sua baixa adstringência (GARRUTI, 2001).

O material, em seu estágio maduro, após a retirada da castanha, foi lavado com água corrente, imerso por 15 minutos em solução de hipoclorito de sódio em concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de água filtrada e novamente lavado com água filtrada. Na sequência, o pseudofruto foi triturado em “moinho de facas” e então filtrado em tecido de algodão, obtendo-se o suco integral, que foi imediatamente submetido à concentração (Figura 3 B).



**Figura 3:** (A) Cajueiro anão precoce (clone CCP76). (B) Elaboração do suco de caju.

#### **4.2 Concentração do suco**

A concentração do suco foi realizada em evaporador piloto tipo termo-sifão da marca Precision Scientific (Chicago, EUA), operando em sistema fechado, com pressão de 700 mmHg e temperatura de vapor de 110°C (Figura 4). Antes do início das operações de processamento do suco, seguindo procedimento descrito por Andrade e Macedo (1996), o sistema foi higienizado com soluções de hidróxido de sódio a 1,5% e ácido nítrico a 1%, e enxáguaado com água destilada e vapor de água destilada à temperatura de vapor de 110°C.

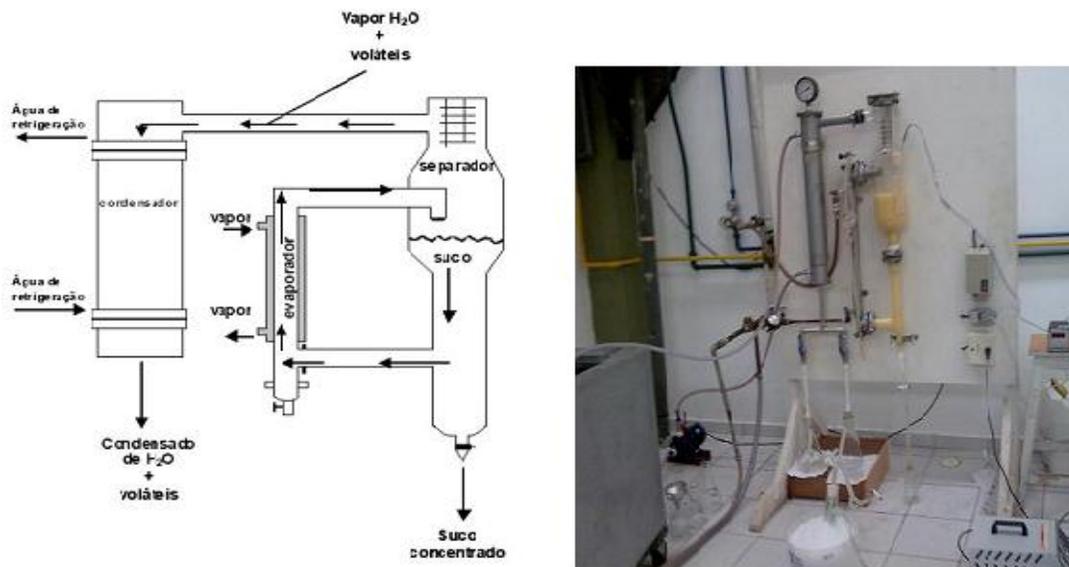
Foram processados sete lotes de suco de caju, sendo que em cada lote foram concentrados 3,5 Kg de suco de caju, realizando-se múltiplas passagens da bebida pelo evaporador, até que a mesma atingisse 40°Brix. Durante a

concentração, o suco permaneceu no evaporador a uma temperatura de  $38^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  durante cerca de 15 minutos, que foi o tempo que durou a concentração de 3,5kg de suco. Esse nível de tratamento térmico é similar àquele utilizado pelas indústrias de suco e ao empregado por Ramteke, Eipeson e Patwardhan (1990) para suco de manga, banana, goiaba e abacaxi.

Durante o processamento de cada um dos sete lotes de suco, a cada vez que cerca de 20% do total de água que deveria ser retirada do suco para que ele atingisse  $40^{\circ}\text{Brix}$  foi evaporado, o sistema foi paralisado e uma alíquota 200g de suco foi recolhida. Assim, após a concentração de cada lote do suco de caju até  $40^{\circ}\text{Brix}$ , cinco amostras de suco de caju foram geradas, apresentando, aproximadamente  $10^{\circ}\text{Brix}$  (suco fresco),  $12^{\circ}\text{Brix}$ ,  $14^{\circ}\text{Brix}$ ,  $19^{\circ}\text{Brix}$ ,  $28,0^{\circ}\text{Brix}$  e  $40,0^{\circ}\text{Brix}$ . Após o processamento dos sete lotes de suco, as amostras de mesmo  $^{\circ}\text{Brix}$  foram misturadas, obtendo-se assim seis amostras de diferentes níveis de concentração de sólidos solúveis, as quais apresentavam:  $10,3^{\circ}\text{Brix}$  (suco fresco),  $11,8^{\circ}\text{Brix}$  (suco<sub>11,8 $^{\circ}\text{Brix}$</sub> ),  $14,9^{\circ}\text{Brix}$  (suco<sub>14,9 $^{\circ}\text{Brix}$</sub> ),  $20,2^{\circ}\text{Brix}$  (suco<sub>20,2 $^{\circ}\text{Brix}$</sub> ),  $29,6^{\circ}\text{Brix}$  (suco<sub>29,6 $^{\circ}\text{Brix}$</sub> ) e  $42,1^{\circ}\text{Brix}$  (suco<sub>42,1 $^{\circ}\text{Brix}$</sub> ). Essas amostras foram transferidas para frascos de vidro âmbar e congeladas a  $-18^{\circ}\text{C}$  até o momento das análises. O teor de sólidos solúveis dos sucos (em  $^{\circ}\text{Brix}$ ) foi determinado a  $20^{\circ}\text{C}$  por refratômetro de bancada da marca Carl Zeiss modelo 844976 Jena (Carl Zeiss Industrial Metrology, Maple Grove, Minnesota, USA).

Com o objetivo de identificar os voláteis que representavam contaminação do sistema, antes de iniciar a concentração do primeiro lote de suco, um processamento foi conduzido, evaporando-se água destilada por cerca de 20

minutos, ao invés de suco. Essa amostra foi denominada “branco do sistema” e foi também guardada a  $-18^{\circ}\text{C}$  em frasco âmbar hermeticamente fechado.



**Figura 4:** Sistema utilizado para a concentração do suco de caju (Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP).

### 4.3 Análise de Voláteis

Os compostos voláteis presentes no suco fresco ( $10,3^{\circ}\text{Brix}$ ) e nas cinco amostras de suco concentrado geradas ( $11,8^{\circ}\text{Brix}$ ,  $14,9^{\circ}\text{Brix}$ ,  $20,2^{\circ}\text{Brix}$ ,  $29,6^{\circ}\text{Brix}$  e  $42,1^{\circ}\text{Brix}$ ) foram isolados, identificados e quantificados conforme descrito a seguir.

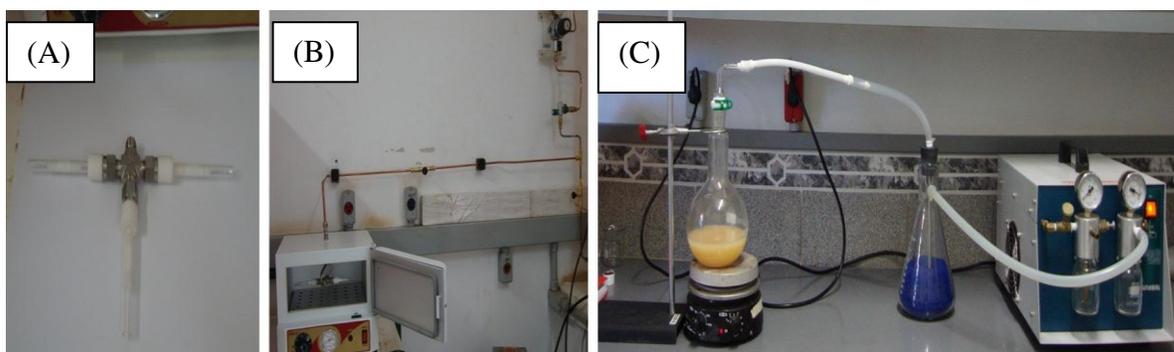
#### **4.3.1 Isolamento dos voláteis do suco fresco e dos sucos concentrados**

Os voláteis presentes nas amostras (10,3°Brix; 11,8°Brix; 14,9°Brix; 20,2°Brix; 29,6°Brix e 42,1°Brix) foram extraídos utilizando-se o método de enriquecimento dos vapores do *headspace*, desenvolvido por Franco e Rodrigues-Amaya (1983) e otimizado por Garruti *et al.* (2003) e Sampaio *et al.* (2013) para suco de caju.

Como armadilha (*trap*) foi utilizado tubo de vidro borossilicato com 3 mm de diâmetro interno e 10 cm de comprimento, que foi empacotado com 100 mg de polímero Porapak<sup>®</sup> (polímero de etil vinil-divinil benzeno) tipo Q, 80-100 *mesh* (Bellefonte, PA, USA), a qual ocupou 4 cm do comprimento do tubo (Figura 5 A). Antes de sua utilização, a armadilha foi condicionada em estufa a 170°C por 8 h, sob fluxo de 40 mL.min<sup>-1</sup> de nitrogênio ultrapuro (Figura 5 B). A cada duas horas a armadilha era retirada da estufa e lavada com 3 mL de hexano seguido de 3 mL de acetona, ambos grau cromatográfico (Mallinckrodt Baker, Paris, KY, USA).

Seguindo procedimento utilizado por Garruti *et al.* (2003), para a extração dos voláteis, trezentos gramas de suco de caju foram colocadas em um balão de vidro de 1000 mL, adicionando-se 30% em relação ao peso da amostra de NaCl (Merck PA, Darmstadt, Alemanha), correspondente a 90g, para evitar a ocorrência de reações enzimáticas. Os voláteis foram capturados a temperatura ambiente de 22 ± 2°C por duas horas sob vácuo de 70 mmHg e agitação provocada por agitador magnético (Figura 5 C). Após a captura, utilizou-se 300 µL de acetona (Mallinckrodt Baker grau cromatográfico, Paris, KY, USA) para a eluição dos voláteis da armadilha. Os isolados contendo os compostos voláteis presentes no

suco fresco e nas cinco amostras de suco concentrado foram armazenados em frascos de vidro com tampa de rosca internamente revestida com teflon, e mantidos a  $-18^{\circ}\text{C}$ . Cada um dos seis isolados foi analisado em triplicata em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas (CG-EM) HP 7890/5975 (Agilent Technologies, Palo Alto, USA).



**Figura 5:** Sistemas utilizados para extração dos compostos voláteis de suco caju pela técnica de *headspace* dinâmico: (A) armadilha empacotada com PorapakQ<sup>®</sup>; (B) condicionamento da armadilha em estufa a  $170^{\circ}\text{C}$  sob fluxo de  $40\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ ; e (C) sistema de captura dos voláteis.

#### **4.3.2 Isolamento dos voláteis do branco do sistema**

Os voláteis presentes no “branco do sistema” foram extraídos com diclorometano utilizando-se procedimentos descritos por Sampaio *et al.* (2011) para isolamento de voláteis em *water phase* de caju. Assim, 40 mL da amostra foram colocados em funil de separação, adicionando-se 5 mL de diclorometano. Após agitação, a fase mais densa, composta pelo solvente e voláteis extraídos, foi coletada em tubo de ensaio. O procedimento foi repetido por mais duas vezes, atingindo-se um volume de aproximadamente 15 mL de extrato. Sob fluxo de

nitrogênio puro, o extrato foi concentrado até 0,5 mL, transferido para um frasco âmbar hermeticamente fechado e armazenado a -18°C até o momento de sua análise. O isolado obtido foi injetado em triplicata no CG-EM HP 7890/5975 (Palo Alto, CA, USA).

#### **4.3.3 Separação e identificação dos voláteis**

Para a identificação dos voláteis presentes no suco fresco, nos cinco sucos concentrados e no “branco do sistema” foi utilizado cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas (CG-EM) HP 7890/5975 (Agilent Technologies, Palo Alto, USA). As condições empregadas na análise de EM foram: voltagem de ionização de 70 eV (ionização por impacto de elétrons - EI), velocidade de scan de 1 scan s<sup>-1</sup> e varredura entre 35 e 350 m/z. Foram utilizadas as colunas DB-Wax e DB-5 (J&W Scientific) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. As condições de análise foram similares às aquelas empregadas por Garruti *et al.* (2003), para suco de caju, quais sejam: i) hélio como gás de arraste com fluxo de 1,5 mL.min<sup>-1</sup>; ii) injetor no modo *splitless* e à temperatura de 200°C; iii) temperatura da interface de 250°C; iv) programação de temperatura: inicial de 50°C mantida por 8 minutos, elevação até 110°C a uma taxa de 4°C.min<sup>-1</sup>, elevação até 200°C a 16°C.min<sup>-1</sup>, mantendo-se a temperatura final por 20 minutos.

Para auxiliar na identificação dos voláteis foi calculado para cada composto, seu índice de retenção linear (IRL), seguindo-se procedimentos descritos por Van

Den Dool e Kratz (1963). Para tanto, uma solução de alcanos (C6 – C30, Polyscience 211 C kit, Chicago, USA), foi preparada em diclorometano e injetada no CG-EM sob as mesmas condições descritas no parágrafo anterior.

A identificação de cada volátil foi realizada por meio da comparação do espectro de massas do composto obtido experimentalmente, com os espectros disponíveis na própria biblioteca do equipamento (NIST/EPA/NIH *Mass Spectral Library*, versão 2.0, 2008), auxiliada pela comparação dos índices de retenção linear dos compostos nas colunas DB-Wax e DB-5 com aqueles descritos na literatura para colunas de mesma polaridade (JENNINGS & SHIBAMOTO, 1985; GARRUTI *et al.*, 2003; VALIM; ROUSEFF & LIN, 2003; SAMPAIO *et al.*, 2011; MORTTRAM, 2012; EL-SAYED, 2012; ACREE & ARN, 2012). Quando possível foi feita a comparação dos espectros de massas dos compostos obtidos no CG-EM com os espectros de padrões puros, analisados no mesmo equipamento e sob as mesmas condições metodológicas.

Foram considerados compostos *positivamente* identificados, aqueles que apresentaram espectros de massas e índices de retenção linear compatíveis aos dos padrões puros injetados e analisados nas mesmas condições do isolado. Foram considerados como compostos *identificados*, aqueles que apresentaram espectros de massas compatíveis com os fornecidos pela biblioteca do equipamento e índices de retenção linear similares aos encontrados na literatura. Foram considerados como compostos *tentativamente* identificados, aqueles cujos índices de retenção linear não foram encontrados em literatura, sendo a identificação baseada somente nas informações geradas pelo espectrômetro de massas.

Para identificação positiva dos compostos voláteis do suco fresco e dos sucos concentrados foram utilizados 28 padrões (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), são eles: 4-etilbenzaldeído, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, álcool benzílico, acetato de propila, *trans*-2-butenato de etila, ácido 2-metil-butanóico, isovalerato de etila, sulfeto de dimetila, dissulfeto de dimetila, 3-metil-1-butanol, hexanal, (S)-(-)- $\beta$ -citronelol, acetato de isoamila, 2,3-butanediona, hexanoato de etila, butanoato de etila, (+)- $\beta$ -linalol, n-hexanol, acetato de butila, isovalerato de metila, 2-metil-butanoato de etila, ácido acético, 3-hidroxi-2-butanona, D-(+)-limoneno, *cis*-geraniol, *trans*-2-hexenal, octanal, decanal e n-octanol. Todos estes padrões continham grau de pureza superior a 98%.

#### **4.3.4 Quantificação dos voláteis presentes no suco fresco e nos sucos concentrados**

Os voláteis contidos no suco fresco (10,3°Brix) e nos cinco sucos concentrados (11,8°Brix, 14,9°Brix, 20,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix) foram quantificados utilizando-se dez padrões puros pertencentes às classes químicas que em pesquisas anteriores (MacLEOD & TROCONIS, 1982; MACIEL *et al.*, 1986; GARRUTI *et al.*, 2003; SAMPAIO *et al.*, 2011; SAMPAIO *et al.*, 2013) foram consideradas importantes para o aroma e sabor de caju, quais sejam: ésteres, álcoois, aldeídos, cetonas, lactonas, hidrocarbonetos, ácidos, terpenos e compostos sulfurados. Os padrões utilizados foram: dissulfeto de metila, 2,3-butanediona, isovalerato de etila, hexanal,  $\beta$ -mirceno, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, *cis*-3-hexenol, ácido 2-metil-butanóico, (-)-carveol,  $\gamma$ -nonalactona,

cinamato de etila e álcool benzílico (grau de pureza > 98%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA). Cada padrão foi diluído em acetona (Mallincrodt Baker grau cromatográfico, Paris, KY, USA) em nove concentrações variando entre 0,0025 e 50 mg.L<sup>-1</sup> e injetado no CG-EM.

Para cada padrão foi calculado um modelo preditivo linear simples, utilizando sua concentração (mg.L<sup>-1</sup>) *versus* a unidade de área do pico fornecida pelo CG-EM. Na sequência, a quantificação de cada composto em cada amostra de suco foi realizada utilizando-se o modelo preditivo gerado pelo padrão de sua classe química. Para a quantificação dos ésteres com índice de retenção linear até 1400 utilizou-se o isovalerato de etila, enquanto para os ésteres com índice de retenção linear maior que 1400 foi utilizado o cinamato de etila. Para quantificação das cetonas com índice de retenção linear até 1300 utilizou-se a 2,3-butanediona, enquanto para cetonas com índice de retenção linear maior que 1300 foi utilizada a 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona. A concentração de aldeídos foi determinada utilizando-se o hexanal, enquanto a concentração dos álcoois foi determinada utilizando-se o 3-hexen-1-ol. O álcool benzílico foi utilizado para determinar a concentração de álcoois, aldeídos, hidrocarbonetos e cetonas contendo anéis benzênicos. A concentração de ácidos carboxílicos foi determinada utilizando-se o ácido-2-metil-butanóico. Carveol foi utilizado para determinar a concentração de terpenos alcoólicos e  $\beta$ -mirceno para os demais terpenos e para hidrocarbonetos não aromáticos. A  $\gamma$ -nonalactona foi utilizada para determinar a concentração de lactonas e o dissulfeto de metila foi utilizado para determinar a concentração de compostos sulfurados. Todos os modelos gerados apresentaram coeficiente de

determinação ( $R^2$ ) superior a 0,99 e nível de significância (p) inferior a 0,0001 (ANEXO I).

#### **4.4 Perfil sensorial do suco fresco e dos sucos concentrados**

Os perfis sensoriais do suco fresco de caju (10,3°Brix) e dos cinco sucos concentrados (11,8°Brix, 14,9°Brix, 20,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix) foram caracterizados seguindo-se os procedimentos da técnica de Análise Descritiva Quantitativa<sup>®</sup> (ADQ), desenvolvida por Stone *et al.* (1974). Para tal, foi utilizada equipe sensorial composta por oito julgadores (2 homens e 6 mulheres), alunos de pós-graduação do Departamento de Alimentos e Nutrição da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Foram recrutados apenas voluntários com extensa experiência em análise sensorial descritiva de alimentos e bebidas, excluindo-se, assim, a etapa de pré-seleção da equipe.

As amostras de suco de caju foram servidas à temperatura climatizada a  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , em taças de vidro tipo tulipa, codificadas com três dígitos e tampadas com vidro relógio. As avaliações sensoriais foram realizadas no Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Alimentos e Nutrição da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, sendo conduzidas em cabines individuais e sob luz branca.

#### **4.4.1 Desenvolvimento da terminologia descritiva**

A equipe sensorial realizou o levantamento da terminologia descritiva das seis amostras de suco de caju, utilizando o Método de Rede (*Repertory Grid Keily's Method*) descrito por Moskowitz (1983). Em três sessões distintas de avaliação sensorial, duas das cinco amostras de suco concentrado, escolhidas aleatoriamente, e a amostra de suco fresco foram apresentadas aos julgadores, que foram solicitados a agrupá-las aos pares e descrever as similaridades e diferenças entre cada par, quanto à aparência, aroma, sabor e sensações bucais de textura.

Após as três sessões, os julgadores reuniram-se ao redor de uma mesa redonda e, com o auxílio de um líder, discutiram os termos levantados. Sinônimos, antônimos e termos pouco pertinentes, foram consensualmente agrupados ou eliminados, sendo selecionados, de forma consensual com a equipe, os termos que melhor descreviam as similaridades e diferenças entre as amostras avaliadas. Foi também elaborada a ficha para a análise descritiva das amostras de suco de caju, contendo todos os termos descritivos. Na ficha consensualmente desenvolvida, ao lado de cada termo descritivo, associou-se uma escala não estruturada de 9 cm, ancorada nas suas extremidades com termos que expressam intensidade, como “fraco/nenhum” e “forte”. Adicionalmente, a equipe definiu cada termo descritivo gerado e sugeriu referências de qualidade e intensidade para exemplificar os extremos da escala (Figura 6). As referências de qualidade, de intensidade e a definição dos descritores foram posteriormente utilizadas para o treinamento dos julgadores.

#### **4.4.2 Treinamento de equipe sensorial**

O treinamento dos julgadores foi efetuado em quatro sessões, nas quais, inicialmente os indivíduos foram orientados a ler a definição de cada descritor e a avaliar cada referência de intensidade a ele associada (Figura 6). Na sequência, os julgadores eram solicitados a avaliar três amostras codificadas do suco e utilizando a ficha descritiva consensualmente desenvolvida, expressar a intensidade de cada descritor percebida em cada amostra.

#### **4.4.3 Seleção da equipe de julgadores**

Para avaliar se a equipe encontrava-se adequadamente treinados para avaliar os sucos de caju, todos os julgadores foram solicitados a avaliar, com a ficha consensualmente desenvolvida, três amostras de suco de caju em três repetições. Essas amostras apresentavam diferenças moderadas entre si com relação a quase todos os descritores julgados.

Os resultados individuais de cada julgador, para cada atributo gerado, foram avaliados por Análise de Variância (ANOVA), tendo como fontes de variação: amostras e repetições. Os níveis de significância ( $p$ ) dos valores de  $F$  (amostras) e  $F$  (repetições) foram computados para cada julgador para todos os descritores avaliados. Para compor a equipe descritiva final, seguindo-se recomendações de Damásio e Costell (1991), foram selecionados aqueles julgadores que apresentavam bom poder discriminativo ( $pF_{amostra} \leq 0,30$ ), boa

reprodutibilidade nos julgamentos ( $pF_{\text{repetição}} \geq 0,05$ ) e consenso com a equipe em no mínimo 80% dos descritores.



**Figura 6:** Referências utilizadas para treinamento da equipe de julgadores que avaliou o perfil sensorial do suco fresco de caju e dos sucos concentrados a 11,8°Brix, 14,9°Brix, 20,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix.

#### **4.4.4 Desenvolvimento do Perfil Sensorial do suco fresco de caju e dos sucos concentrados**

Para a avaliação do perfil sensorial de cada amostra de suco de caju, os julgadores selecionados, utilizando a ficha descritiva previamente desenvolvida,

avaliaram em três sessões de teste as seis amostras de suco, totalizando três repetições/amostra.

Os dados sensoriais foram avaliados por ANOVA, teste de comparação de médias de *Tukey* ( $p = 5\%$ ) e Análise de Componentes Principais (ACP), utilizando-se o programa estatístico SAS<sup>®</sup> (*Statistical Analysis System*) versão 9.3 (2011).

#### **4.5 Importância odorífera dos voláteis presentes no suco fresco e no suco concentrado**

A importância odorífera dos voláteis presentes nos isolados do suco de caju fresco (10,3°Brix) e do suco concentrado a 42,1°Brix foi determinada por CG-Olfatométrie.

Para a avaliação CG-olfatométrica, utilizou-se a técnica Osme (McDANIEL *et al.*, 1990; MIRANDA-LOPEZ *et al.*, 1992) utilizando-se o cromatógrafo gasoso HP modelo 7890 (Agilent Technologies, Palo Alto, USA) equipado com detector de ionização de chama (DIC) e injetor em modo *splitless*; operando nas mesmas condições citadas no item 4.3.3, com exceção do gás de arraste, neste caso o hidrogênio com fluxo de 1,5 mL.min<sup>-1</sup>.

Para as avaliações olfatométricas, a coluna cromatográfica foi desconectada do detector de ionização de chama (DIC) e conectada a uma outra base sem detector, a qual foi mantida a 250°C (Figura 7). Sobre essa base, foi conectado um suporte (tubo de aço inoxidável) sobre o qual se encaixava um tubo de vidro que conduzia os efluentes cromatográficos que deixavam a coluna diretamente para o nariz do julgador conforme descrito em Sampaio *et al.* (2011) e Sampaio *et al.*

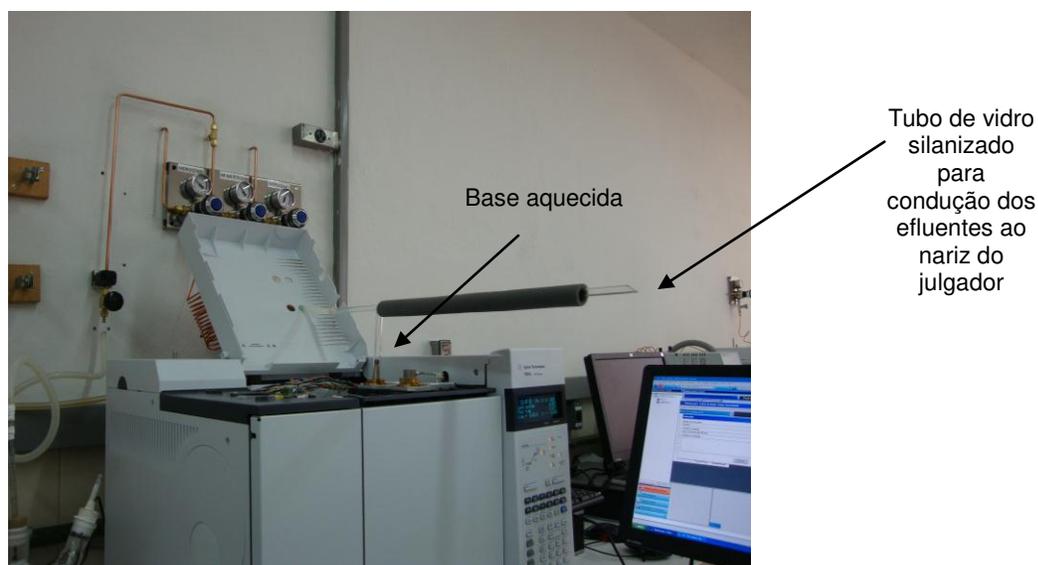
(2013). Esse tubo de vidro foi previamente silanizado com trimetilclorosilano 98% (Acros organics, Bélgica).

Os efluentes da coluna foram carregados até o nariz do julgador por meio de ar sintético previamente umidificado e purificado sob fluxo de  $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , controlado por rotâmetro. A Figura 8 mostra que a umidificação do ar sintético foi realizada borbulhando-o em água a  $29^{\circ}\text{C}$ , dentro de um balão de vidro em sistema fechado. O ar sintético, após umidificado, passava por filtro de carvão ativo onde era realizada a sua purificação.

Quatro julgadores treinados avaliaram, em quatro repetições, os efluentes que deixavam a coluna cromatográfica quando os isolados do suco fresco e do suco concentrado de caju a  $42,1^{\circ}\text{Brix}$  foram analisados no cromatógrafo gasoso. Utilizando uma escala alocada no monitor de um computador e um software de coleta de dados tempo-intensidade desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa e intitulado SCDTI (CARDELLO, DA SILVA, & DAMÁSIO, 2003) os julgadores registraram tanto a *intensidade* quanto o *tempo de duração* de cada estímulo olfativo, descrevendo também ao pesquisador a qualidade do odor percebido, tais como “floral”, “frutal”, entre outros (Figura 9). A avaliação da intensidade dos odores foi realizada através de uma escala não estruturada de 10 cm, ancorada nos extremos, esquerdo e direito, com os termos de intensidade “nenhum” e “forte”, respectivamente.

Após cada análise, o *software* SCDTI integrou os dados coletados, produzindo um aromagrama onde picos mais altos e/ou com maior área, indicam compostos de maior importância odorífera. Um aromagrama consensual foi

gerado para o suco fresco (10,3°Brix) e outro para o suco concentrado a 42,1°Brix, considerando-se todos os picos detectados no mínimo duas vezes por pelo menos dois julgadores.



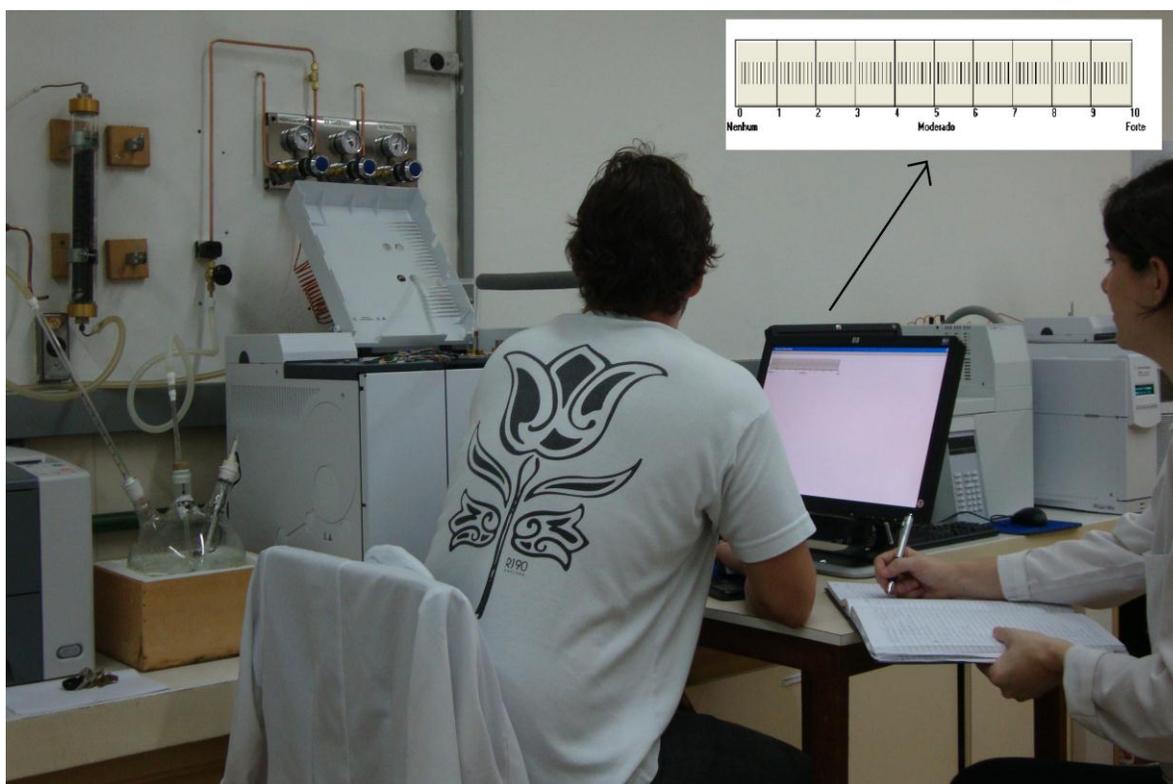
**Figura 7:** Adaptação do cromatógrafo gasoso para a avaliação olfatométrica.

Utilizando as mesmas condições cromatográficas anteriormente descritas, um cromatograma foi também gerado pelo detector de ionização de chamas (DIC) para o isolado de suco fresco e outro para o suco concentrado de caju. Finalmente, comparando-se os aromagramas com os cromatogramas obtidos por CG-DIC, juntamente com a identificação dos voláteis feita no CG-EM, foi possível determinar a importância odorífera de cada composto volátil presente no suco de caju fresco (10,3°Brix) e no suco concentrado (42,1°Brix). Dessa forma, foi possível identificar quais compostos de impacto odorífero, responsáveis pelo

aroma e sabor do suco fresco de caju, foram perdidos durante o processo de concentração do suco e quais foram formados no suco concentrado a 42,1°Brix.



**Figura 8:** Sistema de purificação e umidificação do ar utilizado na avaliação CG-olfatométrica dos efluentes cromatográficos.



**Figura 9:** Julgador avaliando o efluente cromatográfico utilizando uma escala de intensidade de 10 cm apresentada no monitor do computador e o software de coleta de dados SCDTI (CARDELLO, DA SILVA, & DAMÁSIO, 2003).

#### 4.6 Dinâmica da perda e formação de voláteis durante a concentração do suco de caju

A dinâmica da perda de ésteres, terpenos, álcoois, aldeídos, cetonas e hidrocarbonetos durante a concentração do suco de caju, bem como a formação de novos compostos, foi avaliada por meio de modelos preditivos construídos entre a variável independente “*Brix do suco*” (10,3°Brix, 11,8°Brix, 14,9°Brix, 20,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix) e a variável dependente “*concentração da classe química* ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )”. Os modelos foram construídos utilizando-se o software estatístico OriginPro 8.0 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA). As classes químicas estudadas foram àquelas consideradas mais relevantes para o aroma e sabor do suco de caju (GARRUTI *et al.*, 2003; SAMPAIO *et al.*, 2011).

Os dados foram também submetidos a uma Análise de Componentes Principais (ACP), de forma a identificar as similaridades e diferenças entre as amostras com relação ao perfil de voláteis de maior impacto odorífero. Adicionalmente, realizou-se análises de correlação de *Pearson* entre os componentes principais dessa ACP com os componentes principais da ACP dos dados da análise descritiva quantitativa (ADQ), e entre a concentração desses voláteis e a intensidade dos descritores de aroma e sabor, permitindo avaliar quais os compostos perdidos e formados que apresentaram maior impacto sobre o perfil sensorial do suco de caju ao longo do processo de concentração. Para estas análises foi utilizado o programa estatístico SAS<sup>®</sup> (*Statistical Analysis System*) versão 9.3 (2011).



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Perfil de voláteis dos sucos de caju

A Tabela 1 apresenta os compostos voláteis identificados no suco fresco e nas amostras de suco concentrado a 11,8°Brix, a 14,9°Brix, 20,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix, acompanhados de seus índices de retenção linear e suas respectivas concentrações nas amostras (em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). No suco fresco foram identificados um total de 108 voláteis, enquanto no suco concentrado a 42,1°Brix foram identificados apenas 62 voláteis, indicando a ocorrência de uma perda de voláteis durante a concentração do suco. Essa perda também pode ser visualizada comparando-se a massa total de voláteis presentes no suco fresco ( $503,27 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) com aquela encontrada no suco concentrado a 42,1°Brix ( $34,90 \mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Dentre os 108 voláteis identificados no suco fresco, 29 eram ésteres, 30 terpenos, nove cetonas, nove hidrocarbonetos, dez aldeídos, nove álcoois, três ácidos, duas lactonas e sete outros compostos pertencentes a outras classes químicas (Tabela 1). No suco concentrado até 42,1°Brix foram identificados nove ésteres, dois terpenos, 11 cetonas, 14 hidrocarbonetos, oito aldeídos, um ácido, cinco álcoois, uma lactona e 11 compostos pertencentes a outras classes químicas.

Verifica-se na Tabela 1 que no suco fresco os ésteres representaram 45,0% ( $226,46 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) da massa total de voláteis extraídos, seguido pelos terpenos (23,6%), ácidos (9,0%), aldeídos (7,8%), álcoois (3,8%), lactonas (3,8%),

hidrocarbonetos (3,6%) e cetonas (2,2%). Já no suco concentrado a 42,1°Brix, os hidrocarbonetos representaram 29,4% (10,27µg/L) da massa total de voláteis extraídos, seguido pelos aldeídos (25,7%), ácidos (16,0%), álcoois (14,1%), ésteres (10,2%), cetonas (1,8%), terpenos (1,6%), e lactonas (0,4%). Portanto, a concentração de ésteres, classe química mais importante para o aroma característico de caju (MACIEL *et al.*, 1986; GARRUTI *et al.*, 2003; GARRUTI *et al.*, 2008), foi significativamente afetada pelo processamento térmico do pseudofruto de caju, uma vez que, além do número de ésteres encontrados no suco concentrado a 42,1°Brix ter sido mais de três vezes inferior ( $n = 9$ ) ao número de ésteres originalmente presentes no suco fresco ( $n = 29$ ), a concentração de ésteres presentes no suco concentrado a 42,1°Brix (3,56 µg.L<sup>-1</sup>) mostrou-se cerca de 60 vezes inferior à concentração de ésteres encontrada no suco fresco (226,46 µg.L<sup>-1</sup>).

A Tabela 1 revela também que durante a concentração do suco, os ésteres majoritários, dentre eles o isovalerato de etila (56,53 µg.L<sup>-1</sup>), *trans*-2-butenato de etila (39,84 µg.L<sup>-1</sup>), hexanoato de etila (34,40 µg.L<sup>-1</sup>), butanoato de etila (32,38 µg.L<sup>-1</sup>), propanoato de etila (19,38 µg.L<sup>-1</sup>), 2-metil-butanoato de etila (13,73 µg.L<sup>-1</sup>), isovalerato de metila (8,58 µg.L<sup>-1</sup>) e acetato de isoamila (7,13 µg.L<sup>-1</sup>), tiveram sua concentração bastante reduzida, sobretudo quando o suco foi concentrado de 14,9 para 20,2°Brix. No suco concentrado a 42,1°Brix, destes ésteres, foram encontrados apenas o acetato de isoamila (0,64 µg.L<sup>-1</sup>), o propanoato de etila (0,56 µg.L<sup>-1</sup>), o hexanoato de etila (0,21 µg.L<sup>-1</sup>) e o butanoato de etila (0,22 µg.L<sup>-1</sup>), e, ainda assim, em concentrações bem inferiores. Estes resultados comprovam a ocorrência de uma enorme perda de ésteres durante a concentração do suco de

caju, possivelmente por evaporação, uma vez que Sampaio *et al.* (2013) identificaram 36 ésteres na água evaporada durante a concentração do suco de caju e recuperada por condensação. Por se tratarem de compostos de grande importância odorífera, é esperado que essa perda de ésteres promova significativa redução da qualidade sensorial do suco concentrado de caju.

Além de perdas devido à volatilização, alguns pesquisadores, entre eles Kimball (1991), Ducret *et al.* (2001) e Sampaio *et al.* (2011), sugerem que durante o processo de concentração de sucos, uma fração dos ésteres pode ser degradada pelo aquecimento em meio ácido, originando álcoois e ácidos carboxílicos. De fato, na Tabela 1 observar-se que a concentração dos álcoois no suco, após sofrer redução nos estágios iniciais de concentração da bebida, aumentou quando o suco foi concentrado acima de 20,2°Brix, sendo que nos sucos mais concentrados (sucos com 29,6°Brix e 42,1°Brix) foram identificados quatro álcoois que não estavam presentes no suco fresco, quais sejam: álcool isobutílico, 2,3-dimetil-3-buten-2-ol, n-propanol e 2,4-di-tert-butil fenol.

**Tabela 1:** Perfil de voláteis identificados no suco fresco e nos sucos concentrados de caju.

	IRL <sub>DB-wax</sub>	IRL <sub>DB-5</sub>	Concentração de voláteis (µg.L <sup>-1</sup> )					
			Suco fresco	Suco 11,8° Brix	Suco 14,9° Brix	Suco 20,2° Brix	Suco 29,6° Brix	Suco 42,1° Brix
<b>Ácidos carboxílicos</b>			8,99%	2,45%	11,54%	14,60%	26,53%	15,99%
ácido acético <sup>a</sup>	1452		38,47	4,93	3,64	2,89	9,00	5,58
ácido 3-metil butanóico <sup>b</sup> + ácido 2-metil butanóico <sup>a</sup>	1684		6,76	nd	nd	nd	nd	nd
<b>Total</b>			<b>45,23</b>	<b>4,93</b>	<b>3,64</b>	<b>2,89</b>	<b>9,00</b>	<b>5,58</b>
<b>Álcoois</b>			3,76%	6,45%	7,74%	6,72%	10,11%	14,04%
n-propanol <sup>b</sup>	1057		nd	nd	nd	nd	nd	0,92
álcool isobutílico <sup>b</sup>	1118		nd	1,29	nd	nd	0,93	2,87
n-butanol <sup>b</sup>	1162		0,96	0,88	0,46	0,55	0,57	nd
2,3-dimetil-3-buten-2-ol <sup>c</sup>	1161	894	nd	nd	nd	nd	0,58	0,65
1-penten-3-ol <sup>b</sup>	1175		0,69	0,73	nd	nd	0,50	nd
3-metil-1-butanol <sup>a</sup>	1222		4,93	3,54	1,80	0,57	0,41	nd
2-hexanol <sup>b</sup>	1237		nd	0,45	nd	nd	nd	nd
n-pentanol <sup>b</sup>	1263		nd	1,04	nd	nd	nd	nd
4-metil-3-penten-2-ol <sup>b</sup>	1276		1,53	nd	nd	nd	nd	nd
n-hexanol <sup>a</sup>	1377		3,10	0,83	nd	nd	nd	nd
2-etil-1-hexanol <sup>b</sup>	1495		1,59	0,73	nd	nd	nd	nd
n-octanol <sup>a</sup>	1571		1,69	0,82	nd	nd	nd	nd
álcool benzílico <sup>a</sup>	1881		1,91	nd	nd	nd	nd	nd
2,6-Di-tert-butil-p-cresol (BHT) <sup>b</sup>	1917		2,51	1,74	0,18	0,21	0,21	0,22
2,4-di-tert-butil fenol <sup>b</sup>	2315		nd	0,96	nd	nd	0,23	0,24
<b>Total</b>			<b>18,91</b>	<b>13,01</b>	<b>2,44</b>	<b>1,33</b>	<b>3,43</b>	<b>4,90</b>
<b>Aldeídos</b>			7,77%	8,55%	20,17%	37,34%	32,63%	25,70%
pentanal <sup>b</sup>	993		nd	nd	0,80	1,13	1,14	1,47
hexanal <sup>a</sup>	1093		8,00	5,46	1,79	2,26	3,36	2,11
2-metil-2-pentenal <sup>b</sup>	1161		2,73	nd	nd	nd	nd	nd
heptanal <sup>b</sup>	1187		1,41	2,72	0,58	0,76	0,86	0,93
3-metil-2-butenal <sup>b</sup>	1198		11,94	nd	nd	nd	nd	nd
trans-2-hexenal <sup>a</sup>	1216		1,47	nd	nd	nd	nd	nd
octanal <sup>a</sup>	1288	1003	1,76	2,11	0,84	0,67	1,16	0,95
nonanal <sup>b</sup>	1389	1104	2,59	2,48	1,17	1,14	2,01	1,51
decanal <sup>a</sup>	1492	1207	nd	1,16	0,83	1,08	1,86	1,30

<sup>a</sup> Composto *positivamente identificado* por EM, índice de retenção linear e através de padrões puros; <sup>b</sup> *composto identificado* por EM e índice de retenção linear; <sup>c</sup> *composto tentativamente identificado* por EM; IRL = Índices de Retenção Linear obtidos em coluna DB-wax e DB-5; nd= não detectado; nq = não quantificado; tr = traço (concentração < 0,01µg.L<sup>-1</sup>).

**Tabela 1: (Continuação)**

	IRL <sub>DBwax</sub>	IRL <sub>DB5</sub>	Concentração de voláteis ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )					
			Suco fresco	Suco 11,8°Brix	Suco 14,9°Brix	Suco 20,2°Brix	Suco 29,6°Brix	Suco 42,1°Brix
benzaldeído <sup>b</sup>	1509	966	2,92	0,87	0,16	0,25	0,57	0,59
cis-4-decenal <sup>b</sup>	1570		2,16	nd	nd	nd	nd	nd
trans-2-cis-6-nonadienal <sup>b</sup>	1579		4,12	nd	nd	nd	nd	nd
3-etil-benzaldeído <sup>b</sup>	1698	1162	nd	1,58	0,19	0,10	0,11	0,11
4-etil-benzaldeído <sup>a</sup>	1718	1178	nd	0,85	nd	nd	nd	nd
<b>Total</b>			<b>39,10</b>	<b>17,23</b>	<b>6,36</b>	<b>7,39</b>	<b>11,07</b>	<b>8,97</b>
<b>Cetonas</b>			<b>2,20%</b>	<b>2,73%</b>	<b>2,89%</b>	<b>3,18%</b>	<b>1,92%</b>	<b>1,81%</b>
2,3-butanediona <sup>a</sup>	993		0,13	0,24	0,08	0,06	0,10	0,08
2-pentanona <sup>b</sup>	995		0,06	nd	nd	nd	nd	nd
3-hexanona <sup>b</sup>	1069		0,06	nd	nd	nd	nd	nd
3-metil-3-buten-2-ona <sup>c</sup>	1003		nd	nd	nd	nd	nd	tr
4-metilpentan-2-ona <sup>b</sup>	1017		nd	nd	nd	nd	nd	0,04
1-penten-3-ona <sup>b</sup>	1029		nd	0,26	0,02	0,03	0,03	0,03
5-hexen-2-ona <sup>c</sup>	1101	828	nd	nd	0,04	0,04	0,03	0,04
3-penten-2-ona <sup>b</sup>	1135		7,31	tr	0,02	nd	nd	nd
2,3-hexanediona <sup>b</sup>	1137	811	nd	nd	tr	0,01	0,01	tr
3-hidroxi-2-butanona <sup>a</sup>	1283		0,07	0,81	0,02	0,08	0,10	0,10
2-octanona <sup>b</sup>	1284		nd	1,06	nd	nd	nd	nd
1-hidroxi-2-propanona <sup>b</sup>	1294	988	0,11	nd	nd	nd	nd	nd
6-metil-5-heptene-2-ona <sup>b</sup>	1336		tr	0,02	0,01	0,02	0,02	tr
4-hidroxi-2-metil-2-pentanona <sup>a</sup>	1363	851	nq	nq	nq	nq	nq	nq
4-hidroxi-2-butanona <sup>b</sup>	1531	809	3,31	tr	0,17	0,10	tr	tr
acetofenona <sup>b</sup>	1621	1066	nd	0,73	0,53	0,15	0,14	0,34
2,4-dimetilacetofenona <sup>c</sup>	1779		nd	0,72	nd	nd	nd	nd
3,4-dimetilacetofenona <sup>c</sup>	1788	1195	nd	0,64	nd	nd	nd	nd
4-etilacetofenona <sup>c</sup>	2250	1286	nd	1,02	0,02	0,14	0,22	nd
<b>Total</b>			<b>11,05</b>	<b>5,50</b>	<b>0,91</b>	<b>0,63</b>	<b>0,65</b>	<b>0,63</b>
<b>Ésteres</b>			<b>45,00%</b>	<b>69,61%</b>	<b>43,07%</b>	<b>19,45%</b>	<b>9,58%</b>	<b>10,20%</b>
propanoato de etila <sup>b</sup>	980		19,38	11,31	0,78	0,54	0,53	0,56
2-metil propanoato de etila <sup>b</sup>	983		nd	4,17	nd	nd	nd	nd
acetato de propila <sup>a</sup>	992		1,50	0,82	nd	nd	nd	nd

<sup>a</sup> Composto *positivamente identificado* por EM, índice de retenção linear e através de padrões puros; <sup>b</sup> *composto identificado* por EM e índice de retenção linear; <sup>c</sup> composto *tentativamente identificado* por EM; IRL = Índices de Retenção Linear obtidos em coluna DB-wax e DB-5; nd= não detectado; nq = não quantificado; tr = traço (concentração < 0,01 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

**Tabela 1: (Continuação)**

	IRL <sub>DBWax</sub>	IRL <sub>DB5</sub>	Concentração de voláteis ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )					
			Suco fresco	Suco 11,8°Brix	Suco 14,9°Brix	Suco 20,2°Brix	Suco 29,6°Brix	Suco 42,1°Brix
2-metil-butanoate de metila <sup>o</sup>	1020		0,79	0,63	nd	nd	nd	nd
acetato de isobutila <sup>o</sup>	1023	806	0,07	tr	tr	0,46	0,25	0,44
isovalerato de metila <sup>a</sup>	1028	815	8,58	3,54	nd	nd	nd	nd
butanoato de etila <sup>a</sup>	1045	807	32,38	18,99	0,37	0,97	0,16	0,22
2-metil-butanoato de etila <sup>a</sup>	1061		13,73	7,35	nd	nd	nd	nd
isovalerato de etila <sup>a</sup>	1078	858	56,53	31,94	0,28	nd	nd	nd
acetato de butila <sup>a</sup>	1082	823	2,59	4,78	nd	0,37	0,10	nd
isovalerato de propila <sup>o</sup>	1112		0,17	nd	nd	nd	nd	nd
<i>trans</i> -2-butenoato de metila <sup>o</sup>	1117		0,37	0,34	nd	nd	nd	nd
acetato de isoamila <sup>a</sup>	1133	884	7,13	3,02	9,17	0,35	0,63	0,64
3-metil-pentanoato de metila <sup>o</sup>	1137		1,37	1,64	nd	nd	nd	nd
pentanoato de etila <sup>o</sup>	1140		0,60	nd	nd	nd	nd	nd
3-metil-butanoato de propila <sup>o</sup>	1161		nd	0,48	nd	nd	nd	nd
<i>trans</i> -2-butenoate de etila <sup>a</sup>	1169	857	39,84	21,33	2,06	0,30	0,42	nd
3-metil-pentanoato de etila <sup>o</sup>	1184		2,23	8,31	nd	nd	nd	nd
hexanoato de metila <sup>o</sup>	1192		0,24	0,49	nd	nd	nd	nd
2-metilene-butanoato de metila <sup>o</sup>	1193		0,30	0,32	nd	nd	nd	nd
3-metil-2-butenoato de etila <sup>o</sup>	1225		0,16	nd	nd	nd	nd	nd
hexanoato de etila <sup>a</sup>	1243	1000	34,40	15,96	0,19	0,18	0,31	0,21
<i>trans</i> -2-pentenoato de etila <sup>o</sup>	1264		0,29	0,49	nd	nd	nd	nd
2-metil-propanoato de isopentila <sup>o</sup>	1271		nd	0,15	nd	nd	nd	nd
isovalerato de 2-metil butila <sup>o</sup>	1296		0,25	0,19	nd	nd	nd	nd
<i>cis</i> -3-hexenoato de etila <sup>o</sup> + <i>trans</i> -3-hexenoate de etila <sup>o</sup>	1301		0,21	0,21	nd	nd	nd	nd
<i>trans</i> -2-hexenoato de etila <sup>o</sup>	1345		0,81	0,24	nd	nd	nd	nd
2-hexanoato de propenila <sup>o</sup>	1372	1084	0,30	nd	nd	nd	nd	nd
octanoato de etila <sup>a</sup>	1435		0,84	0,38	0,16	0,12	nd	nd
3-hidroxi-butanoato de etila <sup>o</sup>	1522	944	tr	0,40	nd	0,10	0,24	0,32

<sup>a</sup> Composto *positivamente identificado* por EM, índice de retenção linear e através de padrões puros; <sup>b</sup> *composto identificado* por EM e índice de retenção linear; <sup>c</sup> *composto tentativamente identificado* por EM; IRL = Índices de Retenção Linear obtidos em coluna DB-wax e DB-5; nd= não detectado; nq = não quantificado; tr = traço (concentração < 0,01 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

**Tabela 1: (Continuação)**

	IRL <sub>DBwax</sub>	IRL <sub>DB5</sub>	Concentração de voláteis (µg.L <sup>-1</sup> )					
			Suco fresco	Suco 11,8°Brix	Suco 14,9°Brix	Suco 20,2°Brix	Suco 29,6°Brix	Suco 42,1°Brix
acetato de 1-metil hexila <sup>c</sup>	1533		nd	nd	0,03	0,13	0,28	0,27
hexadecanoato de isopropila <sup>b</sup>	2242		nd	1,46	0,24	nd	nd	0,41
salicilato de homomentila <sup>c</sup>	2464	1894	nd	nd	0,30	0,33	0,33	0,49
<b>Total</b>			<b>226,46</b>	<b>140,30</b>	<b>13,58</b>	<b>3,85</b>	<b>3,25</b>	<b>3,56</b>
<b> Hidrocarbonetos</b>			<b>3,58%</b>	<b>5,76%</b>	<b>5,42%</b>	<b>11,67%</b>	<b>12,97%</b>	<b>29,43%</b>
<i>Hidrocarbonetos simples</i>								
4-etiloctano <sup>b</sup>	969	962	nd	nd	nd	nd	nd	0,50
5-metilnonano <sup>c</sup>	972		nd	nd	nd	nd	nd	0,68
3-metil-nonano <sup>b</sup>	981	977	nd	nd	nd	nd	nd	0,86
decano <sup>a</sup>	1005	1000	1,04	1,44	0,60	0,74	0,87	2,61
cis-3-deceno <sup>b</sup>	1061		nd	nd	nd	nd	nd	0,58
undecano <sup>a</sup>	1097		0,51	1,01	nd	nd	nd	nd
dodecano <sup>a</sup>	1205	1200	nd	nd	nd	nd	nd	0,88
tridecano <sup>a</sup>	1299		2,64	nd	nd	nd	nd	nd
tetradecano <sup>a</sup>	1398	1400	0,81	0,41	0,42	0,40	nd	0,65
pentadecano <sup>a</sup>	1500	1500	nd	1,04	nd	nd	nd	nd
hexadecano <sup>a</sup>	1601	1600	nd	0,76	nd	nd	nd	nd
heptadecano <sup>a</sup>	1702	1701	nd	1,19	nd	nd	nd	nd
eicosano <sup>a</sup>	2003		nd	1,38	nd	nd	nd	nd
<i>Hidrocarbonetos aromáticos</i>								
tolueno <sup>b</sup>	1045	804	nd	nd	0,01	0,10	2,31	1,57
etilbenzeno <sup>b</sup>	1125	870	7,91	0,75	0,37	0,41	nd	nd
p-xileno <sup>b</sup>	1130	877	0,91	0,53	nd	0,37	0,43	0,52
m-xileno <sup>b</sup>	1144		2,18	1,94	nd	nd	nd	nd
o-xileno <sup>b</sup>	1182		1,05	0,19	nd	nd	nd	0,40
m-etiltolueno <sup>b</sup>	1224		nd	nd	nd	nd	nd	0,22
p-etiltolueno <sup>b</sup>	1259		nd	nd	nd	nd	nd	0,20
estireno <sup>b</sup>	1260	891	0,97	0,96	0,31	0,29	0,49	0,32
psi-cumeno <sup>b</sup>	1275		nd	nd	nd	nd	0,30	0,28
<b>Total</b>			<b>18,02</b>	<b>11,60</b>	<b>1,71</b>	<b>2,31</b>	<b>4,40</b>	<b>10,27</b>

<sup>a</sup> Composto *positivamente identificado* por EM, índice de retenção linear e através de padrões puros; <sup>b</sup> *composto identificado* por EM e índice de retenção linear; <sup>c</sup> *composto tentativamente identificado* por EM; IRL = Índices de Retenção Linear obtidos em coluna DB-wax e DB-5; nd= não detectado; nq = não quantificado; tr = traço (concentração < 0,01µg.L<sup>-1</sup>).

**Tabela 1: (Continuação)**

	IRL <sub>DBwax</sub>	IRL <sub>DB5</sub>	Concentração de voláteis ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )					
			Suco fresco	Suco 11,8°Brix	Suco 14,9°Brix	Suco 20,2°Brix	Suco 29,6°Brix	Suco 42,1°Brix
<b>Lactonas</b>			3,81%	0,27%	0,51%	0,71%	1,00%	0,43%
5,5-dimetil-2(5H)-furanona <sup>b</sup>	1597	956	4,12	0,54	0,16	0,14	0,34	0,15
3,5-dimetil-2(5H)-furanona <sup>b</sup>	1643	995	15,03	nd	nd	nd	nd	nd
<b>Total</b>			<b>19,15</b>	<b>0,54</b>	<b>0,16</b>	<b>0,14</b>	<b>0,34</b>	<b>0,15</b>
<b>Terpenos</b>			23,64%	1,92%	5,01%	5,00%	3,74%	1,63%
$\alpha$ -pineno <sup>b</sup>	1026	937	tr	tr	tr	nd	nd	nd
$\beta$ -pineno <sup>b</sup>	1102	976	0,71	nd	nd	nd	nd	nd
D-limoneno <sup>a</sup>	1194	1030	3,80	1,06	0,40	0,40	0,49	nd
$p$ -cineol <sup>b</sup>	1208	1032	1,39	0,77	nd	nd	nd	nd
$o$ -cimeno <sup>b</sup>	1224	1024	0,45	nd	nd	nd	nd	nd
$p$ -cimeno <sup>b</sup>	1269		0,41	nd	nd	nd	nd	nd
<i>cis</i> -óxido de linalol <sup>b</sup>	1443		17,61	nd	nd	nd	nd	nd
<i>trans</i> -óxido de linalol <sup>b</sup>	1470		17,84	nd	nd	nd	nd	nd
$\alpha$ -cubebeno <sup>b</sup>	1477		2,11	nd	nd	nd	nd	nd
$\alpha$ -copaeno <sup>b</sup>	1479		2,01	1,02	0,44	nd	nd	nd
$\alpha$ -gurjuneno <sup>b</sup>	1516		0,48	nd	nd	nd	nd	nd
$\beta$ -linalol <sup>a</sup>	1557		nd	0,38	nd	nd	nd	nd
$\beta$ -cariofileno <sup>b</sup>	1582		1,22	nd	nd	nd	nd	nd
$\beta$ -elemeno <sup>b</sup>	1587		3,55	nd	nd	nd	nd	nd
4-terpineol <sup>b</sup>	1600		0,95	nd	nd	nd	nd	nd
hotrienol <sup>b</sup>	1615		0,56	nd	nd	nd	nd	nd
$\alpha$ -terpineol <sup>b</sup>	1641		tr	nd	nd	nd	nd	nd
dihidro citronelol <sup>b</sup>	1683		tr	nd	nd	nd	nd	nd
$\delta$ -elemeno <sup>b</sup>	1686		1,21	nd	nd	nd	nd	nd
<i>trans</i> - $\alpha$ -famesano <sup>b</sup>	1691		1,15	nd	nd	nd	nd	nd
$\alpha$ -terpineol <sup>b</sup>	1699		32,20	nd	nd	nd	nd	nd
$\beta$ -selineno <sup>b</sup>	1707		2,68	nd	nd	nd	nd	nd
$\alpha$ -selineno <sup>b</sup>	1711		1,66	nd	nd	nd	nd	nd
<i>trans</i> -óxido de linalol pirano <sup>b</sup>	1726		3,31	nd	nd	nd	nd	nd
$\delta$ -cadineno <sup>b</sup>	1732		nd	nd	0,43	0,30	0,41	0,21

<sup>a</sup> Composto *positivamente identificado* por EM, índice de retenção linear e através de padrões puros; <sup>b</sup> *composto identificado* por EM e índice de retenção linear; <sup>c</sup> *composto tentativamente identificado* por EM; IRL = Índices de Retenção Linear obtidos em coluna DB-wax e DB-5; nd= não detectado; nq = não quantificado; tr = traço (concentração < 0,01 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

**Tabela 1: (Continuação)**

	IRL <sub>DBWax</sub>	IRL <sub>DB5</sub>	Concentração de voláteis (µg.L <sup>-1</sup> )					
			Suco fresco	Suco 11,8°Brix	Suco 14,9°Brix	Suco 20,2°Brix	Suco 29,6°Brix	Suco 42,1°Brix
β-citronelol <sup>a</sup>	1742		tr	nd	nd	nd	nd	nd
cis-geraniol <sup>a</sup>	1759		2,71	nd	nd	nd	nd	nd
trans-geraniol <sup>a</sup>	1780		4,36	nd	nd	nd	nd	nd
trans-geraniol acetona <sup>b</sup>	1782		0,80	0,65	0,31	0,29	0,37	0,36
α-ionona <sup>b</sup>	1809		nd	nd	nd	nd	tr	nd
2,6-dimetil-3,7-octadieno-2,6-diol <sup>b</sup>	1953		6,94	nd	nd	nd	nd	nd
2,6-dimetil-1,7-octadieno-3,6-diol <sup>b</sup>	2133		4,38	nd	nd	nd	nd	nd
<b>Total</b>			<b>118,98</b>	<b>3,88</b>	<b>1,58</b>	<b>0,99</b>	<b>1,27</b>	<b>0,57</b>
<b>Outros compostos</b>								
sulfeto de dimetila <sup>a</sup>	706		2,88	nd	nd	nd	nd	nd
2,4-dimetil furano <sup>b</sup>	984		nd	nd	0,07	nd	nd	nd
1-etoxi-1-propoxietano <sup>c</sup>	985		nd	nd	nd	nd	nd	nq
2,5-dimetil furano <sup>b</sup>	998		2,22	3,85	0,53	0,26	0,50	0,06
3,3-dietoxipropeno <sup>c</sup>	1010		nd	nd	nd	nd	nd	nq
dissulfeto de dimetila <sup>a</sup>	1079		1,24	0,72	0,55	nd	0,02	nd
1,1-dietoxi-3-metil-butano <sup>b</sup>	1090	961	nd	nd	nd	nd	nd	nq
2-etoxi etanol <sup>b</sup>	1230		nd	nq	nd	nq	nd	nd
3,4-epoxi-2-pentanona <sup>b</sup>	1271		nq	nd	nd	nd	nd	nd
2-butoxi etanol <sup>b</sup>	1401		nq	nq	nd	nd	nq	nq
dimetil-sulfóxido <sup>b</sup>	1576		nd	nd	nd	nd	nd	0,12
acetamida <sup>b</sup>	1741		nd	nd	nq	nq	nq	nq
acetato de 1-(acetiloxi) de etila <sup>c</sup>	1787	1005	nq	nq	nq	nq	nq	nq
dimetil-sulfona <sup>b</sup>	1904		nd	nd	nd	nd	nd	0,09
dietileno glicol <sup>b</sup>	1985		nd	nd	nd	nd	nd	nq
2-fenoxi etanol <sup>b</sup>	2155		nd	nq	nd	nd	nd	nd
4-etoxibenzoato de etila <sup>b</sup>	2184	1526	nq	nd	nq	nd	nd	nd
4-sec-butoxi-2-butanona <sup>c</sup>	2275		nd	nd	nd	nd	nd	nq
<b>TOTAL</b>			<b>503,24</b>	<b>201,56</b>	<b>31,53</b>	<b>19,79</b>	<b>33,93</b>	<b>34,90</b>

<sup>a</sup> Composto *positivamente identificado* por EM, índice de retenção linear e através de padrões puros; <sup>b</sup> *composto identificado* por EM e índice de retenção linear; <sup>c</sup> composto *tentativamente identificado* por EM; IRL = Índices de Retenção Linear obtidos em coluna DB-wax e DB-5; nd= não detectado; nq = não quantificado; tr = traço (concentração < 0,01µg.L<sup>-1</sup>).

Os terpenos, compostos também considerados importantes para o aroma característico de caju (MacLEOD & TROCONIS, 1982), foram a segunda classe de voláteis presentes em maior concentração no suco fresco (118,98  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) (Tabela 1). Os terpenos majoritários foram o  $\alpha$ -terpineol (32,20  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e os isômeros *cis* e *trans* do óxido de linalol, que juntos encontravam-se a uma concentração de 35,45  $\mu\text{g.L}^{-1}$  no suco fresco. Estes resultados diferem daqueles encontrados em outros estudos conduzidos com suco fresco de caju (MACIEL *et al.*, 1986; GARRUTI *et al.*, 2003), onde os terpenos apresentaram-se como voláteis minoritários. A diferença mais marcante ocorreu com relação aos estudos de Garruti *et al.* (2003), que analisaram o mesmo clone do pseudofruto (CPP 76) através da mesma técnica de isolamento de voláteis. Essas diferenças podem ser atribuídas às condições edafoclimáticas, uma vez que o clone utilizado no presente estudo foi obtido de cajueiro cultivado no município de Arthur Nogueira, SP, região de clima mais ameno e com maior precipitação de chuvas ao longo do ano, comparativamente ao município de Paraipaba, CE, onde foi cultivado o clone analisado por Garruti *et al.* (2003).

Entretanto, observando-se a Tabela 1, torna-se evidente que o tratamento térmico do suco de caju promoveu uma expressiva redução da concentração de terpenos, a qual de 118,98  $\mu\text{g.L}^{-1}$  no suco fresco passou a 0,57  $\mu\text{g.L}^{-1}$  no suco concentrado a 42,1°Brix. Dos 30 terpenos originalmente presentes no suco fresco, apenas o *trans*-geranilacetona foi identificado no suco concentrado a 42,1°Brix; todos os demais foram perdidos durante a concentração da bebida. De acordo com a Tabela 1, a maioria desses terpenos foi perdida logo na primeira etapa do processamento, quando a bebida foi concentrada de 10,3 a 11,8°Brix; já neste

suco (11,8°Brix) foram encontrados apenas cinco dos 30 terpenos originalmente presentes no suco fresco.

Segundo Clark e Chamblee (1992), durante o processamento térmico em condições ácidas, os terpenos podem ser convertidos em outros terpenos por meio de reações de hidratação com quebra de ligações duplas, desidratação, rearranjos e ciclização. Aquecendo soluções modelo contendo terpenos por 30 minutos a 90°C em meio acidificado (pH = 5), Varming, Andersen e Poll (2006) reportaram a conversão do limoneno em  $\alpha$ -terpineol; linalol em  $\alpha$ -terpineol, geraniol e nerol; 4-terpineol em 1,4-cineol e  $\gamma$ -terpineno; e  $\alpha$ -terpineol em 1,4-cineol. Esses resultados podem explicar o surgimento do  $\beta$ -linalol no suco concentrado a 11,8°Brix (Tabela 1) e do  $\delta$ -cadineno nos sucos mais concentrados (Tabela 1).

Terpenos também podem ser transformados em dióis terpênicos, tais como o 1,8- $\rho$ -mentanodiol, resultante da degradação de  $\alpha$ -terpineol e 4-terpineol (CLARK & CHAMBLEE, 1992; SEFTON, FRANCIS & WILLIAMS, 1994; HALEVA-TOLEDO *et al.*, 1999; VARMING, ANDERSEN, & POLL, 2006), pelo aquecimento ou por reações de hidratação catalisadas em meio ácido. Porém, devido à baixa volatilidade e elevada polaridade, esses compostos muitas vezes não são detectados durante a análise cromatográfica. Segundo Clark e Chamblee (1992) e Varming, Andersen e Poll (2006), os dióis terpênicos não são recuperados satisfatoriamente por técnicas de *headspace* dinâmico, como a utilizada no presente estudo. Isso justifica o fato de, a despeito da concentração de terpenos ter se reduzido durante a concentração do suco de caju (Tabela 1), não foi

observado um aumento na concentração de dióis terpênicos como 1,8- $\rho$ -mentanodiol, 1,8- $\rho$ -ment-2-enodiol, dentre outros. Avaliando o perfil de voláteis presentes na água evaporada durante a concentração de suco de caju e recuperada por condensação, Sampaio *et al.* (2011) e Sampaio *et al.* (2013) identificaram somente a presença do 4-terpineol e do  $\gamma$ -terpineno, reforçando a hipótese de que os terpenos do suco fresco de caju são muito termolábeis, degradando-se em outros compostos durante o processamento térmico do suco.

Conforme é mostrado na Tabela 1, os ácidos representaram a terceira classe de voláteis mais abundantes, tanto no suco fresco ( $45,23 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) como no suco concentrado a  $42,1^\circ\text{Brix}$  ( $5,58 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). No suco fresco foram identificados três ácidos carboxílicos: ácido acético, ácido 3-metil-butanóico e ácido 2-metil-butanóico, enquanto que no suco a  $42,1^\circ\text{Brix}$  apenas o ácido acético foi encontrado. A perda dos ácidos 3-metil-butanóico e 2-metil-butanóico durante a concentração do suco, conforme observado neste estudo, pode não necessariamente ser indesejável, pois conforme reportado em estudos anteriores desenvolvidos por Garruti *et al.* (2003), Garruti *et al.* (2008) e Sampaio *et al.* (2011), a presença dos ácidos 2-metil-butanóico e 3-metil butanóico em suco de caju promovem notas negativas de aroma, descritas como “odor de suor”, “chulé”, “fedido” e “queijo”.

No presente estudo, as cetonas foram a classe química presente em menor concentração no suco fresco ( $11,05 \mu\text{g.L}^{-1}$ ); sendo que somente a 3-penten-2-ona representou 66% da fração cetônica deste suco, apresentando uma concentração de  $7,31 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Tabela 1). Essa cetona, no entanto, desapareceu ao longo da

concentração do suco, não sendo mais encontrada nas amostras de suco a partir da concentração de 20,2°Brix. Dessa forma, no suco concentrado a 42,1°Brix, foi encontrada uma concentração de cetonas ( $0,63 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) cerca de 17 vezes inferior à quantificada no suco fresco ( $11,05 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). O desaparecimento da 3-penten-2-ona durante o processamento térmico do suco de caju pode estar relacionado à alta reatividade desse volátil, uma vez que trata-se de um composto carbonilado  $\alpha,\beta$ -insaturado (DAMASCENO *et al.*, 2008).

A análise da Tabela 1 também evidencia a presença de um maior número de hidrocarbonetos no suco concentrado a 42,1°Brix comparativamente ao suco fresco às demais amostras. Dos 14 hidrocarbonetos identificados nesse suco, nove não estavam originalmente presentes no suco fresco de caju, tendo sido possivelmente formados ao longo do processamento térmico da bebida, notadamente quando ela foi concentrada de 29,6°Brix para 42,1°Brix. Os hidrocarbonetos formados foram: 4-etiloctano, 5-metilnonano, 3-metilnonano, *cis*-3-deceno, dodecano, tolueno, *m*-etiltolueno, *p*-etiltolueno e *psi*-cumeno (1,2,4-trimetilbenzeno) (Tabela 1).

Com base nos estudos de Day e Erdman (1963), Madder (1964), Ueno, Masuda e Ho (2004), Rios *et al.* (2008) e Zepka (2009), pode-se atribuir a formação de hidrocarbonetos ao longo do processo de concentração do suco de caju à degradação térmica dos carotenóides inicialmente presentes na bebida. Segundo esses autores, com o processamento térmico, os carotenóides podem originar uma diversidade de novos compostos, dentre os quais destacam-se inúmeros hidrocarbonetos que podem promover mudanças indesejáveis em

atributos sensoriais do suco de caju. Zepka (2009), verificando a formação de compostos voláteis resultantes da degradação térmica de carotenóides em sistema modelo que simulava o aquecimento do suco de caju, reportou a formação dos hidrocarbonetos dodecano, m-etiltolueno (1-etil-3-metilbenzeno) e *psi*-cumeno. Conforme mostra a Tabela 1, todos esses compostos foram também formados durante o processamento do suco de caju, notadamente quando a bebida foi concentrada de 29,6°Brix a 42,1°Brix.

O hidrocarboneto tolueno (Tabela 1) identificado no suco concentrado a partir da concentração de 14,9°Brix é geralmente reportado como produto da degradação térmica do  $\beta$ -caroteno. Esse composto pode ser formado por reações de ciclização intramolecular, favorecidas pelo tratamento térmico, seguidas de reação de eliminação, ou por fragmentação heterolítica da molécula original (DAY & ERDMAN, 1963; MADDER, 1964; RIOS *et al.*, 2008).

Por sua vez, alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos já estavam presentes inicialmente no suco fresco (Tabela 1), tais como: decano, undecano, tridecano, tetradecano, etil-benzeno, *p*-xileno, *m*-xileno, *o*-xileno e o estireno. Resultados similares foram observados em outros estudos, nos quais diversos hidrocarbonetos foram identificados em frutas, polpas e sucos de frutas tropicais (BICALHO *et al.*, 2000; CARDEAL, GUIMARÃES & PARREIRA, 2005; FRANCO & JANZANTTI, 2005; CARASEK & PAWLISZYN, 2006). Os alcanos encontrados em frutas são sintetizados principalmente durante a fase de amadurecimento via reações de descarboxilação de ácidos graxos, que estão envolvidas na produção

de componentes estruturais do fruto, como as ceras cuticulares “por exemplo” (KUNST & SAMUELS, 2003).

Hidrocarbonetos aromáticos, como o estireno, já foram encontrados em algumas frutas frescas, tais como graviola (FRANCO & JANZANTTI, 2005) e mirtilo (LI *et al.*, 2010). A presença desses compostos pode também estar associada a doenças causadas por microrganismos deteriorantes, conforme reportado nos estudos realizados por Moalemiyan *et al.* (2006), onde os autores analisaram compostos voláteis em manga e verificaram a presença de estireno somente após a inoculação do fruto com dois fungos previamente selecionados (*Colletotrichum gloeosporioides* e *Lasiodiplodia theobromae*). De Lacy Costello *et al.* (2001) também identificaram estireno em batatas inoculadas com os fungos *Phytophthora infestans* e *Fusarium coeruleum*.

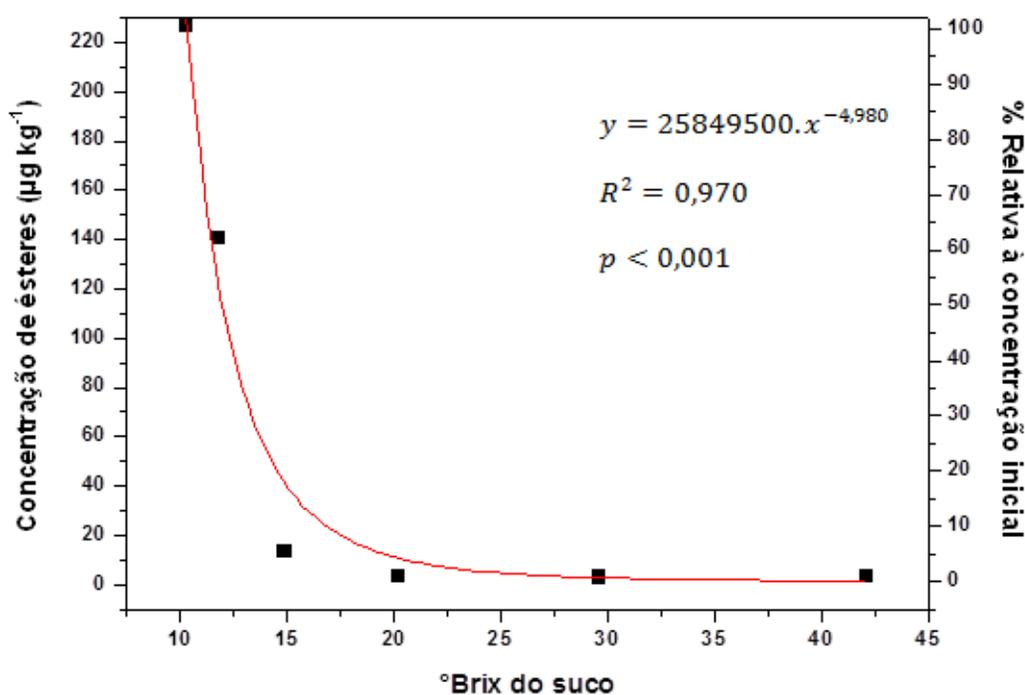
De um modo geral, os resultados mostrados na Tabela 1 indicam que durante a concentração do suco de caju até 42,1ºBrix ocorre grande perda de ésteres e terpenos, com formação de hidrocarbonetos.

## **5.2 Dinâmica da perda e formação de voláteis durante a concentração do suco de caju**

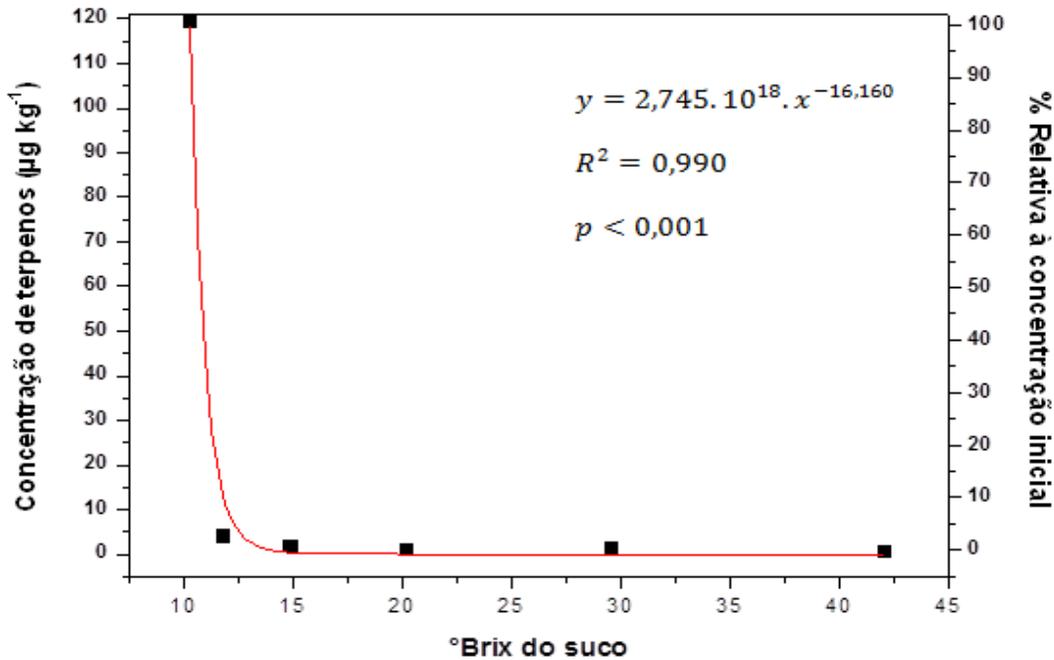
As Figuras de 10 a 16 apresentam a dinâmica da perda e formação das principais classes químicas de voláteis quantificadas no suco fresco de caju durante a concentração da bebida entre 10,3ºBrix e 42,1ºBrix.

Para ésteres (Figura 10), terpenos (Figura 11) e cetonas (Figura 12) a função de potência foi o modelo estatístico que melhor ajustou os dados

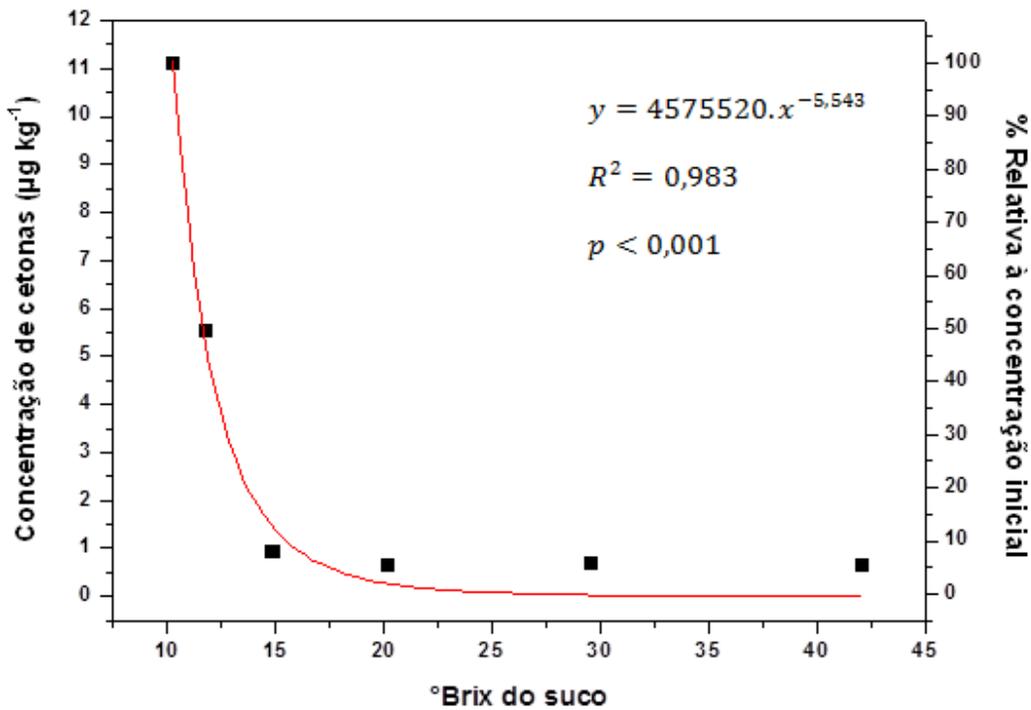
experimentais. As perdas de aldeídos (Figura 13) e ácidos (Figura 14) foram melhor ajustadas pela função exponencial, enquanto que para álcoois (Figura 15) e hidrocarbonetos (Figura 16) a função polinomial de 2º ordem foi o modelo mais adequado. Para cada classe química, os modelos preditivos produziram altos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), que variaram entre 0,956 (para os hidrocarbonetos) e 0,990 (para os terpenos) e altos níveis de significância ( $p \leq 0,002$ ), garantindo a validade do uso dos modelos como preditores da perda de compostos cada classe química durante a concentração do suco de caju.



**Figura 10:** Concentração ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) de ésteres em suco de caju, em função do teor de sólidos solúveis ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) presentes na bebida ao longo de seu processo de concentração até  $42,1^{\circ}\text{Brix}$ .



**Figura 11:** Concentração ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) de terpenos em suco de caju, em função do teor de sólidos solúveis ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) presentes na bebida ao longo de seu processo de concentração até  $42,1^{\circ}$  Brix.



**Figura 12:** Concentração ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) de cetonas em suco de caju, em função do teor de sólidos solúveis ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) presentes na bebida ao longo de seu processo de concentração até  $42,1^{\circ}$  Brix.

Pela análise das Figuras de 10 a 16 é possível verificar que na primeira etapa do processamento térmico da bebida, quando o suco foi concentrado até 11,8°Brix foram perdidos cerca de 40% do conteúdo em  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de ésteres inicialmente presentes na bebida fresca, mais de 95% dos terpenos, 85% dos ácidos, quase 50% das cetonas, 45% dos aldeídos, 35% dos hidrocarbonetos e mais de 30% dos álcoois. Nessa etapa, a perda mais drástica foi, portanto, com relação aos terpenos e aos ácidos e as menores perdas ocorreram nas classes dos ésteres, álcoois e hidrocarbonetos.

A fração dos ácidos inicialmente presentes no suco fresco, correspondente a apenas três compostos (ácidos acético, 2-metil-butanóico e 3-metil-butanóico), foi provavelmente perdida por evaporação na primeira etapa de concentração da bebida, uma vez que esses compostos foram identificados por Sampaio *et al.* (2011) e Sampaio *et al.* (2013) em amostras de *water phase* de caju. Entretanto, esses autores encontraram poucos terpenos nas amostras de *water phase*, sugerindo neste caso, é mais provável que a perda de terpenos ocorrida durante a concentração do suco de caju seja devido a sua conversão em outros terpenos via hidratação das duplas ligações, desidratação, rearranjos e ciclização (CLARK & CHAMBLEE, 1992; VARMING, ANDERSEN & POLL, 2006). É possível que os novos terpenos tenham evaporado juntamente à água do suco de caju ao longo do processamento térmico da bebida, mas que não tenham sido satisfatoriamente recuperados por condensação nas *water phases* geradas pelos equipamentos ou métodos de extração utilizados nos trabalhos de Sampaio *et al.* (2011) e Sampaio *et al.* (2013). Da mesma forma, o método de extração utilizado no presente

estudo, pode não ter sido capaz de isolar a níveis detectáveis pelo CG-EM os novos terpenos formados com o processamento térmico do suco.

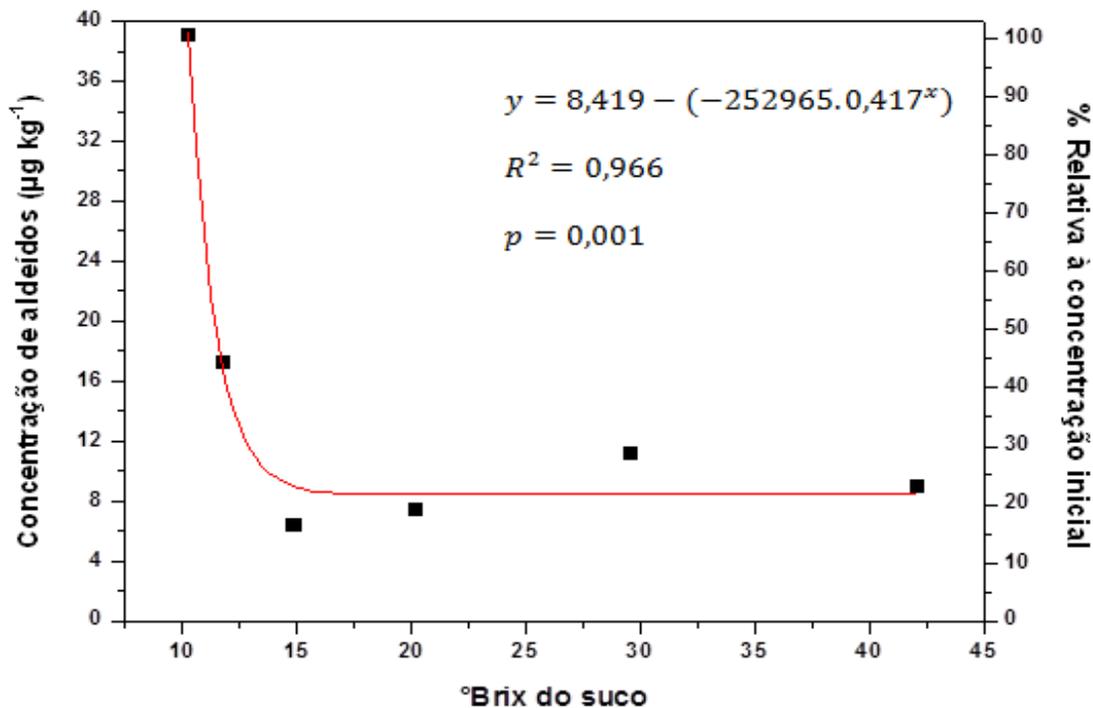
Uma vez que ésteres e terpenos corresponderam às classes químicas majoritárias de compostos voláteis no suco fresco, representando respectivamente 45,0% e 23,6% da massa total da fração volátil da amostra (Tabela 1), e pelo fato desses compostos, em estudos anteriores, terem demonstrado grande importância para o aroma e sabor do pseudofruto do caju (MACLEOD & TROCONIS, 1982; MACIEL *et al.*, 1986; GARRUTI *et al.*, 2003; GARRUTI *et al.*, 2008; SAMPAIO *et al.*, 2011; SAMPAIO *et al.*, 2013), é de se esperar que, mesmo na etapa inicial, quando o suco foi concentrado de 10,3°Brix para 11,8°Brix, tenha ocorrido alguma alteração sensorial no produto concentrado. O fato do suco de caju concentrado até 11,8°Brix praticamente não conter mais terpenos sugere que a bebida perdeu, em algum grau, notas de aroma descritas como “verde”, “refrescante”, “cítrica”, “doce” e “floral”, associadas por Macleod e Troconis (1982) e Acree e Arn (2012) aos terpenos  $\alpha$ -selineno,  $\beta$ -cariofileno,  $\alpha$ -terpineol, *cis*-geraniol, *trans*-geraniol, *cis*-óxido de linalol, *trans*-óxido de linalol, *cis*-óxido de linalol pirano,  $\beta$ -elemeno e  $\rho$ -cimeno; voláteis perdidos na primeira etapa de concentração do suco de caju.

Na segunda etapa do processamento, quando o suco de caju foi concentrado até 14,9°Brix, foram perdidos mais de 90% dos ésteres inicialmente presentes no suco fresco, quase 100% dos terpenos, mais de 90% das cetonas, hidrocarbonetos e ácidos, 85% dos álcoois e 80% dos aldeídos. Dessa forma, observa-se que a concentração dos compostos de todas as classes químicas foi

reduzida drasticamente após essa segunda etapa de concentração da bebida, com provável alteração significativa do perfil sensorial do produto.

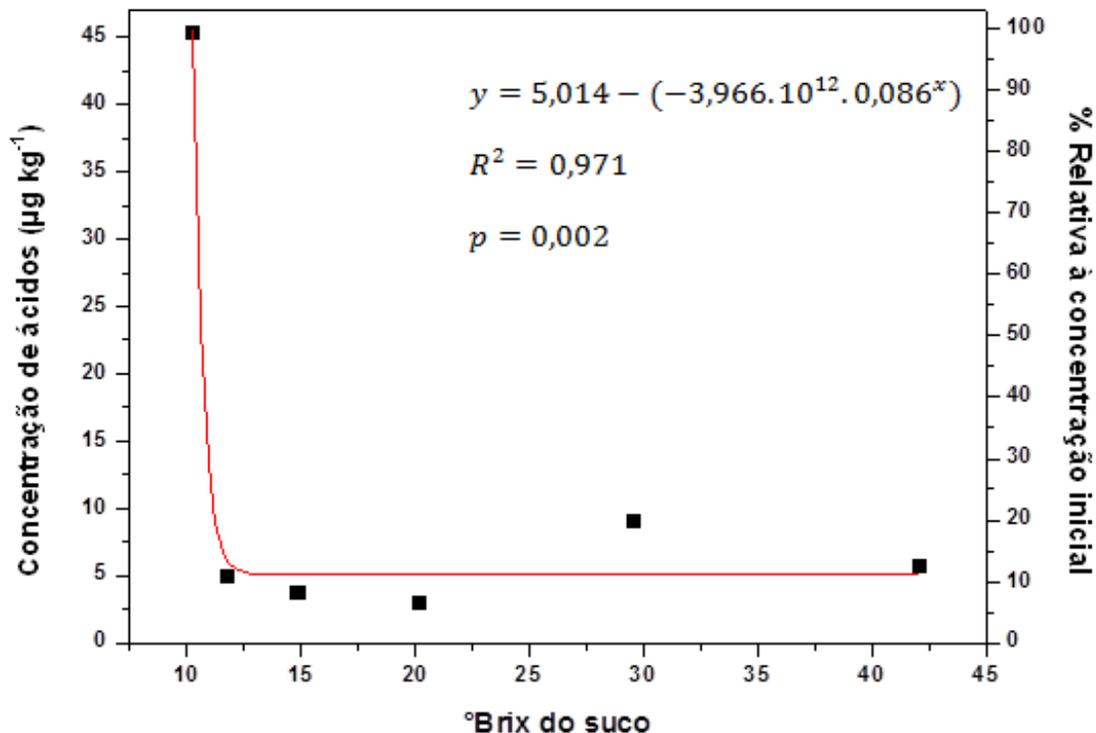
Entretanto, continuaram presentes no suco concentrado a 14,9°Brix, alguns ésteres e aldeídos que, de acordo com Maciel *et al.* (1986), Garruti *et al.* (2003) e Garruti *et al.* (2008), apresentam alto impacto no aroma e sabor do suco de caju, dentre eles os ésteres propanoato de etila, butanoato de etila, isovalerato de etila, acetato de isoamila, *trans*-2-butenato de etila, hexanoato de etila e octanoato de etila, e os aldeídos hexanal, octanal e benzaldeído; os quais, segundo os autores são responsáveis no suco, pelas notas aromáticas descritas como “doce”, “frutado/fruta madura”, “caju”, “verde/ menta/ herbal/ cítrico” e “floral”. No entanto, ressalta-se que, com exceção do acetato de isoamila, os ésteres citados tiveram sua concentração drasticamente reduzida quando o suco foi concentrado até 14,9°Brix (Tabela 1).

A Figura 13 mostra que as perdas ocorridas com relação à classe química dos aldeídos foram inferiores às sofridas com relação aos ésteres, terpenos e cetonas (Figuras 10, 11 e 12) quando o suco foi concentrado até 14,9°Brix e posteriormente a 42,1°Brix. De fato, de acordo com a Tabela 1, dos dez aldeídos identificados no suco fresco, cinco permanecem no suco ao longo de sua concentração até 42,1°Brix; foram eles: o hexanal, heptanal, octanal, nonanal e benzaldeído; todos de importância odorífera para o suco fresco segundo os trabalhos desenvolvidos por MacLeod e Troconis (1982), Maciel *et al.* (1986), Garruti *et al.* (2003), Garruti *et al.* (2008) e Sampaio *et al.* (2013).



**Figura 13:** Concentração ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) de aldeídos em suco de caju, em função do teor de sólidos solúveis ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) presentes na bebida ao longo de seu processo de concentração até  $42,1^{\circ}\text{Brix}$ .

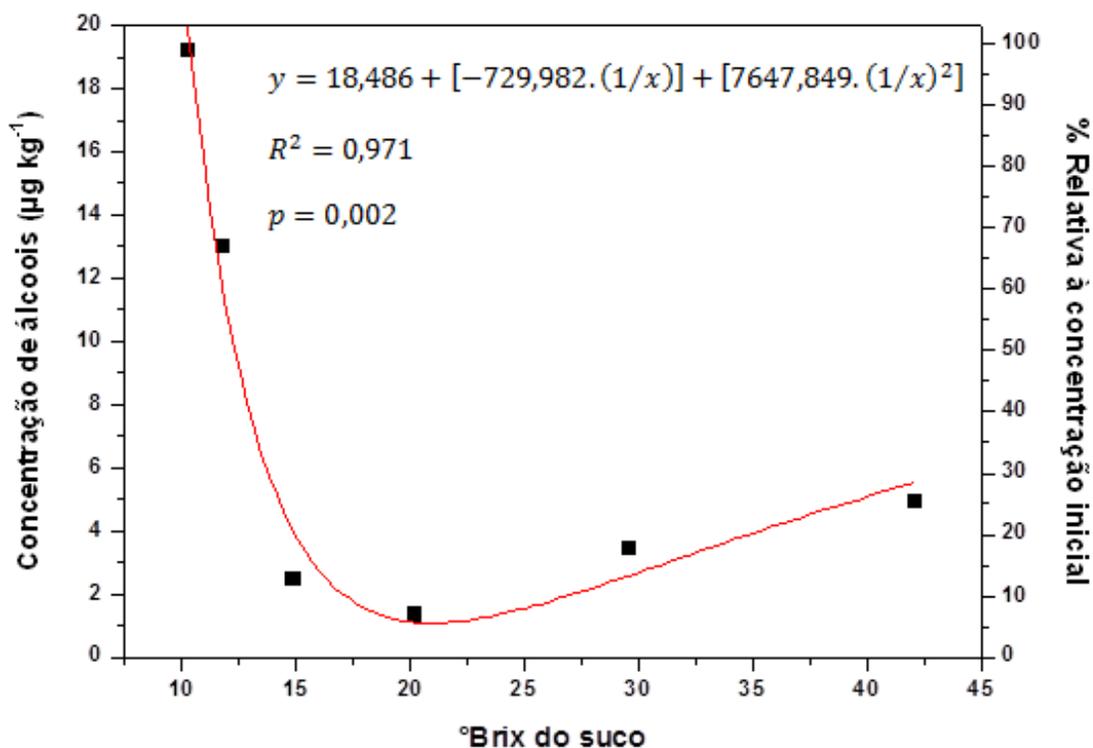
A Figura 14 mostra que as perdas de ácidos no suco de caju foram também inferiores às ocorridas com relação aos ésteres, terpenos e cetonas quando o suco foi concentrado a  $14,9^{\circ}\text{Brix}$  e posteriormente a  $42,1^{\circ}\text{Brix}$  (Figuras 10, 11 e 12). A fração de ácidos que permaneceu na bebida correspondeu exclusivamente ao ácido acético, ainda que mais de 80% desse ácido tenha se perdido comparativamente ao suco fresco (Tabela 1).



**Figura 14:** Concentração ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) de ácidos em suco de caju, em função do teor de sólidos solúveis ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) presentes na bebida ao longo de seu processo de concentração até  $42,1^{\circ}\text{Brix}$ .

Nota-se, nas Figuras 15 e 16, que as perdas sofridas pelas classes químicas dos álcoois e dos hidrocarbonetos ocorreram de forma distinta das demais classes de voláteis avaliadas (Figuras de 10 a 14). A Figura 15, mostra que ocorreu grande perda de álcoois nas primeiras etapas do processamento do suco, sobretudo quando a bebida foi concentrada de  $11,8$  para  $14,9^{\circ}\text{Brix}$ . Dos álcoois inicialmente presentes no suco fresco, somente o 2,6-di-tert-butil-*p*-cresol (BHT) foi identificado no suco mais concentrado ( $42,1^{\circ}\text{Brix}$ ); todos os demais foram perdidos ao longo da concentração da bebida. Entretanto, nas etapas finais de concentração da bebida, quando a mesma foi concentrada de  $20,2^{\circ}\text{Brix}$  até

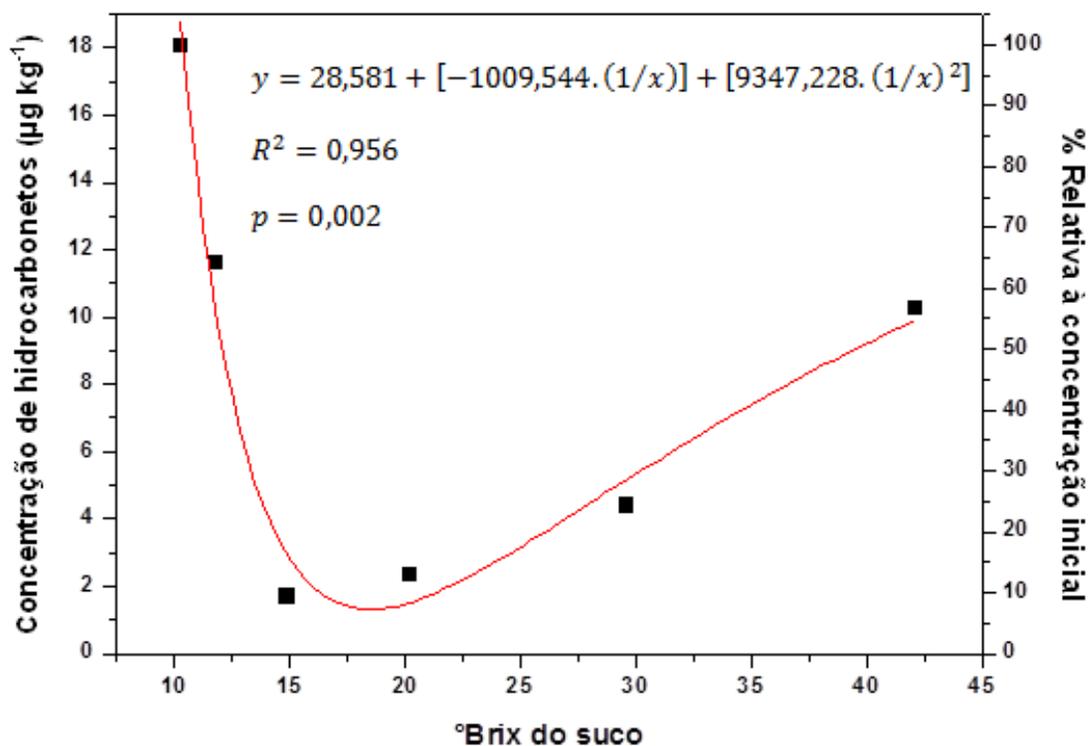
42,1°Brix, a concentração de álcoois aumentou, sugerindo a formação de compostos dessa classe química. Nesta etapa, os principais álcoois formados no suco de caju foram o álcool isobutílico, n-propanol, 2,3-dimetil-3-buten-2-ol e o 2,4-di-tert-butil-fenol (Tabela 1).



**Figura 15:** Concentração ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) de álcoois em suco de caju, em função do teor de sólidos solúveis ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) presentes na bebida ao longo de seu processo de concentração até 42,1° Brix.

Também verificou-se grande perda de hidrocarbonetos (superior a 90%), quando o suco foi concentrado até 14,9°Brix, tendo aparentemente havido formação de novos hidrocarbonetos quando o suco foi concentrado acima de 20,2°Brix (Figura 16). Os principais voláteis formados foram os hidrocarbonetos alifáticos 4-etiloctano, 5-metil-nonano, 3-metil-nonano, *cis*-3-deceno e o dodecano, e os hidrocarbonetos aromáticos *m*-etiltolueno, *p*-etiltolueno e *psi*-cumeno (Tabela

1). Em contrapartida, o etilbenzeno, que de acordo com a Tabela 1 foi o hidrocarboneto predominante no suco fresco, representando mais de 38% da fração dessa classe química no suco fresco, foi perdido ao longo do processo de concentração.



**Figura 16:** Concentração ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) de hidrocarbonetos em suco de caju, em função do teor de sólidos solúveis ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) presentes na bebida ao longo de seu processo de concentração até  $42,1^{\circ}\text{Brix}$ .

Nota-se que a taxa de aumento da concentração de hidrocarbonetos durante a concentração do suco foi superior à dos álcoois, sugerindo que formaram-se mais hidrocarbonetos do que álcoois durante a concentração do suco de caju.

Os resultados apresentados acima demonstram, que a massa total de voláteis presentes no suco de caju concentrado até  $42,1^{\circ}\text{Brix}$  constitui-se

majoritariamente por hidrocarbonetos (29,4%), aldeídos (25,7%), ácidos (16,0%), álcoois (14,0%) e ésteres (10,2%). Nesse suco, terpenos e cetonas apresentaram-se como voláteis minoritários, cuja concentração foi inferior a 2% (Tabela 1). Essa composição foi qualitativa e quantitativamente bastante distinta daquela mostrada para o suco fresco, no qual os ésteres e terpenos foram os compostos majoritários, representando respectivamente 45,0% e 23,6% da massa total de voláteis. São esperadas, portanto, diferenças sensoriais significativas entre o suco fresco e os concentrados, notadamente naquele concentrado até 42,1°Brix.

### **5.3 Perfil Sensorial do suco fresco e dos sucos concentrados de caju**

Dezesseis termos descritivos foram gerados pelos julgadores da equipe sensorial para caracterizar as similaridades e diferenças entre as amostras de suco de caju fresco (10,3°Brix) e sucos concentrados a 11,8°Brix, 14,9°Brix, 20,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix. Três termos referem-se à aparência dos sucos (cor amarela, turbidez, viscosidade aparente), cinco referem-se ao aroma (verde, caju, doce, passado, cozido), seis ao sabor (gosto ácido/ azedo, gosto amargo, gosto doce, caju, cozido e fruta passada) e dois a sensações bucais de textura (adstringência e encorpado/viscoso). A Tabela 2 apresenta os 16 descritores, suas respectivas definições e referências representativas dos extremos de intensidade como “pouco/nenhum” e “muito/intenso”, as quais foram utilizadas para o treinamento dos julgadores da equipe sensorial. Por sua vez, a Ficha de Avaliação Descritiva dos sucos, que foi consensualmente desenvolvida pela equipe

de julgadores e utilizada para gerar o perfil sensorial dos sucos é apresentada na Figura 17.

**Tabela 2:** Descritores consensualmente desenvolvidos pela equipe sensorial para descrever as características sensoriais das amostras de suco de caju, com suas respectivas definições e referências de intensidade.

APARÊNCIA		
<b>COR AMARELA</b>	Intensidade da cor amarela característica do suco de caju, do amarelo claro ao amarelo intenso	
Referências	<u>Pouco intensa</u>	Tonalidade amarela do livro de cores "The Munsell Book of color" <sup>(1)</sup> (Gloss Collection, volume 1) referência 9/45Y
	<u>Muito intensa</u>	Tonalidade amarela do livro de cores "The Munsell Book of color" <sup>(1)</sup> (Gloss Collection, volume 1) referência 7/12 10yR
<b>TURBIDEZ</b>	Quantidade visual de material (partículas) em suspensão na bebida	
Referências	<u>Pouca</u>	Suco fresco (integral) de caju diluído em água na proporção 1:7
	<u>Muita</u>	Solução de amido de milho (Maizena <sup>®</sup> ) na concentração de 0,38%
<b>VISCOSIDADE APARENTE</b>	Característica de densidade visual do suco percebida ao se girar o copo com a bebida	
Referências	<u>Pouca</u>	Suco fresco (integral) de caju diluído em água na proporção 1:2
	<u>Muita</u>	Suco concentrado de laranja adicionado de açúcar marca Lanjal (Global Sucos, Matão, SP, Brasil)
AROMA <sup>1</sup>		
<b>VERDE</b>	Aroma fresco e associado a folhas, mato e grama	
Referências	<u>Nenhum</u>	Água destilada
	<u>Forte</u>	5 gotas de padrão hexanol (International Flavor & Fragrances Inc.-IFF <sup>®</sup> ) adicionadas a 30mL de suco fresco (integral) de caju
<b>CAJU</b>	Aroma característico do caju fresco "in natura"	
Referências	<u>Fraco</u>	Suco fresco (integral) de caju diluído em água na proporção 1:7 (10mL de suco + 70mL de água)
	<u>Forte</u>	Caju "in natura" da variedade anão precoce (clone CCP 76) levemente esmagado
<b>DOCE</b>	Aroma associado à presença de açúcares	
Referências	<u>Fraco</u>	Suco fresco (integral) de caju diluído em água na proporção 1:7
	<u>Forte</u>	Xarope a base de glicose de milho e açúcar marca Karo <sup>®</sup> (Unilever Best foods Brasil)
<b>PASSADO</b>	Aroma associado à fruta passada	
Referências	<u>Nenhum</u>	Água destilada
	<u>Forte</u>	Caju "in natura" da variedade anão precoce (clone CCP 76) levemente esmagado, após ser colocado em estufa a 40°C durante 14h
<b>COZIDO</b>	Aroma característico de alimento ou bebida cozida	
Referências	<u>Nenhum</u>	Água destilada
	<u>Forte</u>	Leite longa vida (Pamalat Brasil AS Indústria de Alimentos) envasado em embalagem Tetrapak <sup>®</sup> esterilizado por processo UHT ( <i>ultra high temperature</i> ) e levado ao fogo até iniciar a fervura

<sup>1</sup>Referências foram apresentadas em taças tipo tulipa de vidro, tampadas com vidro de relógio.

**Tabela 2: (Continuação)**

<b>SABOR</b>		
<b>GOSTO AMARGO</b>	Gosto amargo associado à solução de cafeína	
Referências	<b>Nenhum</b> <b>Muito</b>	Água mineral Solução aquosa de cafeína na concentração 0,04%
<b>GOSTO ÁCIDO/ AZEDO</b>	Gosto "ácido" associado principalmente ao ácido cítrico	
Referências	<b>Pouco</b> <b>Muito</b>	Solução aquosa de ácido cítrico a 0,04% Solução aquosa de ácido cítrico a 0,07%
<b>GOSTO DOCE</b>	Gosto "doce" associado a solução de sacarose	
Referências	<b>Pouco</b> <b>Muito</b>	Solução sacarose em água 16% Suco concentrado de laranja adicionado de açúcar marca Lanjal (Global Sucos, Matão, SP, Brasil)
<b>CAJU</b>	Sabor característico da fruta fresca "in natura"	
Referências	<b>Pouco</b> <b>Muito</b>	Suco fresco (integral) de caju diluído em água na proporção 1:7 Caju "in natura" da variedade anão precoce (clone CCP 76)
<b>COZIDO</b>	Sabor associado ao caju processado	
Referências	<b>Nenhum</b> <b>Muito</b>	Suco fresco (integral) de caju da variedade anão precoce (clone CCP 76) Suco de caju concentrado marca Maguary (Kraft Foods Inc. Brasil <sup>®</sup> ) levado ao fogo até fervura durante 4 minutos
<b>FRUTA PASSADA</b>	Sabor associado à fruta passada	
Referências	<b>Nenhum</b> <b>Muito</b>	Água mineral Caju "in natura" da variedade anão precoce (clone CCP 76) levemente esmagado, após ser colocado em estufa a 40°C durante 14h
<b>SENSAÇÕES BUCAIS DE TEXTURA</b>		
<b>ADSTRINGÊNCIA</b>	Sensação bucal de "secura" ou "amarração" na boca ao ingerir o suco de caju	
Referências	<b>Pouca</b> <b>Muita</b>	Solução aquosa de ácido tânico 0,02% Solução aquosa de ácido tânico 0,1%
<b>ENCORPADO/ VISCOSO</b>	Sensação de volume na boca ao ingerir o suco de caju	
Referências	<b>Pouco</b> <b>Muito</b>	Suco fresco (integral) de caju diluído em água na proporção 1:7 Suco concentrado de laranja adicionado de açúcar marca Lanjal (Global Sucos, Matão, SP, Brasil)



## SABOR E SENSações BUCAIS DE TEXTURA

Gosto ácido/azedo	<input type="text"/>
	Pouco <span style="float: right;">Muito</span>
Gosto amargo	<input type="text"/>
	Pouco <span style="float: right;">Muito</span>
Gosto doce	<input type="text"/>
	Pouco <span style="float: right;">Muito</span>
Caju	<input type="text"/>
	Pouco <span style="float: right;">Muito</span>
Cozido	<input type="text"/>
	Pouco <span style="float: right;">Muito</span>
Fruta passada	<input type="text"/>
	Pouco <span style="float: right;">Muito</span>
Adstringência	<input type="text"/>
	Pouca <span style="float: right;">Muita</span>
Encorpado/viscoso	<input type="text"/>
	Pouco <span style="float: right;">Muito</span>

**Figura 17:** Ficha de Avaliação Descritiva Quantitativa desenvolvida consensualmente pela equipe sensorial para a avaliação das amostras de suco de caju na presente pesquisa.

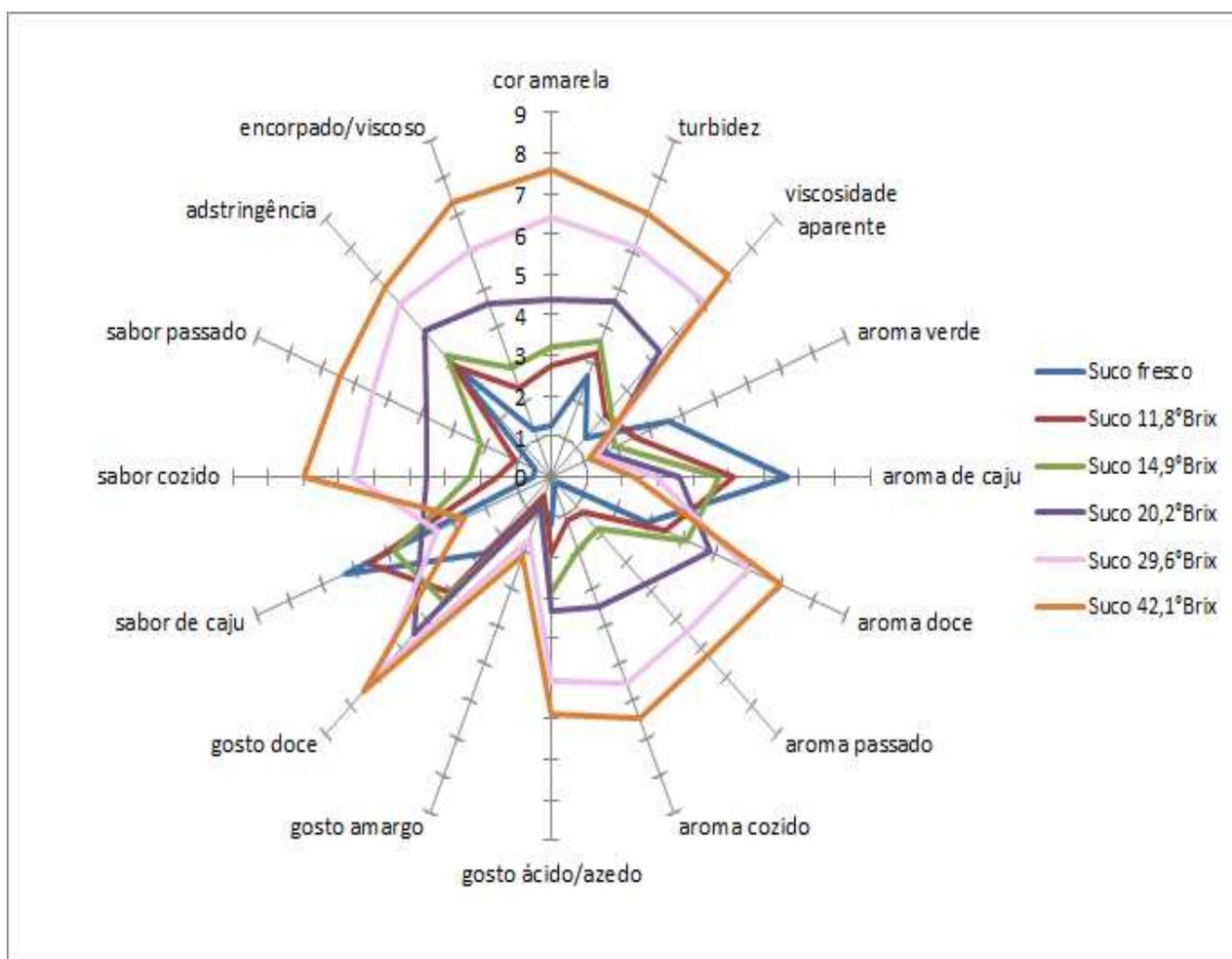
A equipe sensorial treinada que avaliou as amostras era composta por oito provadores que após o treinamento, apresentaram no teste de seleção bom poder discriminativo ( $pF_{amostra} \leq 0,30$ ), boa reprodutibilidade ( $pF_{repetição} \geq 0,05$ ) e julgamentos consensuais com os demais membros da equipe em no mínimo 80% dos descritores que compuseram a ficha descritiva (Figura 17), conforme pode ser visualizado na Tabela do Anexo II e nos gráficos mostrados no Anexo III.

Os perfis sensoriais do suco fresco de caju e das amostras de suco concentrado gerados pela equipe de julgadores treinados encontram-se apresentados na Figura 18. Trata-se de uma figura de coordenadas polares, cujos eixos apresentam as escalas de intensidade dos termos descritivos presentes na Ficha de Avaliação (Figura 17). Nessa Figura, o valor zero da escala situa-se no centro do gráfico, e o valor máximo (9,0) no extremo exterior da escala. A média de intensidade que a equipe sensorial gerou para cada suco, em cada descritor, encontra-se alocada no lugar adequado de cada eixo (escala); para cada amostra esses pontos encontram-se unidos, formando uma representação do perfil sensorial de cada suco.

Conforme pode ser observado na Figura 18, o suco fresco de caju (10,3°Brix) e os sucos concentrados a 11,8°Brix, 14,9°Brix, 20,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix mostraram diferenças entre si com relação à maioria dos 16 descritores sensoriais avaliados. Os perfis sensoriais dos sucos concentrados a 20,2°Brix; 29,6°Brix e 42,1°Brix mostraram-se bastante distintos dos demais sucos (suco fresco, a 11,8°Brix e 14,9°Brix). Observa-se que quanto maior o teor de sólidos solúveis na bebida, maior foi a intensidade dos descritores cor amarela, turbidez, viscosidade aparente, aroma doce, aroma passado e aroma cozido, gosto ácido,

gosto doce, sabor cozido e sabor de fruta passada, assim como adstringência e corpo.

Garruti *et al.* (2008), estudando as alterações sensoriais em suco de caju após a pasteurização e concentração comercial da bebida, também reportaram um aumento de intensidade dos aromas doce e cozido e do gosto ácido, fato que os autores atribuíram ao processo de concentração. Por sua vez, o suco fresco (10,3°Brix), e aqueles concentrados a 11,8°Brix, 14,9°Brix apresentaram maior intensidade de aroma e sabor de caju; notadamente o suco fresco.

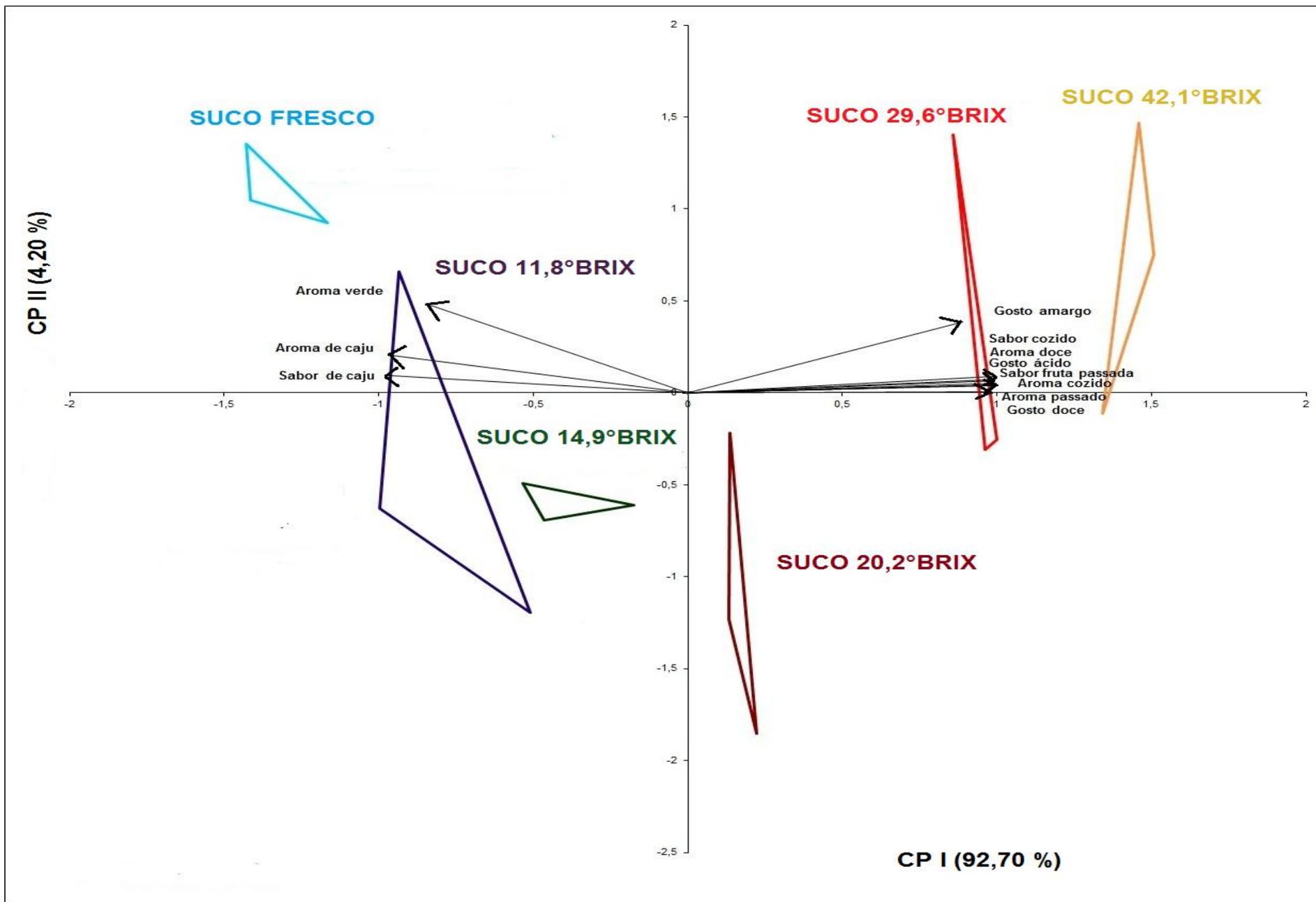


**Figura 18:** Representação gráfica do perfil sensorial do suco fresco e dos sucos concentrados de caju.

A Figura 19 apresenta a Análise de Componentes Principais (ACP) dos dados gerados pela análise descritiva quantitativa e permite uma melhor visualização das similaridades e diferenças entre as seis amostras de suco com relação aos seus perfis sensoriais em relação ao aroma e sabor.

Na ACP, as variações existentes entre as amostras são expressas em eixos ortogonais. Assim, a Componente Principal I (CP I) explica 92,7% da variação sensorial existente entre as amostras de suco de caju e as duas primeiras componentes (CP I e CP II) juntas explicam 96,9% das variações.

Nessa Figura os sucos encontram-se representados por triângulos, cujos vértices correspondem a cada uma das três repetições realizadas pela equipe sensorial para cada uma das amostras avaliadas. Os descritores sensoriais gerados para caracterizar o aroma e sabor dos sucos estão representados por vetores, cujas resultantes decompostas em cada componente principal explicam a segmentação das amostras. Quanto maior a resultante de um dado vetor (descritor) em uma dada componente principal maior é a importância desse descritor para segmentar ou discriminar as amostras naquela componente. Como, na CP I as resultantes de todos os vetores apresentaram aproximadamente o mesmo tamanho, todos os descritores de aroma e sabor foram importantes para explicar as variações entre o suco fresco e os sucos concentrados, são eles: aroma e sabor de caju, aroma e sabor de cozido, aroma e gosto doce, gosto ácido, aroma e sabor de fruta passada, gosto amargo e aroma verde. Adicionalmente, ressalta-se que a proximidade entre os vetores indica uma correlação positiva entre eles, assim descritores muito próximos, possivelmente, estão altamente correlacionados entre si.



**Figura 19:** Análise de Componentes Principais dos descritores de aroma e sabor gerados para as amostras de sucos fresco e concentrados de caju.

Cada vetor aponta na direção das amostras que apresentam maiores notas de intensidade do descritor. Assim as amostras situadas no lado esquerdo (parte negativa) da CP I, ou seja, o suco fresco (10,3°Brix) e os sucos menos concentrados (11,8°Brix e 14,9°Brix), diferenciaram-se dos sucos situados no lado direito (parte positiva) da CP I, que são os sucos concentrados até 20,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix, por apresentarem maior intensidade dos descritores sabor e aroma de caju e aroma verde. Quanto mais à esquerda da CP I estiver localizada a amostra, como é o caso do suco fresco, maior a intensidade desses descritores na amostra, comparativamente às amostras situadas à direita da CP I, notadamente do suco de caju mais concentrado (42,1°Brix). Esses resultados podem ser confirmados pela análise de variância apresentada na Tabela 3. Essa Tabela apresenta, para cada amostra, as médias de intensidade de todos os atributos julgados pela equipe sensorial e o resultado do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). Verifica-se que o suco fresco e aqueles menos concentrados (11,8°Brix e 14,9°Brix) apresentaram maior intensidade de aroma verde e de aroma e sabor de caju comparativamente a todos os demais sucos, sendo que o suco fresco e aquele concentrado a 11,8°Brix apresentaram diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) dos sucos mais concentrados (21,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix) com relação a esses descritores.

A ACP sugere também que os sucos situados à direita da CP I, notadamente os dois sucos mais concentrados (29,6°Brix e 42,1°Brix), possuem maior intensidade dos atributos que projetam determinantes maiores no lado positivo da CP I, quais sejam: aroma e sabor cozido, aroma e sabor passado,

aroma e gosto doce e gosto ácido. Esses resultados também podem ser confirmados na Tabela 3, que mostra que os sucos mais concentrados (20,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix) diferiram significativamente ( $p \leq 0,05$ ) do suco fresco e dos menos concentrados (11,8°Brix e 14,9°Brix) apresentando maior intensidade desses descritores.

**Tabela 3:** Valores médios de intensidade dos atributos sensoriais que caracterizaram as amostra de suco fresco e sucos concentrados ( $n_1= 8$  julgadores,  $n_2= 3$  repetições).

Atributos	Amostras <sup>1</sup>					
	Suco fresco	Suco 11,8°Brix	Suco 14,9°Brix	Suco 20,2°Brix	Suco 29,6°Brix	Suco 42,1°Brix
Cor amarela	1,26e	2,72d	3,20d	4,36c	6,39b	7,57a
Turbidez	2,71e	3,32de	3,62d	4,66c	6,18b	7,08a
Viscosidade aparente	1,38e	2,16de	2,37d	4,35c	6,10b	7,08a
Aroma verde	3,61a	2,57ab	1,95bc	1,56bc	1,37bc	1,17c
Aroma de caju	6,67a	5,14b	4,75b	3,62c	2,98cd	2,34d
Aroma doce	2,92e	3,46de	4,15cd	4,84c	6,00b	6,99a
Aroma passado	0,25e	1,27d	1,85d	3,75c	5,40b	6,24a
Aroma cozido	0,21e	1,15d	1,96d	3,48c	5,55b	6,48a
Gosto ácido/azedo	1,18c	1,89c	2,85b	3,31b	5,05a	5,90a
Gosto amargo	0,62b	0,53b	0,83b	0,78b	1,68a	2,10a
Gosto doce	2,66d	4,07c	4,33c	5,47b	6,88a	7,53a
Sabor de caju	6,29a	5,60ab	4,80bc	3,96cd	3,48de	2,63e
Sabor cozido	0,53e	1,52de	2,28d	3,53c	5,61b	6,98a
Sabor passado	0,50d	1,19d	2,16c	3,81b	5,49a	6,46a
Adstringência	3,97c	3,88c	4,21c	5,08b	6,07a	6,65a
Encorpado/viscoso	1,28e	2,38d	2,94d	4,63c	6,17b	7,35a

<sup>1</sup>Médias com letras em comum numa mesma linha não diferem significativamente ( $p \leq 0,05$ ) entre si, segundo o teste de Tukey.

No gráfico da ACP, amostras localizadas em regiões próximas entre si, representam sucos que possuem perfis sensoriais similares, enquanto que amostras que ocupam regiões distantes no gráfico representam sucos bastante distintos entre si com relação aos seus perfis sensoriais. Assim, por ocuparem regiões mais próximas no gráfico da ACP, os sucos com 20,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix (sucos mais concentrados) apresentam, de um modo geral, perfis sensoriais similares. Da mesma forma, o suco fresco e os sucos menos concentrados (11,8°Brix e 14,9°Brix) por situarem-se próximos entre si, de um modo geral, também apresentam perfis sensoriais mais similares e distintos dos sucos mais concentrados.

Adicionalmente, observa-se na Tabela 3 que a equipe sensorial não percebeu diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre o suco fresco e aquele concentrado a 11,8°Brix para a grande maioria dos atributos, não detectando também diferença significativa entre o suco a 29,6°Brix e 42,1°Brix em oito dos 16 atributos julgados. Assim, a despeito de grande parte dos compostos voláteis terem evaporado do suco já na primeira etapa de concentração, ou seja, quando a bebida foi concentrada até 11,8°Brix (Figuras de 10 a 16), a equipe sensorial detectou diferença de intensidade ( $p \leq 0,05$ ) apenas com relação ao aroma passado e ao aroma cozido, que foram maiores no suco com 11,8°Brix. Já na última etapa do processamento, quando o suco foi concentrado de 29,6°Brix para 42,1°Brix, ainda que a maioria dos compostos voláteis já houvesse evaporado do suco, a equipe sensorial percebeu diferença de intensidade ( $p \leq 0,05$ ) com relação ao aroma doce, passado e cozido e sabor cozido; estas notas sensoriais foram maiores no suco mais concentrado (42,1°Brix).

Destaca-se também na Figura 19, a alta proximidade entre as repetições de cada suco na CP I, que representa 92,7% da variabilidade entre as amostras, indicando uma boa reprodutibilidade da equipe sensorial em seus julgamentos, o que é muito desejável e comprova que a equipe estava bem treinada.

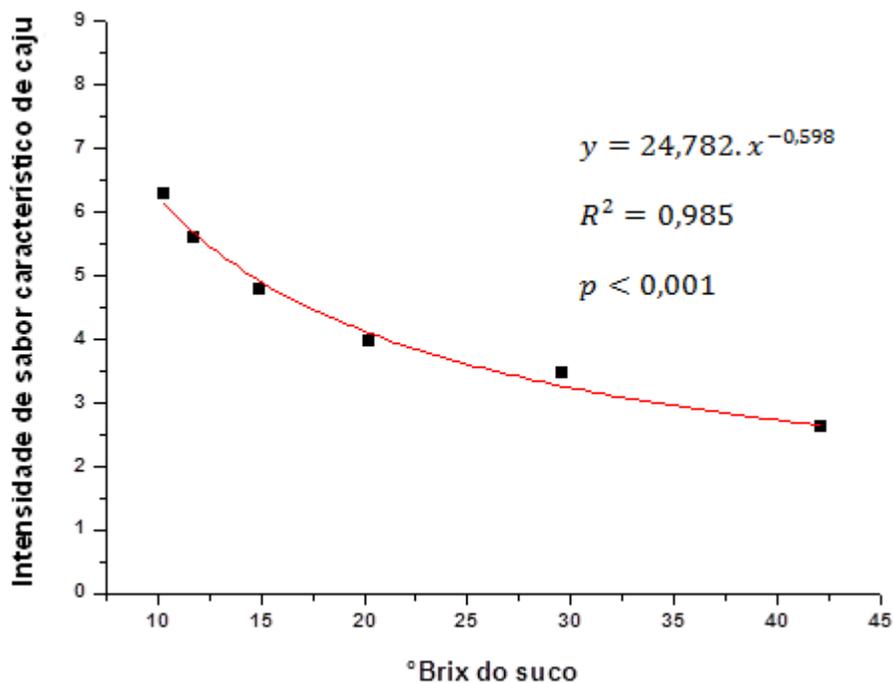
De um modo geral, os resultados apresentados gerados pela análise descritiva das amostras (Tabela 3, Figuras 18 e 19) indicaram que quando o suco de caju foi concentrado de 14,9° para 20,2°Brix ou mais, a bebida sofreu maiores alterações sensoriais, notadamente com relação às notas de aroma e sabor passado e cozido, as quais foram significativamente mais intensas ( $p \leq 0,05$ ) à medida que o suco foi ficando mais concentrado.

#### **5.4. Dinâmica da perda de sabor de caju e aumento de sabor cozido durante a concentração do suco de caju**

As Figuras 20 e 21 apresentam, respectivamente, a dinâmica da perda de intensidade de sabor de caju e do aumento de intensidade de sabor cozido durante a concentração do suco de caju. Os dados para ambos os descritores puderam ser significativamente ajustados ( $p < 0,001$ ) em um modelo estatístico de função de potência, que é de fato o modelo que melhor explica a relação entre estímulos químicos e a percepção sensorial (STEVENS, 1957; STEVENS, 1961; MOSKOWITZ, 1970; DA SILVA, LUNDHAL & McDANIEL, 1994).

Conforme pode ser visualizado na Figura 20, a intensidade média de sabor característico de caju nas amostras de suco fresco e sucos concentrados a 11,8°Brix e 14,9°Brix situaram-se entre os termos “moderado” (valor 4,5) e “forte”

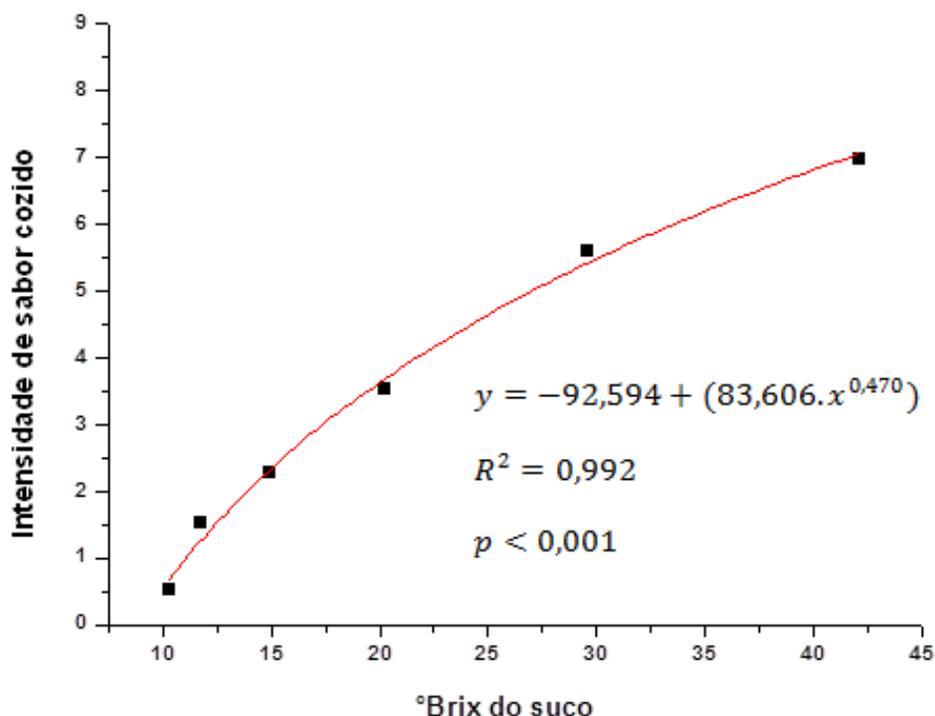
(valor 9,0) da escala, enquanto, os sucos mais concentrados (20,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix) apresentaram intensidades de sabor de caju que se situaram entre os termos “fraco” (valor 0,0) e “moderado” (valor 4,5) da escala. Os resultados ilustrados na Figura 20 sugerem a ocorrência de uma significativa perda dos voláteis odoríferos que conferem aroma e sabor característicos de caju ao suco da fruta quando a bebida é concentrada em valores iguais ou superiores a 20,2°Brix.



**Figura 20:** Intensidade\* de sabor de caju, em função do teor de sólidos solúveis (°Brix) presentes no suco ao longo de seu processo de concentração até 42,1 °Brix. \*0=pouco; 4,5=moderado; 9=muito.

Em contrapartida, a Figura 21 sugere que quando o suco de caju é concentrado a valores iguais ou superiores a 20,2°Brix são formados e/ou concentram-se na bebida, voláteis que contribuem com a nota de sabor cozido, a

qual torna-se cada vez mais intensa com o aumento do nível de concentração do suco.



**Figura 21:** Intensidade\* de sabor cozido, em função do teor de sólidos solúveis (°Brix) presentes em suco de caju ao longo de seu processo de concentração até 42,1°Brix. \*0=pouco; 4,5=moderado; 9=muito.

### 5.5 Perfil de voláteis odoríferos no suco de caju fresco e concentrado

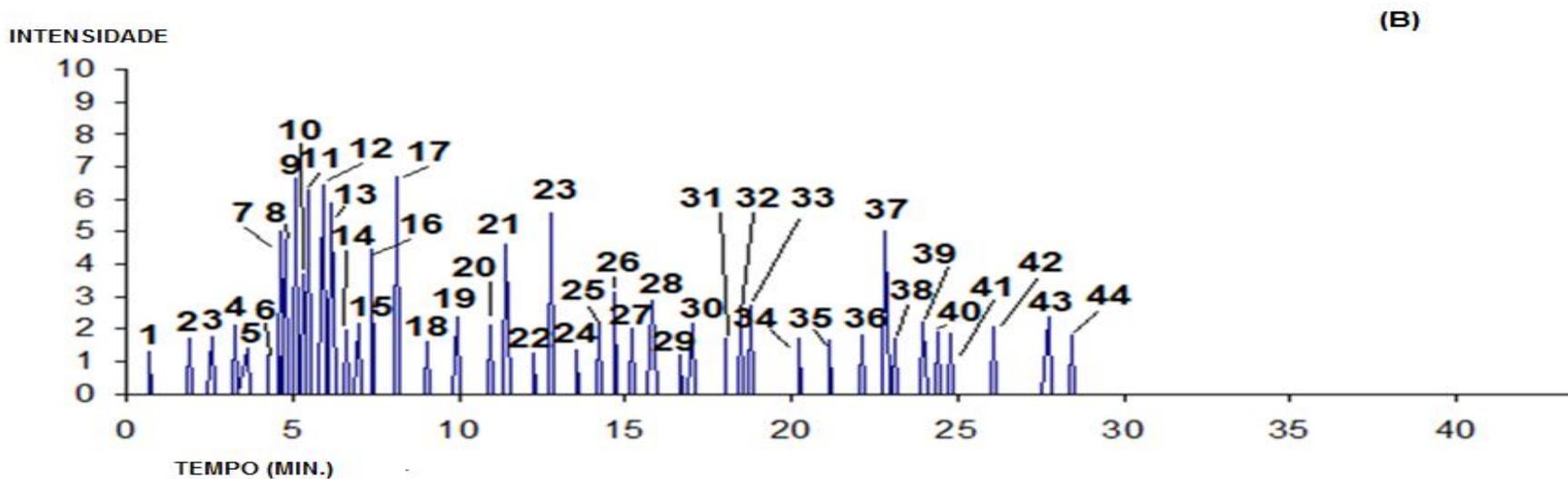
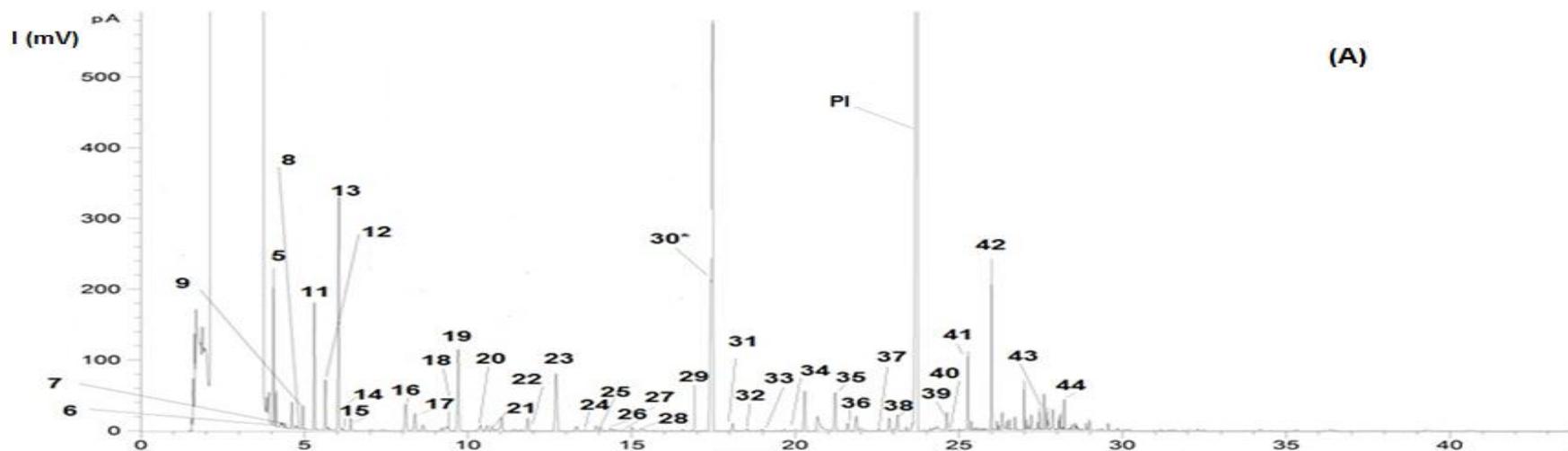
Os aromagramas dos sucos de caju fresco e concentrado a 42,1°Brix encontram-se apresentados nas Figuras 22 e 23, respectivamente. Nessas Figuras, os aromagramas estão acompanhados com seus respectivos cromatogramas obtidos em detector de ionização de chama (DIC). Conforme pode ser observado na Figura 22, no isolado do suco fresco de caju foram detectados

44 voláteis odoríferos, enquanto no isolado do suco concentrado a 42,1°Brix foram identificados 34 voláteis odoríferos (Figura 23). Nos aromagramas de cada isolado, voláteis que apresentaram intensidades iguais ou acima de 4,0 na escala de 10 cm, foram considerados de maior importância odorífera nas amostras.

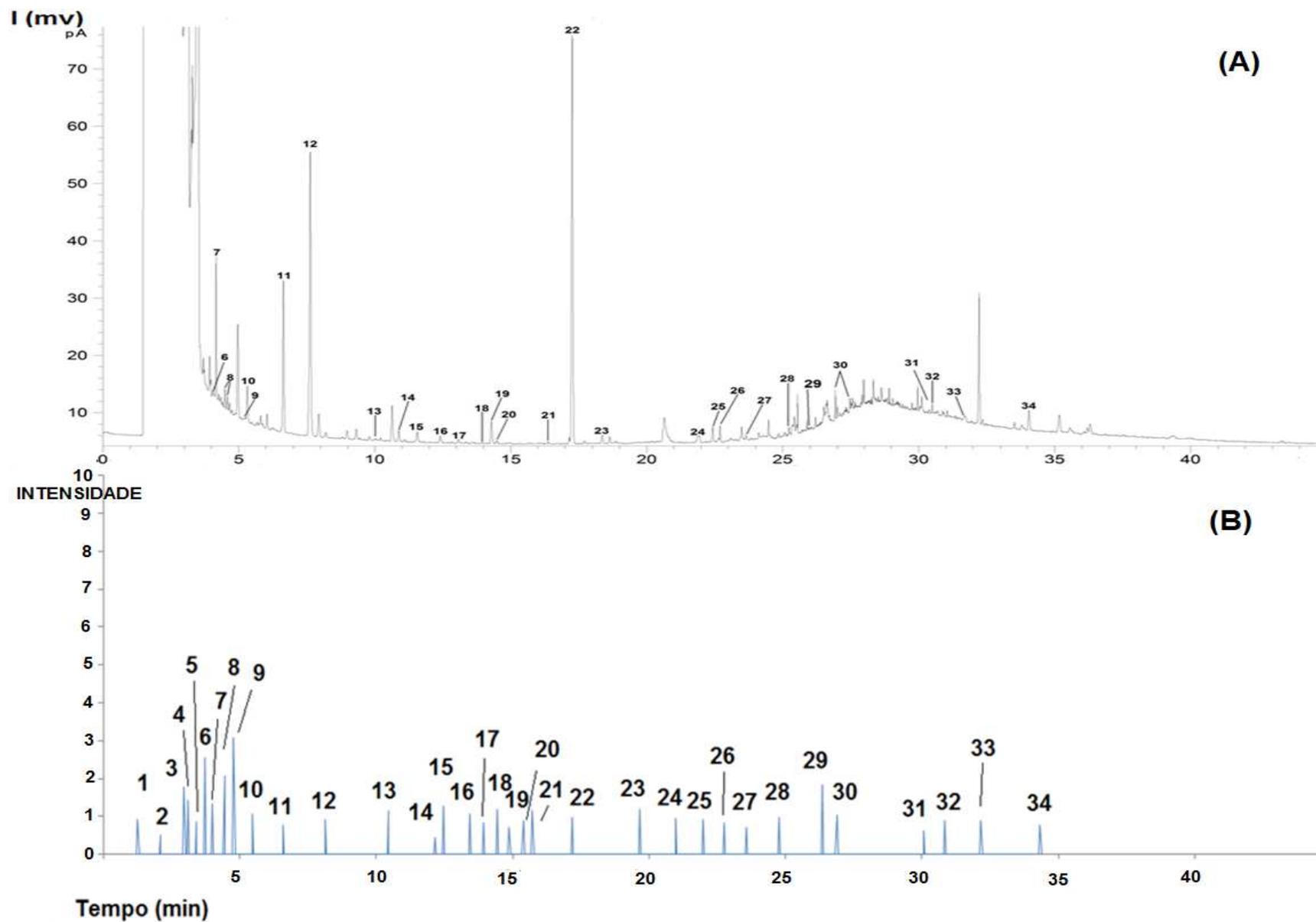
As Tabelas 4 e 5 apresentam a identificação dos voláteis odoríferos representados nos aromagramas do suco fresco (Figura 22) e do suco concentrado a 42,1°Brix (Figura 23), respectivamente. As Tabelas apresentam também, para cada volátil, seu índice de retenção linear (IRL), a intensidade de odor percebida nos efluentes cromatográficos, a porcentagem de área do pico odorífero em relação a área total do aromagrama e a qualidade do aroma conforme descrição da equipe sensorial que avaliou os efluentes cromatográficos.

Conforme pode ser visualizado na Tabela 4, dos 44 picos odoríferos detectados no efluente cromatográfico do suco fresco de caju, 19 eram ésteres. Destes, nove podem ser considerados voláteis de alto impacto odorífero para o aroma do suco fresco de caju, por apresentarem intensidade de aroma superior a 4,0 na escala de 10 cm. Destacaram-se em ordem decrescente de importância odorífera os compostos: acetato de isoamila (descrito como banana, tuti-fruti, floral, doce e cítrico), o isovalerato de metila (fruta, frutas vermelhas, cítrico, laranja, banana e caju), 2-metil butanoato de etila (fruta verde, caju, morango, refrescante), butanoato de etila (caju, fruta verde, doce, baunilha, cítrico e banana), isovalerato de etila (fruta, fruta fresca, fruta verde, cítrico e caju), hexanoato de etila (fruta, fruta verde, caju, cítrico, doce), butanoato de metila (fruta fresca, caju, morango e doce), 2-metil-butanoato de metila (fruta madura, morango, frutas vermelhas e caju), e a mistura dos ésteres 2-metilene-butanoato

de etila e hexanoato de metila (frutas maduras, frutas vermelhas, doce, fermentado e pungente). Juntos, os ésteres representaram 56% da área total do aromagrama, indicando que eles foram a classe química que apresentou maior impacto odorífero no aroma do suco fresco de caju. Uma vez que em sua maioria, esses ésteres foram descritos com notas positivas para a qualidade do suco de caju, tais como “caju”, “fruta/ fruta fresca/ fruta verde/ fruta madura”, “doce”, “frutas vermelhas/ morango”, “tuti-fruti/ banana”, “frutas cítricas/ laranja”, “refrescante”, “verde/ menta/ hortelã”, “floral” e “refrescante”, confirma-se que esses compostos são marcadores potenciais para avaliar a qualidade do suco de caju, notadamente os ésteres de maior impacto odorífero como o 2-metil butanoato de etila, que representou 7% da área total do aromagrama, o acetato de isoamila, o isovalerato de metila, o butanoato de etila e o 2-metil butanoato de metila, que corresponderam cada um a 5% da área total do aromagrama; o isovalerato de etila, o hexanoato de etila e o hexanoato de metila, que ocuparam cada um 4% da área total do aromagrama; e o butanoato de metila, que representou 3% da área total do aromagrama. A maior parte desses ésteres já havia sido identificada como voláteis que contribuem com notas frutais e doce para o aroma e sabor do suco fresco de caju (MACIEL *et al.*, 1986; GARRUTI *et al.*, 2003).



**Figura 22:** Cromatograma (A) e respectivo aromagrama (B) de isolado de suco fresco de caju. PI = padrão interno (linalol). \*Composto 4-hidroxi-4-metil-pentanona (pico 30), também corresponde à contaminação do solvente (acetona).



**Figura 23:** Cromatograma (A) e respectivo aromagrama (B) de isolado de suco concentrado a 42,1°Brix.  
 \*Composto 4-hidroxi-4-metil-pentanona (pico 22), também corresponde a contaminação do solvente (acetona).

**Tabela 4:** Voláteis odoríferos presentes no isolado do suco fresco de caju, respectivos índices de retenção linear (IRL), intensidade de odor<sup>1</sup>, % do pico de odor relativa à área total do aromagrama e qualidade de odor descrita pela equipe sensorial.

Compostos odoríferos Suco fresco	Nº picos <sup>1</sup>	IRL <sub>Osme</sub> <sup>2</sup>	Qualidade do aroma descrito/ frequência	I <sub>máxima</sub> <sup>3</sup>	% Área <sub>Osme</sub>
<b>Álcoois</b>					
3-metil-1-butanol	22	1224	doce(1)/fedido(1)/passado(1)	1,24	0,62
4-metil-3-penten-2-ol	25	1272	doce(2)/fruta cítrica(1)/refrescante(1)	2,14	1,46
					<b>2,08%</b>
<b>Aldeídos</b>					
hexanal	15	1098	verde(2)/refrescante(1)/doce(1)/baunilha(1)/grama(1)/floral(1)	2,19	2,06
2-metil-2-pentenal (co-eluição pentanoato de etila)	18	1152	fedido(1)/ardido(1)/doce(1)	1,59	1,24
octanal	27	1295	grama(1)/pungente(2)/ardido(1)	2,00	1,74
nonanal	32	1385	fruta fresca(2)/refrescante(2)/doce(1)/fruta(1)/laranja(1)	2,36	2,25
benzaldeído (co-eluição α-gurjuneno)	37	1520	grama(1)/ardido(1)/terra(1)/floral(1)/jasmim(1)/linalol(1)	5,02	4,27
					<b>11,56%</b>
<b>Cetonas</b>					
3-hidroxi-2-butanona	26	1283	manga(1)/doce(1)/frutal(1)/grama(1)/verde(1)	3,12	1,52
4-hidroxi-4-metil-2-pentanona	30	1346	floral(1)/hortelã(1)/menta(1)/doce(1)	2,16	1,88
4-hidroxi-2-butanona (co-eluição NI)	38	1533	fedido(1)/gás(1)/pungente(1)/floral(1)/doce(1)	1,71	1,16
					<b>4,56%</b>
<b>Ésteres</b>					
propanoato de etila acetato de propila (co-eluição 2,3-butanediona)	5	954	doce(1)/fruta verde(2)	1,39	0,85
butanoato de metila	6	986	fruta madura(1)/refrescante(1)	1,22	0,34
2-metil butanoato de metila	7	1004	morango(1)/caju(2)/doce(1)/fruta fresca(2)	5,03	2,64
isovalerato de metila (co-eluição β-pineno)	8	1012	fruta madura(1)/morango(1)/frutas vermelhas(1)/caju(1)	4,77	4,75
	9	1026	fruta(3)/cítrico(1)/laranja(1)/frutas vermelhas(1)/banana(1)/caju(1) /doce(1)/refrescante(1)	6,64	5,38
butanoato de etila	11	1043	caju(1)/fruta verde(2)/doce(2)/cítrico(1)/banana(1)	6,31	5,18
2-metil butanoato de etila	12	1061	fruta verde(3)/caju(1)/morango(1)/refrescante(1)	6,46	7,20
isovalerato de etila	13	1071	fruta verde(2)/caju(2)/fruta cítrica(2)/fruta fresca(2)	5,86	4,31
acetato de butila	14	1086	morango(1)/frutas vermelhas(1)	1,95	1,98
acetato de isoamila	17	1131	banana(2)/tuti fruti(1)/floral(1)/doce(1)/cítrico(1)	6,70	5,38
trans-2-butenoato de etila	19	1172	verde(1), refrescante(1)/hortelã(1)/menta(1)	2,37	3,28
3-metil pentanoate de etila	20	1192	floral(1)/doce(1)/refrescante(1)	2,12	1,76

<sup>1</sup>Os picos de aroma correspondem aos compostos numerados na Figura 22. <sup>2</sup>IRL= Índice de Retenção linear obtido para a coluna DB-Wax.

<sup>3</sup>Intensidade máxima de aroma onde 0 = nenhum a 10 = forte. NI: composto não identificado; ND: composto não detectado pelo DIC.

**Tabela 4: (Continuação)**

Compostos odoríferos Suco fresco	Nº picos <sup>1</sup>	IRL O <sub>sme</sub> <sup>2</sup>	Qualidade do aroma descrito/ frequência	I <sub>máxima</sub> <sup>3</sup>	% Área <sub>O<sub>sme</sub></sub>
2-metilene butanoato de metila + hexanoato de metila	21	1201	doce(2)/fruta madura (3)/frutas vermelhas(1)/fermentado(1)/pungente(1)	4,60	3,51
hexanoato de etila	23	1237	caju(2)/doce(1)/fruta verde(2)/cítrico(1)	5,56	3,65
<i>trans</i> -2-pentenoato de etila	24	1256	doce(4)	1,37	0,55
<i>cis</i> -3-hexenoato de etila + <i>trans</i> -3-hexenoato de etila	28	1311	fruta madura(2)/doce(4)/refrescante(1)	2,86	3,54
<i>trans</i> -2-hexenoato de etila	29	1336	doce(1)/refrescante(1)/chá mate(1)	1,19	0,77
octanoato de etila	34	1437	terra seca(2)	1,71	0,55
					<b>55,62%</b>
<b>Hidrocarbonetos</b>					
etilbenzeno	16	1111	fruta(2)/doce(1)/grama(2)/floral(1)	4,47	2,06
					<b>2,06%</b>
<b>Lactonas</b>					
5,5-dimetil-2(5H)-furanona	39	1570	doce(2)/fruta madura(1)/baunilha(1)	2,22	2,86
2,5-dihidro-3,5-dimetil-2-furanona (co-eluição β-terpineol)	41	1607	doce(2)/fruta madura(2)/refrescante(1)/chocolate(1)	1,84	1,44
					<b>4,30%</b>
<b>Terpenos</b>					
<i>trans</i> -óxido de linalol	35	1465	fruta cítrica(1)/doce(1)/baunilha(1)	1,65	0,55
α-cubebeno + α-copaeno	36	1494	doce(1)/refrescante(2)/floral(1)/gerânio(1)	1,82	1,75
4-terpineol	40	1588	verde(1)/floral cítrico(1)/maracujá(1)/doce(1)	1,91	1,87
α-terpineol	42	1703	grão torrado(1)/café(1)/verde(1)/refrescante(1)/floral(1)	2,09	1,47
<i>trans</i> -geraniol + <i>trans</i> -geranilacetona	43	1793	floral(2)/refrescante(2)/doce(1)/violeta(1)/gerânio(1)	2,38	3,42
2,6-dimetil-3,7-octadieno-2,6-diol	44	1980	fruta(1)/tutti frutti(1)/doce(1)/grão torrado(1)	1,81	1,62
					<b>10,68%</b>
<b>Outros</b>					
ND	1	<600	frutal(1)/limão(1)	1,32	0,13
sulfeto de dimetila	2	699	esquisito(1)/fruta(1)/pungente(1)	1,73	0,67
ND	3	861	fruta cítrica(2)/limão(1)	1,76	1,25
ND	4	931	baunilha(1)/refrescante(1)/doce(1)/fruta madura(1)	2,12	1,67
NI	10	1038	fruta(1)/verde(1)	3,67	2,79
NI	31	1374	verde(1)/grama(2)	1,69	0,28
2-butoxi-etanol	33	1393	verde(1)/doce(1)/floral(1)/refrescante(1)	2,74	2,48

<sup>1</sup>Os picos de aroma correspondem aos compostos numerados na Figura 22. <sup>2</sup>IRL= Índice de Retenção linear obtido para a coluna DB-Wax. <sup>3</sup>Intensidade máxima de aroma onde 0 = nenhum a 10 = forte. NI: composto não identificado; ND: composto não detectado pelo DIC.

**Tabela 5:** Voláteis odoríferos presentes no isolado do suco de caju concentrado a 42,1°Brix, respectivos índices de retenção linear (IRL), intensidade de odor<sup>1</sup>, % do pico de odor relativa à área total do aromagrama e qualidade de odor descrita pela equipe sensorial.

Compostos odoríferos Suco 42,1°Brix	N° pico <sup>1</sup>	IRL <sub>Osme</sub> <sup>2</sup>	Qualidade do aroma descrito/ frequência	I <sub>máxima</sub> <sup>3</sup>	% Área <sub>Osme</sub>
<b>Ácidos</b>					
ácido acético	24	1461	fruta (2), doce (1), vinagre (3)	0,94	1,94 <b>1,94%</b>
<b>Álcoois</b>					
álcool isobutílico	11	1087	grão (2), tostado (2), grama (1), seco (1), ardido (1), passado (1)	0,77	1,45
2,4-di-tert-butilfenol	33	2373	fedido (1), vômito (1), terra (1), passado (1), grão (1)	0,90	2,78 <b>4,23%</b>
<b>Aldeídos</b>					
pentanal (co-eluição 2,3-butanediona)	8	997	mofo (2), doce (2), fruta madura (2), alcoólico (1)	2,08	5,88
heptanal	13	1182	doce (3), fruta (1), fumaça (1), defumado (1), assado (1)	1,17	1,39
octanal	20	1299	doce (2), floral (4), fruta madura (1), grama (1), refrescante (1), verde (1)	0,90	3,25
nonanal	23	1419	fruta madura (4), doce (4), fedido (2)	1,20	2,63
decanal	25	1490	pungente (1), fedido (1), grão (1), ardido (1), doce (1)	0,92	3,05
benzaldeído	26	1518	fruta cítrica (2), floral cítrico (2), fruta ácida (1), doce (1)	0,85	1,38
3-etilbenzaldeído	29	1719	fruta madura (5), doce (2), caju maduro (1), cítrico (1), laranja (1)	1,84	3,73 <b>21,30%</b>
<b>Cetona</b>					
3-hidroxi-2-butanona	19	1288	doce (2), verde (1), ruim (1), mofo (1), pungente (1), terra (1), seco (1)	0,72	2,39
6-metil-5-hepten-2-ona	21	1308	pungente (2), fruta fermentada (1), açúcar queimado (1), ardido (1), fedido (1), passado (1)	1,17	2,38
4-hidroxi-4-metil-2-pentanona	22	1351	gás (1), floral cítrico (1), grama (1)	0,98	3,16 <b>7,93%</b>
<b>Ésteres</b>					
propanoato de etila	7	974	fruta verde (4), pungente (2), limão (1), cítrico (1)	0,92	1,35
acetato de isobutila	9	1013	fruta (8), caju (2), doce (2), morango (2), frutas vermelhas (1), suco de caju (1), tuti-fruti (1)	3,08	10,89
acetato de isoamila	12	1131	pungente (2), fruta (1), floral (1), doce (1)	0,92	1,35
hexanoato de etila	15	1230	fruta (3), caju (2)	1,28	2,50
acetato de 1-metil hexila	27	1554	fedido (2), cítrico (2), ácido (1)	0,72	1,71
hexadecanoato de isopropila	32	2268	cozido (2), doce (2), amadeirado (1)	0,91	1,41
salicilato de homomentila	34	2502	doce (3), fruta (2), baunilha (2)	0,79	3,33 <b>23,87%</b>

<sup>1</sup>Os picos de aroma correspondem aos compostos numerados na Figura 23. <sup>2</sup>IRL= Índice de Retenção linear obtido para a coluna DB-Wax. 0 = nenhum a 10 = forte. NI: composto não identificado; ND: composto não detectado pelo DIC.

**Tabela 5: (Continuação)**

Compostos odoríferos Suco 42,1°Brix	N° pico <sup>1</sup>	IRL <sub>O<sub>sme</sub></sub> <sup>2</sup>	Qualidade do aroma descrito/ frequência	I <sub>máxima</sub> <sup>3</sup>	% Área <sub>O<sub>sme</sub></sub>
<b>Hidrocarbonetos</b>					
tolueno (co-eluição butanoato de etila)	10	1044	chocolate (2), fruta madura (2), fruta verde (1), cítrico (1), limão (1), floral (1), doce (1)	1,07	2,77
m-etiltolueno	14	1221	terra (2), doce (1), fruta (1)	0,45	0,86
estireno	16	1254	doce (1), floral (1), verde (1), refrescante (1)	1,07	3,49
p-etiltolueno	17	1266	pungente (1), gás (1), floral (1), grama (1), sauna (1), eucalipto (1), limão (1), fruta (1)	0,82	1,78
psi-cumeno	18	1278	fedido (2), mofo (2), ardido (1)	1,19	3,54
					<b>12,43%</b>
<b>Lactonas</b>					
5,5-dimetil-2(5H)-furanona total	28	1608,4	doce (2), fruta (2), terra (1), seco (1)	0,99	3,19
					<b>3,19%</b>
<b>Terpenos</b>					
δ-cadineno + trans-geranilacetona	30	1748,0	verde (2), caju (1), fruta fresca (1), pungente (1), eucalipto (1), podre (1), enxofre(1)	1,04	4,11
					<b>4,11%</b>
<b>Outros</b>					
2,5-dimetil furano	6	958	fruta madura (6), solvente (1), ruim (1), vômito (1), meio verde (1), erva (1), doce (1)	2,55	5,45
ND	1	<600	frutal (3), doce (2), verde (2), cítrico (1), refrescante (1),	0,93	3,26
ND	2	775	verde (4)	0,50	0,76
ND	3	908	doce (4), fruta (3), caju (1), refrescante (1), floral (1)	1,78	5,96
ND	4	920	doce (2), fruta (2), refrescante	1,44	3,33
ND	5	939	pungente (1), ardido (1), fedido (1), mofo (1)	0,87	1,22
NI	31	2192	doce (2), grão (2), tostado (1), terra (1)	0,62	1,00

<sup>1</sup>Os picos de aroma correspondem aos compostos numerados na Figura 123. <sup>2</sup>IRL= Índice de Retenção linear obtido para a coluna DB-Wax. 0 = nenhum a 10 = forte. NI: composto não identificado; ND: composto não detectado pelo DIC.

A Tabela 4 mostra também que os aldeídos e terpenos foram, após os ésteres, as duas classes químicas mais importantes para o aroma do suco fresco de caju, correspondendo a respectivamente 12% e 11% da área total do aromagrama. Foram detectados cinco aldeídos de impacto odorífero no efluente cromatográfico do isolado do suco fresco de caju fresco: hexanal, descrito como verde, refrescante, grama, floral, doce e baunilha, 2-metil-2-pentenal (fedido, ardido e doce), octanal (grama, pungente e ardido), nonanal (fruta, fruta fresca, laranja, doce e refrescante) e o benzaldeído (grama, ardido, terra, floral, jasmim e linalol). Dentre os aldeídos com poder odorífero, o benzaldeído destacou-se dos demais por apresentar intensidade de aroma superior a 4,0 na escala de 10 cm, sendo portanto considerado um dos voláteis de maior importância odorífera para o aroma do suco fresco. Todos esses aldeídos foram também identificados como voláteis de impacto odorífero no efluente cromatográfico do suco fresco de caju na pesquisa anteriormente realizada por Garruti *et al.* (2003).

Com relação aos terpenos, dentre os 30 compostos dessa classe química identificados no isolado do suco fresco (Tabela 1), apenas 8 apresentaram impacto odorífero no efluente cromatográfico (Tabela 4), sendo que 4 deles foram percebidos misturados:  $\alpha$ -cubebeno +  $\alpha$ -copaeno, e *trans*-geraniol + *trans*-geranilacetona. Os terpenos apresentaram intensidade de aroma variando entre 1,65 e 2,38; e corresponderam, em ordem decrescente de importância odorífera, aos compostos:  $\alpha$ -terpineol (descrito como floral, verde, refrescante, grão torrado e café), 4-terpineol (floral cítrico, maracujá, doce, verde), à mistura do  $\alpha$ -cubebeno e  $\alpha$ -copaeno (floral, gerânio, doce e refrescante), o 2,6-dimetil-3,7-octadieno-2,6-diol

(fruta, tutti frutti, doce e grão torrado) e o *trans* óxido de linalol (fruta cítrica, doce e baunilha). Desta forma, os terpenos contribuíram para a qualidade do suco fresco de caju com notas em geral positivas que lembram “fruta”, “floral”, “verde”, “doce” e “refrescante”. Além destes seis picos de terpenos odoríferos, possivelmente também apresentaram poder odorífero o  $\beta$ -pineno, que co-eluiu com o éster isovalerato de metila, o  $\alpha$ -gurjuneno, que co-eluiu com o aldeído benzaldeído, e o  $\beta$ -terpineol, que co-elui com a lactona 2,5-dihidro-3,5-dimetil-2-furanona.

Assim como no presente estudo, na pesquisa desenvolvida por MacLeod e Troconis (1982), os terpenos também foram considerados voláteis de grande importância para o aroma do suco fresco de caju, correspondendo à classe química majoritária de voláteis de impacto odorífero dessa fruta.

A classe química das cetonas também apresentou impacto odorífero no efluente cromatográfico do suco fresco (Tabela 4). Foram detectadas no efluente cromatográfico do isolado da amostra três cetonas, que juntas representaram 5% da área total do aromagrama, correspondendo à quarta classe de maior importância odorífera para o suco fresco de caju. Destas, as mais importantes para o aroma do suco fresco foram a 3-hidroxi-2-butanona, cujo aroma foi descrito como “manga”, “doce”, “fruta”, “grama” e “verde”, e a 4-hidroxi-4-metil-2-butanona, descrita como “floral”, “hortelã”, “menta” e “doce”. Entretanto, a cetona 4-hidroxi-4-metil-2-butanona, corresponde a uma contaminação da acetona, solvente utilizado na presente pesquisa para a eluição dos voláteis capturados das amostras pela metodologia de *headspace* dinâmico, e, portanto, não foi quantificada nos sucos.

Além dos ésteres, aldeídos, terpenos e cetonas, a classe química das lactonas ( $n = 2$  voláteis com poder odorífero) também foi importante para o aroma do suco fresco de caju, correspondendo a 4% da área total do aromagrama. A classe dos álcoois ( $n = 2$  voláteis com poder odorífero) foi de menor importância odorífera para o suco fresco, correspondendo a 2% da área total do aromagrama da amostra. A classe dos hidrocarbonetos apresentou apenas um composto com importância odorífera o etilbenzeno. Porém esse volátil apresentou intensidade de aroma superior a 4,0 e ocupou sozinho 2% da área total do aromagrama, podendo ser considerado um dos voláteis de maior importância odorífera para o suco fresco de caju, descrito como “fruta”, “grama”, “doce” e “floral”.

No efluente cromatográfico do suco concentrado a 42,1°Brix foram detectados 34 voláteis odoríferos (Tabela 5), mas nenhum deles apresentou intensidade igual ou superior a 4,0 na escala de 10 cm, sugerindo que o impacto odorífero desses compostos foi inferior ao da maioria dos voláteis odoríferos presentes no suco fresco de caju.

Dos 34 picos odoríferos percebidos no suco mais concentrado sete eram de ésteres, que juntos ocuparam 24% da área total do aromagrama, correspondendo a classe química de maior impacto para o aroma desse suco. Dentre os ésteres com poder odorífero na amostra de suco concentrado, destacou-se o acetato de isobutila, com nota de intensidade de 3,08, correspondendo ao volátil de maior intensidade odorífera no efluente cromatográfico dessa amostra. Esse composto também ocupou uma significativa porcentagem da área total do aromagrama (10,89%), tendo sido descrito com notas positivas para a qualidade do aroma desse suco, tais como: “caju/ suco de caju”, “fruta”, frutas vermelhas/ morango”,

“tuti fruti” e “doce”. Esse éster também foi identificado no suco fresco de caju, porém não apresentou impacto odorífero no efluente cromatográfico, possivelmente por estar presente em menor concentração (Tabela 1). Esse volátil não foi perdido durante a concentração do suco, mantendo-se aparentemente estável ao processamento térmico, o que fez com que sua concentração no suco aumentasse ao longo do processo de concentração devido à evaporação da água presente na bebida.

Ainda que os ésteres tenham ocupado 24% da área total do aromagrama do suco concentrado a 42,1°Brix, apenas três dos nove ésteres, considerados marcadores potenciais para avaliar a qualidade do suco de caju, apresentaram impacto odorífero no efluente cromatográfico do isolado do suco concentrado: butanoato de etila, acetato de isoamila e hexanoato de etila. No entanto, as intensidades de aroma desses ésteres no efluente cromatográfico foram drasticamente reduzidas em comparação ao suco fresco, conforme pode ser visualizado na Tabela 5, atingindo valores abaixo de 1,5 na escala de 10 cm. Essas alterações justificam as diferenças entre os perfis sensoriais do suco fresco e do suco concentrado a 42,1°Brix mostrados na Figura 19 e na Tabela 3.

Além dos ésteres butanoato de etila, hexanoato de etila, acetato de isoamila e acetato de isobutila, citados no parágrafo acima, apresentaram poder odorífero no efluente do isolado do suco concentrado a 42,1°Brix, o propanoato de etila, e outros três ésteres que não haviam sido detectados no suco fresco; quais sejam: acetato de 1-hexila (descrito como verde, grama, ácido, cítrico e fedido), hexadecanoato de isopropila (descrito como cozido, doce, amadeirado e refrescante) e salicilato de homomentila (descrito como doce, fruta e baunilha).

Como verificado para o suco fresco, os aldeídos foram a segunda classe mais importante para o aroma do suco mais concentrado, ocupando 21% da área total do aromagrama da amostra, correspondente a sete picos com impacto odorífero, cujas intensidades de aroma variaram entre 0,85 e 2,08 na escala de 10 cm. Em ordem decrescente de importância foram os seguintes aldeídos que apresentaram impacto odorífero: pentanal (descrito como mofo, doce, fruta madura e alcóolico), 3-etilbenzaldeído (fruta madura, caju maduro, doce, cítrico e laranja), nonanal (fruta madura, doce e fedido), heptanal (doce, fruta, fumaça, defumado e assado), decanal (pungente, fedido, ardido, grão e doce), octanal (doce, floral, fruta madura, grama, refrescante e verde) e benzaldeído (fruta cítrica, fruta ácida, floral cítrico e doce). Dos aldeídos de impacto odorífero para o aroma do suco fresco, apenas o 2-metil-2-pentanal foi perdido ao longo da concentração do suco de caju, todos os demais permaneceram no suco, enquanto o pentanal, o decanal, e o 3-etilbenzaldeído formaram-se ou foram se concentrando ao longo do processamento térmico da bebida, uma vez que nenhum dos três foi identificado no suco fresco.

No estudo de Valim, Rouseff e Lin (2003), que avaliou a composição de voláteis odoríferos de suco de caju processado, os aldeídos corresponderam a maior proporção de compostos com poder odorífero identificados no efluente cromatográfico. Segundo os autores, os aldeídos com poder odorífero ( $n = 12$  compostos identificados) eram em sua maioria aldeídos mono e diinsaturados, contendo de nove a onze carbonos em sua estrutura, que com exceção do benzaldeído, formaram-se a partir da auto oxidação de ácidos graxos, e foram descritos com notas de “verde”, “metálico”, “cogumelo” e “gorduroso”. De acordo

com REINECCIUS (2006), o surgimento do descritor de aroma “metálico” proveniente de aldeídos formados a partir de auto oxidação de ácidos graxos, indica a ocorrência de severa auto-oxidação lipídica no alimento, o que possivelmente não ocorreu no suco processado no presente estudo. Isso explica o fato da grande maioria dos aldeídos encontrados no suco processado de caju por Valim, Rouseff e Lin (2003) não terem sido identificados no suco concentrado no presente estudo.

Além dos ésteres e aldeídos, os hidrocarbonetos foram a terceira classe química de maior importância para o aroma do suco concentrado de caju (42,1°Brix), somando 12% da área total do aromagrama. Cinco hidrocarbonetos aromáticos apresentaram impacto odorífero, com intensidades que variaram entre 0,45 a 1,19 na escala de 10 cm. Foram eles em ordem decrescente de importância: *psi*-cumeno (descrito como fedido, mofo e ardido), tolueno, que co-eluiu com o butanoato de etila (chocolate, fruta madura, fruta verde, cítrico, limão, floral e doce), estireno (doce, floral, verde e refrescante), *p*-etiltolueno (pungente, gás, eucalipto, limão, fruta, grama, sauna e floral) e o *m*-etiltolueno (terra, doce e fruta). Desses compostos, somente o estireno foi encontrado no suco fresco, os demais possivelmente formaram-se ao longo da concentração da bebida.

De forma similar ao ocorrido com o suco fresco, as cetonas foram a quarta classe química de maior importância para o aroma do suco concentrado, correspondendo a 8% da área total do aromagrama da amostra. No suco concentrado foram identificados quatro cetonas de impacto odorífero, 2,3-butanedioana, que co-eluiu com o pentanal; 6-metil-5-hepten-2-ona; 4-hidroxi-4-

metil-2-pentanona; e 3-hidroxi-2-butanona. Todas essas cetonas já estavam presentes no suco fresco (Tabela 1), ainda que a 6-metil-5-hepten-2-ona não tenha apresentado intensidade odorífera no efluente desse suco. Das cetonas que apresentaram impacto odorífero no suco fresco, a 4-hidroxi-2-butanona foi a única que não apresentou impacto odorífero no efluente cromatográfico do isolado do suco concentrado, possivelmente pelo fato de sua concentração ter se reduzido de  $3,31\mu\text{g.L}^{-1}$  a níveis de traços ( $\leq 0,01\mu\text{g.L}^{-1}$ ) ao longo da concentração da bebida até  $42,1^\circ\text{Brix}$ .

Os álcoois corresponderam à quinta classe química mais importante para o aroma do suco concentrado de caju, ocupando 4% da área total do aromagrama. Dois álcoois apresentaram impacto odorífero: álcool isobutilíco (descrito como grão, tostado, grama, seco, ardido, passado) e 2,4-di-tert-butilfenol (fedido, vômito, terra, passado e grão); ambos não foram identificados no suco fresco, tendo possivelmente sido formados ao longo da concentração da bebida (Tabela 1). Em contrapartida, os álcoois 3-metil-1-butanol e 4-metil-3-penten-2-ol, de impacto para o aroma do suco fresco, foram perdidos ao longo da concentração da bebida, conforme mostra a Tabela 1.

Por sua vez, a classe dos terpenos, que mostrou-se muito importante para o aroma do suco fresco (Tabela 4), no suco concentrado a  $42,1^\circ\text{Brix}$  correspondeu a apenas um pico do aromagrama da amostra, ocupando somente 4% da área total. Esse pico correspondeu à mistura dos voláteis  $\delta$ -cadineno e *trans*-geranilacetona, descrita com notas positivas como “verde”, “caju”, “fruta fresca”, “eucalipto”, e também com notas negativas para a qualidade sensorial da bebida, tais como

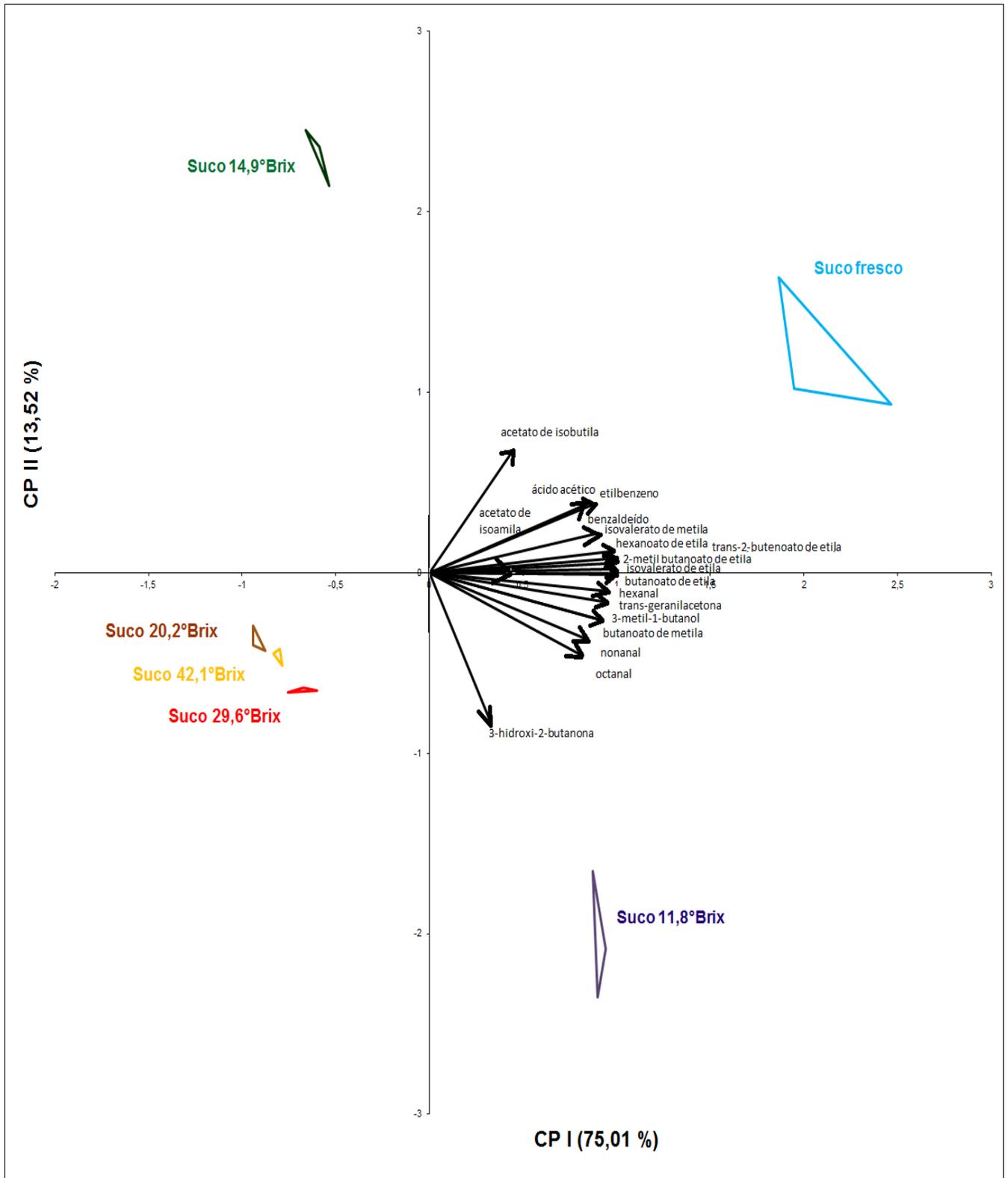
“pungente”, “podre” e “enxofre”. Da mesma forma, na pesquisa realizada por Valim, Rouseff e Lin (2003), que analisou a composição de voláteis de suco de caju pasteurizado e de néctar reconstituído de suco concentrado, somente dois terpenos apresentaram impacto odorífero no efluente cromatográfico dessas amostras, o eugenol e a  $\beta$ -damascenona. Já Garruti *et al.* (2008) não identificaram nenhum terpeno de impacto odorífero em amostras de suco pasteurizado e suco concentrado de caju.

Além dos compostos anteriormente mencionados, foram também importantes para o aroma do suco de caju concentrado: a lactona 5,5-dimetil 2(5H)-furanona, que também apresentou poder odorífero no efluente cromatográfico do suco fresco; um composto derivado do furano, o 2,5-dimetilfurano e o ácido acético. Esses compostos corresponderam, respectivamente, a 3,19%, 5,45% e 1,94% da área total do aromagrama do suco de caju concentrado. O 2,5-dimetilfurano foi o volátil que apresentou a segunda maior intensidade odorífera no efluente cromatográfico do isolado do suco concentrado; sua intensidade foi igual a 2,55 na escala de 10 cm, tendo sido descrito como “fruta madura”, “doce”, “solvente”, “ruim”, “vômito”, “meio verde” e “erva”. Este volátil, no entanto, não foi formado ao longo da concentração da bebida, tendo sido identificado também no suco fresco e em todas as demais amostras de suco concentrado (Tabela 1), mas somente no efluente cromatográfico do suco concentrado a 42,1°Brix é que ele foi sensorialmente percebido. Da mesma forma, de acordo com a Tabela 1, a presença do ácido acético também foi identificada no suco fresco e em todas as amostras de suco concentrado.

De um modo geral, os resultados do presente estudo demonstraram que os efluentes cromatográficos do isolado do suco de caju fresco e do suco concentrado a 42,1°Brix apresentaram perfis de voláteis odoríferos bastantes distintos. No isolado do suco de caju fresco os ésteres mostraram-se os principais responsáveis pela qualidade do aroma da bebida, seguidos pelos terpenos e aldeídos, ainda que estas duas últimas classes ocupassem respectivamente 11 e 12% da área total do aromagrama, enquanto os ésteres corresponderam a mais de 55% da área total. Já no suco concentrado a 42,1°Brix, ainda que os ésteres tenham também sido a classe química mais importante para o aroma da bebida, os aldeídos foram quase tão importantes quanto os ésteres, ocupando 21% da área total do aromagrama da amostra, enquanto os ésteres corresponderam a 24%. Por sua vez os terpenos, que corresponderam a 11% da área total do aromagrama do suco fresco, representaram apenas 4% da área total do aromagrama do suco concentrado. Finalmente, no suco concentrado, os hidrocarbonetos apresentaram-se também como uma classe de grande importância para o aroma da bebida, correspondendo a 12% da área total do aromagrama da amostra, enquanto no suco fresco eles ocuparam somente 2% da área total do aromagrama, tendo, portanto, baixo impacto odorífero na amostra.

A Figura 24 apresenta os resultados da Análise de Componentes Principais realizada com a concentração de 18 voláteis odoríferos, presentes no suco fresco e nos sucos concentrados. Inicialmente, foram escolhidos os compostos de maior impacto odorífero para o aroma do suco fresco, cuja intensidade foi superior a 5,0 na escala de 10 cm; foram eles: acetato de isoamila, isovalerato de metila, 2-metil butanoato de etila, butanoato de etila, isovalerato de etila, hexanoato de etila,

butanoato de metila, benzaldeído. Incluiu-se também na análise, a concentração do composto de maior impacto odorífero para o aroma do suco concentrado, o acetato de isobutila. Entretanto, uma vez que, com exceção do benzaldeído, todos esses compostos são ésteres, foram também incluídos na ACP o ácido acético, por ser o único ácido que apresentou impacto odorífero no efluente cromatográfico das amostras, e os aldeídos, cetonas e hidrocarbonetos de maior impacto odorífero no efluente cromatográfico do suco fresco, quais sejam: hexanal, octanal, nonanal 2-hidroxi-3-butanona e etilbenzeno. Também foram incluídos na ACP o terpeno *trans*-geranilacetona, que juntamente com o *trans*-geraniol apresentou a maior intensidade odorífera no aromagrama do suco fresco, e foi o único dos 30 terpenos identificados no suco fresco que não foi perdido ao longo da concentração da bebida, e o álcool 3-metil-1-butanol, que apesar de não ter sido o álcool com maior intensidade odorífera no aromagrama do suco fresco, foi o único composto dessa classe com impacto odorífero que não foi perdido ao longo da concentração do suco, somente desaparecendo na última etapa da sua concentração. Além desses voláteis, o éster *trans*-2-butenato de etila também foi incluído na ACP, porque apesar de não ter apresentado intensidade de aroma superior a 5,0 no aromagrama do suco fresco, foi o segundo volátil majoritário nessa amostra (Tabela 1), apresentando concentração inferior apenas ao isovalerato de etila.



**Figura 24.** Análise de Componentes Principais da concentração dos voláteis de importância odorífera nos sucos de caju fresco e concentrados a 11, 8°Brix, 14,9°Brix, 20,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix.

Conforme pode ser visualizado nesta ACP (Figura 24), as duas primeiras componentes explicaram juntas 88,53% da variação entre as amostras. Na Figura 24, os voláteis mais importantes para discriminar os sucos, na CP I foram os ésteres isovalerato de metila, *trans*-2-butenato de etila, 2-metil butanoato de etila, isovalerato de etila, butanoato de etila e hexanoato de etila, uma vez que apresentaram as maiores determinantes decompostas neste eixo. Adicionalmente, o éster acetato de isobutila, com expressiva decomposição na parte positiva da CP II, e a cetona 3-hidroxi-2-butanona, com expressiva decomposição na parte negativa da componente, foram os voláteis mais importantes para discriminar os sucos entre si na CP II.

Na Figura 24, as amostras de suco encontram-se representadas por triângulos, cujos vértices correspondem às três repetições realizadas para a quantificação dos voláteis no suco fresco e nos cinco sucos concentrados. Por localizarem-se na porção direita da CP I, o suco fresco e o suco concentrado até 11,8°Brix destacaram-se das demais amostras por apresentarem maiores concentrações de ácido acético, etilbenzeno, benzaldeído, acetato de isoamila, isovalerato de metila, *trans*-2-butenato de etila, 2-metil butanoato de etila, hexanoato de etila, isovalerato de etila, butanoato de etila, hexanal, *trans*-geranilacetona, 3-metil-1-butanol, butanoato de etila, nonanal e octanal. Quanto mais à direita da CP I estiver localizada a amostra, como é o caso do suco fresco, maior a concentração desses voláteis na amostra. Entretanto, por conter maior concentração da cetona 3-hidroxi-2-butanona, cuja resultante decompõe-se principalmente na CP II, o suco concentrado a 11,8°Brix encontra-se separado do suco fresco, situando-se na parte negativa dessa componente, enquanto o suco

fresco localiza-se na parte positiva da mesma. Todos estes resultados podem ser confirmados na Tabela 1.

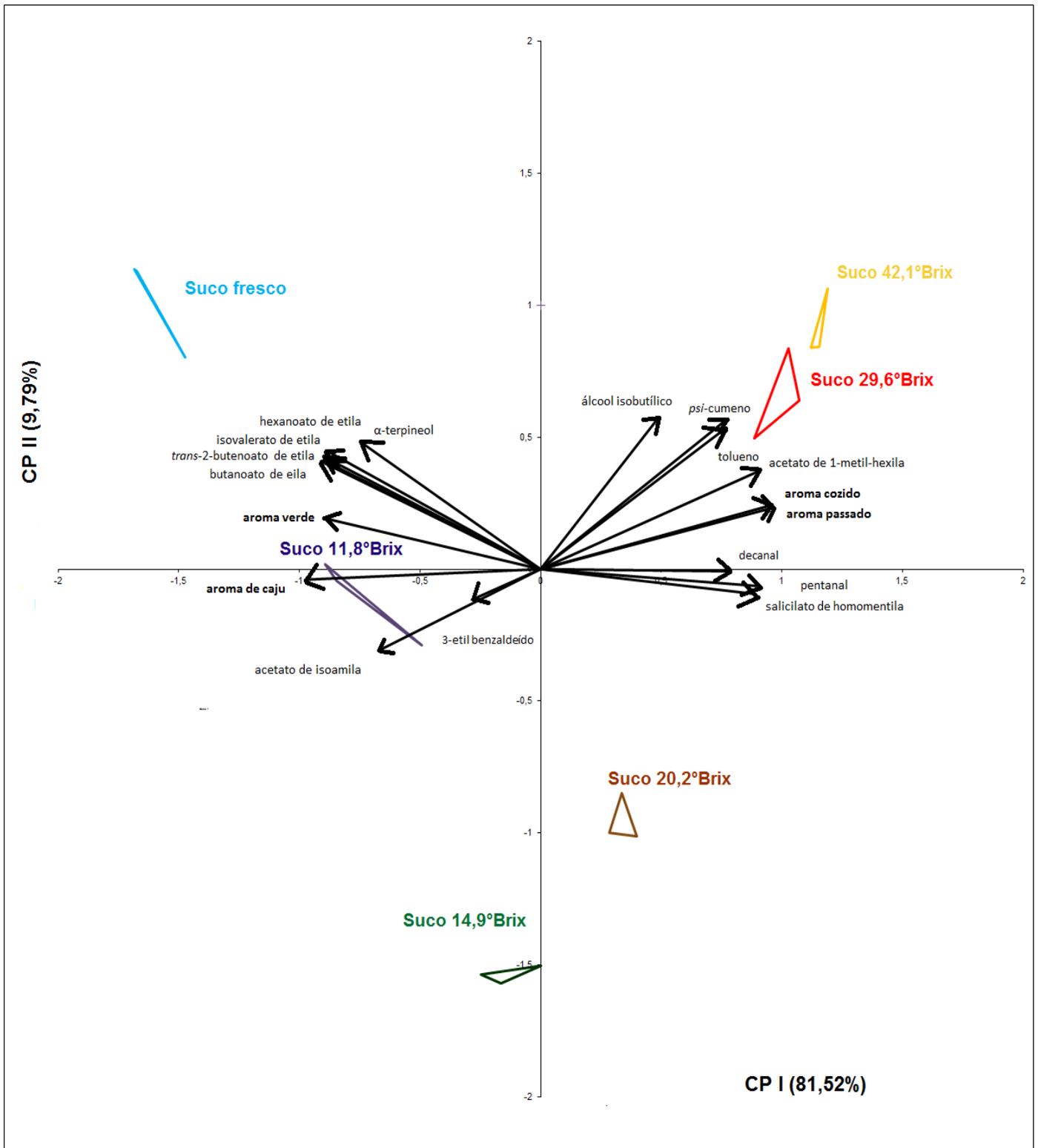
Já os sucos de caju mais concentrados (20,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix) encontram-se próximos entre si e situados no lado esquerdo da CP I, que corresponde à porção negativa dessa componente, que sozinha explica 75,01% da variabilidade entre as amostras (Figura 24). Isso indica que os perfis de voláteis odoríferos desses sucos são similares entre si e bastante distintos aos dos sucos fresco e menos concentrado (11,8°Brix), possuindo menores concentrações de todos os voláteis expressos na Figura 24, à exceção do éster acetato de isobutila e da cetona 3-hidroxi-2-butanona, que se decompõem principalmente na CP II. Estes resultados também podem ser confirmados na Tabela 1.

Quando a CP I e a CP II da ACP dos compostos voláteis odoríferos (Figura 24) foram correlacionados com as CP I e CP II da ACP gerada com os dados da análise sensorial descritiva (Figura 19), verificou-se uma correlação negativa entre as CP I das duas ACPs ( $r = -0,8000$ ,  $p < 0,0001$ ), demonstrando que quanto maior a concentração dos ésteres isovalerato de metila, hexanoato de etila, *trans*-2-butenoato de etila, 2-metil-butanoato de etila e isovalerato de etila e butanoato de etila, maior a intensidade dos atributos sensoriais com maior peso na parte negativa da CP I da ACP da Figura 19, notadamente aroma e sabor característicos de caju e aroma verde.

Para associar os descritores sensoriais dos sucos de caju com os voláteis de importância odorífera que foram perdidos e formados ao longo da concentração do suco até 42,1°Brix, uma terceira Análise de Componentes Principais foi gerada (Figura 25). Na elaboração desta ACP, foram selecionadas as quatro notas

aromáticas que sofreram as maiores alterações durante a concentração do suco (aromas de verde, caju, fruta passada e cozido) e 14 voláteis que produziram impacto odorífero nos efluentes cromatográficos do suco fresco e/ou do suco concentrado a 42,1°Brix e que em geral sofreram variações significativas em suas concentrações durante o processamento da bebida. Os voláteis selecionados foram:  $\alpha$ -terpineol, hexanoato de etila, *trans*-2-butenato de etila, isovalerato de etila e butanoato de etila, acetato de isoamila, 3-etil-benzaldeído, acetato de 1-metil-hexila, pentanal, decanal, salicilato de homomentila, tolueno, *psi*-cumeno e álcool isobutílico.

Conforme pode ser verificado na Figura 25, as duas primeiras componentes desta ACP explicam 91,31% da variação entre as amostras. Na Figura, o suco concentrado a 11,8°Brix é aquele que ocupa posição mais próxima ao suco fresco, indicando ser a amostra com perfil de aroma e de voláteis mais similares à bebida fresca. Observa-se ainda que essas duas amostras destacaram-se das demais por apresentarem maior intensidade dos aromas verde e de caju, e maiores concentrações dos voláteis isovalerato de etila, hexanoato de etila, butanoato de etila e *trans*-2-butenato de etila, comparativamente às demais amostras. Em termos gerais esses resultados podem ser confirmados na Tabela 1 e na Tabela 3.



**Figura 25.** Análise de Componentes Principais de atributos sensoriais e da concentração de voláteis odoríferos perdidos e formados durante a concentração de suco fresco de caju a 11,8°Brix, 14,9°Brix, 20,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix.

A Figura 25 mostra também que os sucos mais concentrados (29,6°Brix e 42,1°Brix), localizados na parte positiva da CP I, apresentaram perfis de aroma e de voláteis odoríferos similares entre si, diferenciando-se dos demais sucos por apresentarem maiores intensidades de aroma passado e cozido, e maiores concentrações dos voláteis álcool isobutílico, *psi*-cumeno, tolueno, acetato de 1-metil-hexila, salicilato de homomentila, decanal e pentanal. Estes resultados podem ser confirmados na Tabela 1 e na Tabela 3.

Na Figura 25, o fato dos vetores correspondentes às notas aromáticas descritas como passado e cozido situarem-se próximos aos voláteis acetato de 1-metil hexila, tolueno, *psi*-cumeno, dentre outros, indica a possibilidade de haver uma correlação positiva entre essas notas aromáticas e os voláteis mencionados. Por sua vez, uma vez que os vetores correspondentes ao aroma de caju e verde situaram-se próximos aos ésteres butanoato de etila, acetato de isoamila, entre outros, sugere uma possível correlação positiva entre essas notas aromáticas e os ésteres mencionados. De fato, a Tabela 6, indica correlações positivas entre a intensidade de aroma e sabor de caju e os conteúdos dos seguintes ésteres: butanoato de metila ( $p= 0,049$ ), isovalerato de metila ( $p= 0,028$ ), 2-metil-butanoato de metila ( $p= 0,035$ ), *trans*-3-hexenoato de etila ( $p= 0,051$ ), propanoato de etila ( $p= 0,025$ ), butanoato de etila ( $p= 0,025$ ), isovalerato de etila ( $p= 0,026$ ), 2-metil-butanoato de etila ( $p= 0,026$ ) e hexanoato de etila ( $p= 0,027$ ). Adicionalmente, a intensidade de aroma verde correlacionou positivamente com a concentração de benzaldeído ( $p= 0,029$ ), hexanal ( $p < 0,001$ ), *trans*-2-butenato de etila ( $p= 0,001$ ), *trans*-geranilacetona ( $p= 0,012$ ) e com o  $\alpha$ -terpineol ( $p= 0,036$ ). Esses resultados confirmam aqueles obtidos através da CG-olfatometria, os quais indicaram que

esses compostos são importantes para as notas de aroma de caju e de verde encontradas em suco fresco de caju.

Por sua vez, também foram identificadas correlações positivas entre a intensidade de aroma e sabor cozido e a concentração dos voláteis pentanal ( $p=0,010$ ), tolueno ( $p=0,029$ ), salicilato de homomentila ( $p=0,017$ ), *psi*-cumeno ( $p=0,018$ ) e acetato de 1-metil-hexila ( $p=0,017$ ), e entre a intensidade de aroma e sabor passado com pentanal ( $p=0,009$ ), *psi*-cumeno ( $p=0,025$ ) e acetato de 1-metil-hexila ( $p=0,001$ ). É possível que alguns desses voláteis tenham sido formados durante o processamento térmico da bebida, mas também é provável que uma fração desses compostos estivesse inicialmente presente no suco de caju fresco em concentração abaixo do limite detectável pelo CG-EM, tendo sido concentrados ao longo do processamento devido à retirada da água do suco. É possível, por exemplo, que uma fração do tolueno total detectado nos sucos mais concentrados tenha sido formada via degradação térmica dos carotenoides presentes no suco de caju fresco (ZEPKA, 2009), mas é também provável que outra fração do composto estivesse inicialmente presente no suco de caju, sofrendo concentração ao longo do processamento da bebida, dado que o composto já foi reportado em suco fresco de caju e caju in natura nos estudos realizado por MacLeod e Troconis (1982) e Maia, Andrade e Zoghbi (2000) e em outras frutas tropicais como acerola, graviola, bacuri, umbu-cajá e araçá-boi (FRANCO & JANZANTTI, 2005). Já o *psi*-cumeno provavelmente formou-se via degradação de carotenoides, conforme reportado por Zepka (2009), não estando inicialmente presente no suco caju fresco, uma vez que a literatura acadêmica não

menciona a presença desse composto em caju *in natura* ou no suco do fruto fresco.

Da mesma forma, o pentanal possivelmente formou-se no suco via auto oxidação de lipídios, a partir de ácidos graxos insaturados presentes no caju (REINECCIUS, 2006), uma vez que são predominantes nesse fruto os ácidos oleico e linoleico (MAIA *et al.*, 1975). Esse tipo de reação é provavelmente a principal fonte de formação de aromas e sabores indesejáveis em alimentos durante o armazenamento. De acordo com Reineccius (2006), quando o aroma dos voláteis originados é descrito como “mofo”, como no caso do pentanal (Tabela 5), é um indicativo de que a auto oxidação dos lipídios do alimento ainda encontra-se em seu estágio inicial. Contudo, o pentanal poderia ter sido formado também no suco fresco, pois essa reação não requer processamento térmico do alimento. No entanto, uma vez que, segundo Reineccius (2006), alimentos secos e misturas intermediárias, cuja atividade de água foi reduzida, tornam-se mais susceptíveis à auto oxidação lipídica, a diminuição da atividade de água do suco ao longo de sua concentração pode ter acelerado a ocorrência dessa reação, e como resultado o pentanal foi encontrado apenas nos sucos mais concentrados.

**Tabela 6:** Coeficientes de Pearson (r) e respectivos níveis de significância (p) entre a concentração de voláteis e a intensidade de atributos sensoriais de aroma e sabor de sucos fresco e concentrados a 11,8°Brix, 14,9°Brix, 20,2°Brix, 29,6°Brix e 42,1°Brix.

Atributos sensoriais	VOLÁTEIS	
	Correlações positivas	Correlações negativas
<i>Aroma verde</i>	hexanal (r =0,908 p<0,001), benzaaldeído (r =0,858 p=0,029) <i>trans</i> -2-butenoate de etila (r =0,970 p=0,001), <i>trans</i> -geranilacetona (r =0,911 r=0,012), $\alpha$ -terpineol (r =0,841 p =0,036)	
<i>Aroma de caju</i>	butanoato de metila (r =0,814 p = 0,049), iso valerato de metila (r =0,859 p =0,028), butanoato de etila (r =0,867 p =0,025), 2-metil-butanoato de etila (r =0,865 p =0,026), isovalerato de etila (r =0,866 p =0,026), hexanoato de etila (r =0,862 p=0,027), 2-metil butanoato de metila (r =0,843 p=0,035), <i>trans</i> -3-hexenoato de etila (r =0,809 p =0,051), propanoato de etila (r =0,869 p =0,025)	pentanal (r = -0,925 p=0,008), decanal (r = -0,838 p =0,037), acetato de 1-metil-hexila (r = -0,906 p =0,013)
<i>Aroma passado</i>	pentanal (r =0,920 p =0,009), acetato de 1-metil-hexila (r =0,973 p =0,001), <i>psi</i> -cumeno (r =0,867 p =0,025)	
<i>Aroma cozido</i>	pentanal (r =0,916 p =0,010), tolueno (r =0,858 p =0,029), salicilato de homomentila (r = 0,891 p =0,017), acetato de 1-metil-hexila (r =0,976 p =0,001), <i>psi</i> -cumeno (r =0,889 p =0,018)	
<i>Sabor de caju</i>	butanoato de metila (r =0,845 p=0,034), isovalerato de metila (r =0,823 p=0,044), butanoato de etila (r =0,854 p=0,030), 2-metil butanoato de etila (r =0,845 p=0,034), isovalerato de etila (r=0,851 p =0,031), 2-metil-butanoato de metila (r =0,856 p = 0,030), 2-metilene butanoato de metila (r =0,835 p =0,038), <i>trans</i> -3-hexenoato de etila (r =0,842 p =0,035), propanoato de etila (r =0,854 p =0,031)	pentanal (r = -0,964 p =0,002), acetato de 1-metil-hexila (r = -0,923 p =0,001)
<i>Sabor cozido</i>	pentanal (r =0,906 p =0,013), tolueno (r =0,850 p =0,031), salicilato de homomentila (r = 0,890 p =0,017), acetato de 1-metil-hexila (r =0,966 p =0,002), <i>psi</i> -cumeno (r =0,894 p =0,016)	
<i>Sabor de fruta passada</i>	pentanal (r =0,932 p =0,007), acetato de 1-metil-hexila (r =0,974 p =0,001), <i>psi</i> -cumeno (r =0,870 p =0,024)	

Por sua vez, o aldeído decanal, presente no suco de caju somente após o início de sua concentração (11,8°Brix), já foi reportado como constituinte da fração volátil de polpa integral de caju não pasteurizada (CARASEK & PAWLISZYN, 2006) e possivelmente sofreu concentração durante o processamento térmico do suco de caju no presente estudo. Da mesma forma, o salicilato de homomentila também não foi detectado no suco fresco, mas possivelmente estava presente neste suco, uma vez que os salicilatos são encontrados naturalmente em diversas frutas frescas, tais como manga (0,11mg.100g<sup>-1</sup>), limão (0,18mg.100g<sup>-1</sup>), maracujá (0,14mg.100g<sup>-1</sup>), fruta do conde (0,21mg.100g<sup>-1</sup>), abacaxi (2,10mg.100g<sup>-1</sup>), entre outras (SWAIN, DUTTON & TRUSWELL, 1985). Segundo os autores, após a evaporação da água, as frutas secas tratadas termicamente apresentam maiores teores de salicilatos em comparação às frutas frescas, sugerindo que esse volátil aparece nas frutas secas e possivelmente apareceu nos sucos de caju processados no presente estudo em função de sua concentração durante o processamento térmico.

Além dos voláteis decanal, pentanal, tolueno, salicilato de homomentila, *psi*-cumeno e acetato de 1-metil-hexila, foram identificados mais seis compostos odoríferos no suco concentrado a 42,1°Brix que não estavam presentes no suco fresco (Tabela 5) foram eles: álcool isobutílico, m-etiltolueno, p-etiltolueno, 3-etilbenzaldeído, δ-cadineno e 2-4-di-tert-butilfenol. O aparecimento de alguns destes voláteis, pode ser atribuído a compostos glicosilados inicialmente presentes no suco fresco e que durante o processamento térmico foram liberados na forma de agliconas. Mais de 200 agliconas já foram reportadas, representando

compostos de diversas classes químicas como álcoois, aldeídos, ácidos, lactonas, ésteres, compostos aromáticos (hidrocarbonetos, aldeídos, ácidos e álcoois), terpenos, norisoprenóides C13, ácidos, entre outros (WU *et al.*, 1991; BICALHO *et al.*, 2000; BOULANGER & CROUZET, 2000; REINICIUS, 2006; VARMING, ANDERSEN & POLL, 2009).

Possivelmente nenhum desses compostos que surgiram ao longo do processamento térmico foram formados via reação de *Maillard*, uma vez que, segundo a literatura, em sistemas contendo alto teor de ácido ascórbico, tais como sucos de laranja e caju, a própria degradação do ácido ascórbico é a principal rota responsável pelo escurecimento dessas bebidas ao longo do processamento térmico (BABSKY, TORIBIO & LOZANO, 1986; O'BEIRNE, 1986). De fato, nos trabalhos realizados por Damasceno *et al.* (2008) com suco clarificado de caju foi verificado que o teor de açúcares totais permaneceu constante durante o tratamento térmico, evidenciando que a ocorrência de escurecimento não enzimático dos produtos via reação de *Maillard*, se ocorreu, foi insignificante. De fato, a Tabela 1 demonstra que neste trabalho, durante o processamento térmico do suco de caju, não ocorreu formação de voláteis característicos da reação de *Maillard*, tais como 5-hidroxi-metil-furfural, furfural e furanonas (IBARZ, PAGÁN & GARZA, 1999; RUFÍAN-HENARES, DELGADO-ANDRADE & MORALES, 2009).

## 6. CONCLUSÕES

Durante a concentração do suco de caju, classes químicas majoritárias como os ésteres e terpenos, que no suco fresco representavam respectivamente 45,0% e 23,6% da massa total dos voláteis, tornaram-se minoritárias no suco mais concentrado (42,1°Brix), contribuindo com apenas 10,2% e 1,6% da massa total de voláteis, respectivamente. Por sua vez, compostos minoritários como os hidrocarbonetos, que no suco fresco representavam apenas 3,6% da massa total de voláteis, no suco concentrado a 42,1°Brix tornaram-se majoritários, representando 29,4%.

Modelos preditivos revelaram que logo na primeira etapa do processamento térmico do suco, quando a bebida foi concentrada até 11,8°Brix, as perdas mais significativas ocorreram com relação às classes químicas dos terpenos (~95%) e ácidos (~95%). Na segunda etapa, quando o suco foi concentrado até 14,9°Brix, foram observadas perdas drásticas em todas as classes químicas. Tendo o suco sofrido redução de mais de 90% de seu conteúdo inicial de ésteres, 90% das cetonas e hidrocarbonetos, 85% dos álcoois e 80% dos aldeídos. Por sua vez, quando o suco foi concentrado a níveis superiores a 20,2°Brix, os conteúdos de álcoois e hidrocarbonetos aumentaram, sugerindo a formação de voláteis dessas duas classes químicas.

A análise sensorial revelou que alterações no perfil sensorial do suco de caju ocorreram principalmente quando ele é concentrado a níveis acima de 20°Brix. Verificou-se a redução significativa ( $p \leq 0,05$ ) de notas de aroma e sabor

de “caju” e “verde”, com concomitante aumento daquelas descritas como “cozido” e “passado” à medida que a concentração da bebida aumentava.

No suco fresco, os ésteres apresentaram maior impacto odorífero, representando 56% da área total do aromagrama. Foram identificados ésteres de alto impacto odorífero, são eles: acetato de isoamila, isovalerato de metila, 2-metil butanoato de etila, butanoato de etila, isovalerato de etila, hexanoato de etila, butanoato de metila, 2-metil-butanoato de metila e a mistura dos ésteres 2-metilene-butanoato de etila e hexanoato de metila; constituindo-se em marcadores potenciais para avaliar a qualidade sensorial do suco de caju.

Os ésteres também corresponderam a classe química de maior impacto para o aroma do suco concentrado a 42,1°Brix, mas representaram apenas 24% da área total do aromagrama. Enquanto a classe química dos hidrocarbonetos passou a ocupar 12% do aromagrama, constituindo-se na segunda classe de voláteis de maior importância odorífera.

No suco concentrado foram identificados voláteis odoríferos que não estavam presentes no suco fresco, dentre eles, três ésteres (acetato de 1-hexila, hexadecanoato de isopropila e salicilato de homomentila), três aldeídos (pentanal, decanal, e o 3-etil-benzaldeído), quatro hidrocarbonetos (*psi*-cumeno, tolueno, *p*-etiltolueno e *m*-etiltolueno), dois álcoois (o álcool isobutílico e 2,4-di-*tert*-butilfenol) e um terpeno ( $\delta$ -cadineno). O aparecimento desses voláteis possivelmente contribuiu para alterações no perfil sensorial do suco de caju concentrado. De fato, foram identificadas correlações positivas significativas ( $p \leq 0,05$ ) entre a concentração dos voláteis pentanal, tolueno, salicilato de homomentila, *psi*-

cumeno e acetato de 1-metil-hexila e a intensidade de aroma e sabor cozido e passado.

De um modo geral, pode-se concluir que a perda de ésteres e terpenos ao longo da concentração do suco, associada ao aumento dos níveis de hidrocarbonetos, promovem alterações drásticas no perfil sensorial do suco de caju concentrado. A adequada recuperação dos terpenos evaporados quando o suco foi concentrado até 11,8°Brix, e dos ésteres quando o suco foi concentrado a 14,9°Brix, seguida pela reincorporação desses voláteis ao suco processado é possivelmente a solução para a melhoria da qualidade sensorial do suco de caju concentrado por evaporação.



## 7. REFERÊNCIAS

- ACREE, T.E.; ARN, H. Flavornet – **Gas chromatography-olfactometry (CGO) of natural products**. New York State Agricultural Experiment Station. Cornell (EUA): Cornell University. Disponível em: <<http://www.nysaes.cornell.edu/flavornet>>. Acesso em: 03 fev. 2012.
- ACREE, T.E.; BARNARD, J.; CUNNINGHAM, D. G. A. A procedure for sensory analysis of gas-chromatographic effluents. **Food Chemistry**, v.14, p. 273-286, 1984.
- ALVES, G. L.; FRANCO, M. R. B. Headspace gas chromatography–mass spectrometry of volatile compounds in murici (*Byrsonima crassifolia* L. Rich). **Journal Chromatography A**, v. 985, p. 297-301, 2003.
- ANDRADE, N. J.; MACÊDO, J. A. B. Higienização na indústria de alimentos. São Paulo: Livraria Varela, 1996. 182p.
- ASSUNÇÃO, R. B.; MERCADANTE, A. Z. Carotenoids and ascorbic acid from cashew apple (*Anacardium occidentale* L.): variety and geographic effects. **Food Chemistry**, n. 4, v. 81, p. 495-502, 2003.
- BABSKY, N. E.; TORIBIO, J. L.; LOZANO, J. E. Influence of storage on the composition of clarified apple juice concentrate. **Journal of Food Science**, v. 51, p. 564, 1986.
- BADINGS, H. T.; DE JONG, C; DOOPER, R. P. M; DE NIJIS, R. C. M. Rapid analysis of volatile compounds in food products by purge-and-cold trapping/capillary gas chromatography. In: ADDA, J (Ed). **Progress in flavor research**. Elsevier: Amsterdã, pp. 523-532, 1984.
- BICALHO, B.; PEREIRA, A.S.; AQUINO NETO, F.R.; PINTO, A.C.; REZENDE, C. M. Application of high-temperature gas chromatography-mass spectrometry to the investigation of glycosidically bound components related to cashew apple (*Anacardium occidentale* L, Var, *nanum*) volatiles. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 48, p.1167-1174, 2000.
- BOMBEN, J.L.; BRUIN, S.; THIJSSSEN, H.A.C. Aroma recovery and retention in concentration and drying of foods. pp. 1-52. In: C.O. CHICHESTER, E.M. MARK and G.R. STEWART (Eds). **Advances in Food Research v. 20**. New York: Academic Press, 1973.
- BOULANGER, R; CROUZET, J. Free and bound flavour components of Amazonian fruits: 3-glycosidically bound components of cupuacu. **Food Chemistry**, v. 70, p. 463-470, 2000.

- CARASEK, E.; PAWLISZYN, J. Screening of tropical fruit volatile compounds using solid-phase microextraction (SPME) fibers and internally cooled SPME fiber. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, p. 8688-8696, 2006.
- CARDEAL, Z. L.; GUIMARÃES, E. M.; PARREIRA, F. V. Analysis of volatile compounds in some typical Brazilian fruits and juices by SPME-GC method. **Food Additives and Contaminants**, v. 22, p. 508-513, 2005.
- CARDELLO, H. M. A. B.; Da SILVA, M. A. A. P.; DAMÁSIO, M. H. Programa Sistema de Coleta de Dados Tempo-Intensidade - SCDTI. **Revista da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 37, p. 54-60, 2003.
- CASIMIR, D.J.; WHITFIELD, F.B. Flavour impact values: a new concept for assigning numerical values for potency of individual flavour components and their contribution to overall flavour profile, **Berichte der Internationalen Fruchtsaftunion**, v. 15, p. 325–345, 1978.
- CHARDON, S., QUEMARAIS, B., SCHWARTZBERG, H., IAKOVIDIS, A., LAZARIDIS, H. Aroma loss and recovery during batch evaporation. pp. 118-127. *In*: SPIESS, W.E.L.; SCHUBERT, H. (Eds). **Engineering and Food**, v.3., London: Elsevier, 1990.
- CHEN, C. S. Physicochemical principles for the concentration and freezing of fruit juices. p.23-55. *In*: NAGY, S.; CHEN, C. S.; SHAW, P. E. **Fruit juice processing technology**. Auburndale: Agscience, 1993.
- CLARK, B. C. Jr.; CHAMBLEE, T. S. Acid-catalyzed reactions of citrus oils and other terpene-containing flavors. *In*: CHARALAMBOUS, G. **Off-Flavors in Food and Beverages**. New York: Elsevier Science Publishers, pp. 229-285, 1992.
- DA SILVA, M. A. A. P.; LUNDHAL, D. S.; McDANIEL, M. R. The capability and psychophysics of Osme: a new-GC olfactometry technique. *In*: MAARSE, H.; VAN DER HEIJ, D. G. (Eds). **Trends in Flavour Research**. Elsevier Science Publishers: Amsterdam, pp. 191-209,1994.
- DA SILVA, M.A.A.P.; SAMPAIO, K.L.; BERTOLINI, A.C. CG-olfatometria (CGO): uma revisão. pp.29-46. *In*: FRANCO, M.R.B. (Ed.). **Aroma e Sabor de Alimentos: temas atuais**. São Paulo: Livraria Varela, 2004.
- DA SILVA, M. A. A. P.; CENDES, F. Sensory: Human Biology and Physiology. *In*: NOLLET, L.; BOYLSTON, T; CHEN, F; COGGINS, P. C.; GLORIA, M. B.; HYLDIG, G.; KERTH, C. R. ; HUI, Y. H. (Ed.). **Handbook of meat Poultry & Seafood Quality**. Oxford: Blackwell Publishing, 2007. p. 45-60.

- DAMASCENO, L. F.; FERNANDES, F. A. N.; MAGALHÃES, M. M. A.; BRITO, E. S. Non-enzymatic browning in clarified cashew apple juice during thermal treatment: Kinetics and process control. **Food Chemistry**, v. 106, p.172-179, 2008.
- DAMÁSIO, M. H.; COSTELL, E. Análisis sensorial descriptivo: generación de descriptores y selección de catadores. **Revista Agroquímica e Tecnología de Alimentos**, Valencia, v.31, n.2, p.165-178, 1991.
- DAY, W. C.; ERDMAN, J. G. Ionene: A thermal degradation product of  $\beta$ -carotene. **Science**, v. 141, p. 808, 1963.
- DE LACY COSTELLO, B. P. J.; EVANS, P.; GUNSON, H. E.; RATCLIFFE, N. M.; SPENCER-PHILLIPS, T. N. Gas chromatography-mass spectrometry analysis of volatile organic compounds from potato tubers inoculated with *Phytophthora infestans* or *Fusarium coeruleum*. **Plant Pathology**, v. 50, p. 489-496, 2001.
- DUCRUET, V.; FOURNIER, N.; SAILLARD, P.; FEIGENBAUM, A.; GUICHARD, E. Influence of packaging on the aroma stability of strawberry syrup during shelf life. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 2290-2297, 2001.
- EL-SAYED, A. M. **The Pherobase** - Database of insect pheromones and semiochemicals. HortReserach, Lincoln, Nova Zelândia. Disponível em: <<http://www.pherobase.com>> Acesso: 03 jan. 2012.
- EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL DIRECTIVE **No 95/2/EC of 20 February 1995 on food additives other than colours and sweeteners**. Disponível em: <[http://europa.eu.int/eur-lex/en/consleg/main/1995/en\\_1995L0002\\_index.html](http://europa.eu.int/eur-lex/en/consleg/main/1995/en_1995L0002_index.html)>. Acesso em: 25 Out. 2011.
- FELLOWS, P. J. **Tecnologia do processamento de alimentos: Princípios e práticas**. Tradução: OLIVEIRA, F. C.; RUBENSAN, J. M.; NITZKE, J. A.; THYS, R. C. S. Porto Alegre: Artmed, 2006. 602p.
- FISHER, C.F.; SCOTT, T.R. **Food flavours: Biology and Chemistry**. Cambridge, UK, The Royal Society of Chemistry, 1997, p. 15-55.
- FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION - FAO (1986). **Food and fruitbearing forest species**. v. 3. Examples from Latin America. Roma: FAO-Forestry Paper 44/3.
- FRANCO, M. R. B.; JANZANTTI, N. S. Aroma of minor tropical fruits. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 20, p. 358-371, 2005.
- FRANCO, M. R. B.; JANZANTTI, N. S. Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor. Cap.01, pp.17-28. *In*: FRANCO, M.R.B. (Ed.). **Aroma e Sabor de Alimentos: temas atuais**. São Paulo: Varela, 2004.

- FRANCO, M. R. B; SHIBAMOTO, T. Volatile composition of some Brazilian fruits: umbu-cajá (*Spondias citherea*), camu-camu (*Myrciaria dubia*), araçá-boi (*Eugenia stipitata*) and cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 4, p. 1263-1265, 2000.
- FRANCO, M. R.; RODRIGUES-AMAYA, D. B. Trapping of soursop (*Annona muricata*) juice volatiles on porapak Q by suction. **Journal of Science of Food Agriculture**, v. 34, p.293-299, 1983.
- FREIRE, F. C. O.; DANTAS, J. D. P.; ALVES, C. R.; GUEDES, M. I. F. **Desenvolvimento e eficiência de um fungicida triazol a partir do Líquido da Casca da Castanha (LCC) do cajueiro**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2011. (Embrapa Agroindústria Tropical, Comunicado técnico,n.178). Disponível em: <<http://www.bb.com.br/docs/pub/inst/dwn/Vol4FruticCaju.pdf>>. Acesso em: 15 mar. 2012.
- FUNDAÇÃO BANCO DO BRASIL. **Fruticultura - caju**. Desenvolvimento regional sustentável – série caderno de propostas para a atuação em cadeias produtivas, v. 4, 2010, 42p. Disponível em: <<http://www.bb.com.br/docs/pub/inst/dwn/Vol4FruticCaju.pdf>>. Acesso em: 15 mar. 2012.
- GARRUTI, D. S. Identificação de compostos voláteis importantes ao aroma de sucos de frutas tropicais por CG-EM e CG-olfatometria. pp.101-112. *In*: FRANCO, M.R.B. (Ed.). **Aroma e Sabor de Alimentos: temas atuais**. São Paulo: Livraria Varela, 2004.
- GARRUTI, D. S.; ROSETTI, A. G.; LIMA, R. C. Análise descritiva quantitativa de suco de pseudofrutos de cajueiro anão precoce (*Anacardium occidentale* L.). pp. 227-242. *In*: ALMEIDA, T. C. A.; HOUGH, G. DAMÁSIO, M. H.; DA SILVA, M. A. A. **Avanços em análise sensorial**. São Paulo: Varela, 1999.
- GARRUTI, D.S. **Composição de voláteis e qualidade de aroma do vinho de caju**. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 2001. 218 p.
- GARRUTI, D.S.; FACUNDO, H.V.V.; NETO, M.A.S.; WAGNER, R. Changes in the key odour-active compounds and sensory profile of cashew apple juice during processing. pp.215-218. *In*: AMADÓ, R.Ç BLANK, I.; ESCHER, F. (Eds). **Abstract Book of the XII Weurman Flavour Research Symposium**, Switzzland, 2008.
- GARRUTI, D.S.; FRANCO, M.R.B.; DA SILVA, M.A.A.P.; JANZANTTI, N.S.; ALVES, G.A. Evaluation of volatile flavour compounds from cashew apple (*Anacardium occidentale* L) juice by Osme gas chromatography/olfactometry technique. **Journal of Science and Food Agriculture**, v. 83, p. 1455-1462, 2003.

- GUTTERSON, M. **Fruity juice technology**. New Jersey: Noyes Data Corporation. 1970. pp. 35-78.
- HALEVA-TOLEDO, E.; NAIM, M.; ZEHAVI, U.; ROUSEFF, R. L. Formation of  $\alpha$ -terpineol in citrus juices, model and buffer solutions. **Journal of Food Science**, v. 64, p. 838-841, 1999.
- IBARZ, A.; PAGÁN, J.; GARZA, S. Kinetic models for colour changes in pear puree during heating at relatively high temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 39, p. 415-422, 1999.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Banco de Dados Agregados. **Pesquisa Industrial Anual Produto. Disponível em:** <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/protabl.asp?c=3337&z=t&o=22&i=P>>. Acesso em 16 jan. 2012.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Produção agrícola municipal – culturas temporárias e permanentes 2010. **Disponível em:** <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/2010/PAM2010\\_Publicacao\\_completa.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/2010/PAM2010_Publicacao_completa.pdf)>. Acesso em 16 jan. 2012.
- JANZANTTI, N. S.; LANÇAS, F. M.; FRANCO, M. R. B. Identificação de compostos voláteis de maçãs (*Malus domestica*) cultivar Fuji, por cromatografia gasosa - espectrometria de massas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 2, p. 164-171, 2000.
- JENNINGS, W.G.; SHIBAMOTO, T. **Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography**. San Francisco: Academic Press, 472p, 1985.
- KARLSSON, H.O.E., TRÄGÅRDH, G. Aroma recovery during beverage processing. **Journal of Food Engineering**. v.34, p.159-178, 1997.
- KIMBALL, D. A. **Citrus Processing: Quality Control and Technology**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. 416p.
- KUNST, L.; SAMUELS, A. L. Biosynthesis and secretion of plant cuticular wax. **Progress in Lipid Research**, v. 42, p. 51-80, 2003.
- LEITÃO, R. C.; CLAUDINO, R. L.; BRITO, C. R. F.; ALEXANDRE, L. C.; CASSALES, A. R.; PINTO, G. A. S.; SANTAELLA, S, T. **Produção de Biogás a partir do Bagaço do Caju**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2011. (Embrapa Agroindústria Tropical, Boletim de pesquisa e desenvolvimento, n. 51). Disponível em: <<http://www.bb.com.br/docs/pub/inst/dwn/Vol4FruticCaju.pdf>>. Acesso em: 15 mar. 2012.

- LI, C.; KREWER, G. W.; JI, P.; SCHERM, H.; KAYS, S. T. Gas sensor array for blueberry fruit disease detection and classification. **Postharvest Biology and Technology**, v. 55, p. 144-149, 2010.
- LIMA, E. R.; Da SILVA, E. G.; MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Redução de vitamina C em suco de caju (*Anacardium occidentale* L.) industrializado e cajuína. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1143-1146, 2007.
- LIMA, J. R.; BRUNO, L. M.; SOUZA NETO, M. A. **Estabilidade durante armazenamento de hambúrguer vegetal elaborado à base de caju**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2011. (Embrapa Agroindústria Tropical, Boletim de pesquisa e desenvolvimento, n. 43) Disponível em: <<http://www.bb.com.br/docs/pub/inst/dwn/Vol4FruticCaju.pdf>>. Acesso em: 15 mar. 2012.
- LIMA, V. P. M. S. Origem e distribuição geográfica. *In*: LIMA, V. P. M. S. (Ed.). **A cultura do cajueiro no Nordeste do Brasil**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil. 1988. 486p. (Estudos Econômicos e Sociais, 35).
- LINDSAY, R. C. Flavors. pp. 639-750. *In*: **Fennema's Food Chemistry**. 4. Ed. DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENEMMA, O. R. (Eds). Nova Iorque: CRC Press, Taylor and Francis group, 2008.
- LINSSEN, J. P. H.; JANSSENS, G. M.; ROOZEN, J. P.; POSTHUMUS, M. A. Combined gas chromatography and sniffing port analysis of volatile compounds of mineral water packed in polyethylene laminated packages. **Food Chemistry**, v. 46, p. 367-371. 1993.
- MACIEL, M.I.; HANSEN, T.J.; ALDINGER, S.B.; LABOWS, J.N. Flavor chemistry of cashew apple juice. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.34, p.923-927, 1986.
- MACLEOD, A. J.; TROCONIS, N. G. Volatile flavour components of cashew apple (*Anacardium occidentale*), **Phytochemistry**, v. 21, n. 10, p. 2527-2530, 1982.
- MADDER, I. B. Carotene: thermal degradation. **Science**, v. 144, p. 533-534, 1964.
- MAIA, G. A.; BROWN, W. H.; WHITING, F. M.; STULL, J. W. Cashew fatty acids. **HortScience**, v. 10, p.233-234, 1975.
- MAIA, J. G S.; ANDRADE, E. H. A.; ZOGHBI, M. G. B. Volatile constituents of the leaves, fruits and flowers of cashew (*Anacardium occidentale* L.). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 13, p. 277-232, 2000.
- MATTA, V. M.; CABRAL, L. M. C.; COURI, S. Capítulo 13. Suco de Cajú. *In*: VENTURINI FILHO, W. G. **Bebidas não alcólicas - Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Editora Blucher, pp. 227-240, 2010.

- McDANIEL, M. R.; MIRANDA-LOPEZ, B. T., WATSON, M.; LIBBEY, L. M. Pinot Noir aroma: a sensory/gas chromatographic approach. *In*: Charalambous, G. (Ed). **Flavors and off-flavors**. Amsterdam: Elsevier, 1990, pp. 23-36.
- MEDINA, J.C.; BLEINROTH, E.W.; BERNHARD, L.W.; HASHIZUME, T.; RENESTO, O.V.; VIEIRA, L.F. **Caju – da cultura ao processamento e comercialização**. Série Frutas Tropicais 4. Campinas, São Paulo: Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL, 1978.
- MELETTI, L.M.M. Cajueiro. pp.125-132. *In*: MELETTI, L. M. M. (Ed.). **Propagação de Frutíferas Tropicais**. Guaíba: Agropecuária, 2000.
- MIRANDA-LOPEZ, R.; LIBBEY, B. T.; WATSON, B. T.; McDANIEL, M. R. Identification of additional odor-active compounds in Pinot Noir wines. **American Journal of Enology and Vitiviniculture**, v. 43, p. 90-92, 1992.
- MOALEMIYAN, M.; VIKRAM, A.; KUSHALAPPA, A. C.; YAYLAYAN, V. Volatile metabolite profiling to detect and discriminate stem-end rot and anthracnose diseases of mango fruits. **Plant Pathology**, v. 55, p. 792-802, 2006.
- MORTTRAM, R. **The LRI and odor database**. Flavour Research Group, School of Food Biosciences, University of Reading, Inglaterra. Disponível em: <<http://www.odor.org.uk>>. Acesso: 03 jan. 2012.
- MOSKOWITZ, H. R. **Product testing and sensory evaluation of foods**. Westport: Food & Nutrition Press, 1983, 605p.
- MOSKOWITZ, H. R. Ratio scales of sugar sweetness. **Percept.Psychoph.**, v. 7, n.5, p. 315–320, 1970.
- NICKERSON, G. B; LIKENS, S. T. Gas chromatographic evidence for the occurrence of hop oil components in beer. **Journal Chromatography A**, v. 21, p.1, 1966.
- O'BEIRNE, D. Effect of pH on nonenzymic browning during storage in apple juice concentrate prepared from Bramley's seedling apples. **Journal of Food Science**, v. 51, p. 1073, 1986.
- OLIVEIRA, V H. **Cultivo do cajueiro anão precoce**. Sistemas de produção 1. Fortaleza: Embrapa Agroindústria tropical, 2002, 40.p. Disponível em: <<http://www.cnpat.embrapa.br/cnpat/index.php?op=32>>. Acesso em 30 jul, 2012.

- OLIVEIRA V. H.; MIRANDA, F. R.; LIMA, R. N.; CAVALCANTE, R. R. R. **Produção de castanha em cajueiro-anão precoce sob diferentes regimes hídricos**, 2004. Fortaleza: Embrapa Agroindústria tropical (Embrapa Agroindústria tropical, Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, n. 19). Disponível em: <<http://www.cnpat.embrapa.br/cnpat/index.php?op=32>>. Acesso em 30 jul, 2012.
- ORTEGA-HERAS, M.; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, M. L.; BELTRÁN, S. Aroma composition of wines studied by diferente extraction methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 458, p. 85-93, 2002.
- PARLIMENT, T. Solvent Extraction and Distillation Techniques. Cap. 01, pp.1-23. *In*: MARSILI, R. (Ed). **Flavor, fragrances and odor analysis**, Nova Iorque: Marcel Dekker Inc., 2002.
- PEREIRA, C.C., RIBEIRO, C.P., NOBREGA, R., BORGES, C.P. Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices. **Journal of Membrane Science**, v. 274, p. 1-23, 2006.
- POLLIN, P.; OTT, A.; MONTIGON, F.; BAUMGARTNER, M.; MUNOZ-BOX, R.; CHAINTREAU, A. Hyphenated Headspace-Gas Chromatography-Sniffing Technique: screening of impact odorants and quantitative aromagram comparisons. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 2630-2637, 1997.
- PLUTOWSKA, B.; WARDENCKI, W.- Aromagrams – aromatic profile in the appreciation of food quality. **Food Chemistry**, v. 101, p. 845-872, 2007.
- RAMTEKE, R.S., EIPESON, W.E., PATWARDHAN, M.V. Behaviour of aroma volatiles during the evaporative concentration of some tropical fruit juices and pulps. **Journal of the Science and Food Agriculture**, v.50, p.399-405, 1990.
- RAMTEKE, R.S., SINGH, N.I., REKHA, M.N., EIPESON, W.E Methods for concentration of fruit juices: a critical evaluation. **Journal of Food and Science Technology**, v.30, n.6, p.391-402,1993.
- REINECCIUS, G. **Flavor chemistry and technology**. 2.ed. CRC Press Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, EUA, 2006. 489p.
- RIOS, J. J.; FERÁNDEZ-GARCÍA, E.; MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. I.; PÉREZ-GÁLVEZ, A. Description of volatile compounds generated by the degradation of carotenoids in paprika, tomato and marigold oleoresins. **Food Chemistry**, v. 106, p. 1145-1153, 2008.
- ROBERTSON, G. L.; SAMANIEGO, C. M. L. Effect of initial dissolved oxygen levels on the degradation of ascorbic acid and the browning of lemon juice during storage. **Journal of Food Science**, v. 51, p. 184-187, 1986.

- RODRIGUES-AMAYA, D. B. Rotas bioquímicas e químicas para a formação de compostos voláteis em alimentos, pp. 177-194. *In*: FRANCO, M.R.B. (Ed.). **Aroma e Sabor de Alimentos: temas atuais**. São Paulo: Livraria Varela, 2004.
- RUFÍÁN-HENARES, J. A; DELGADO-ANDRADE, C; MORALES, F. J. Non-enzymatic browning: The case of the Maillard reaction. *In*: DELGADO-ANDRADE, C.; RUFÍÁN-HENARES, J. A. **Assessing the Generation and Bioactivity of Neo-Formed Compounds in Thermally Treated Foods**. Editorial Atrio: Granada, 2009. 97p.
- SAKHO, M.; CROUZET, J.; SECK, S. Evolution de compeses volatiles de la mangue au cours du chauffage, **LWT-Food Science and Technology**, v.18, p.89-97, 1985.
- SAMPAIO, K. L. **Identificação do perfil de voláteis e caracterização de seus impactos odoríferos em water phase e essências naturais de caju (*Anacardium occidentale* L.)**. Tese (Doutor em Alimentos e Nutrição). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 2007. 157p.
- SAMPAIO, K.L.; GARRUTI, D.S.; FRANCO, M.R.B.; JANZANTTI, N.S.; DA SILVA, M.A.A.P. Aroma volatiles recovered in the water phase of cashew apple (*Anacardium occidentale* L.) juice during concentration. **Journal of the Science of Food Agriculture**, v.91, n. 10, p. 1801-1809, 2011.
- SAMPAIO, K. L.; BIASOTO, A. C. T.; MARQUES, E. J. N.; BATISTA, E.; DA SILVA, M. A. A. P. Dynamics of the recovery of aroma volatile compounds during the concentration of cashew apple juice (*Anacardium occidentale* L.). **Food Research International**, v. 51, p. 335-343, 2013.
- SEFTON M. A., FRANCIS I. L., WILLIAMS P. J. Free and bound volatile secondary metabolites of *Vitis vinifera* grape cv. Sauvignon Blanc. **Journal Food Science**, v. 59, p. 142-147, 1994.
- SIDES, A.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S. Developments in extraction techniques and their application to analysis of volatiles in foods, **Trends in Analytical Chemistry**, v. 19, p.322-329, 2000.
- SIMPSON, K. L. Relative value of carotenoids as precursors of vitamin A. **Proceedings of the nutrition society**, v. 42, p. 7-17, 1983.
- SINGLETON, J. A.; PATTEE, H. E. Analysis of food and beverages, Academic Press: Nova Iorque, 1978. 359p.
- STEVENS, D. S. On the psychophysical law. **The Psychological Review**, v. 64, p.153-147. 1957.

- STEVENS, S. S. To honor Fechner and repeal his law. **Science.**, v. 133, p. 80-86. 1961.
- STONE, H.S.; SIDEL, J.L.; OLIVER, S.; WOOSLEY, A.; SINGLETON, R.C. Sensory Evaluation by Quantitative Descriptive Analysis. **Food Technology**, Chicago, v. 28, n. 11, p. 24-34, 1974.
- SWAIN, A. R.; DUTTON, S. P.; TRUSWELL, A. S. Salicylates in foods. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 85, p. 950-960, 1985.
- THOMAZINI, M. **Compostos voláteis de sucos provenientes da fruta e polpa congeladas de umbu (*Spondias tuberosa*, Anarcadiaceae)**. Campinas, 1998. 174p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- UENO, T.; MASUDA, H.; HO, C. Formation mechanism of p-methylacetophenone from citral via a tert-alkoxy radical intermediate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 5677-5684, 2004.
- ULRICH, F.; GROSCH, W. Identification of the most intense volatile flavor formed during autoxidation of linoleic acid. **Z. Lebensm Unters Forch**, v. 184, p. 277-282, 1987.
- VALIM, M. F.; ROUSEFF, R. L.; LIN, J. Gas chromatographic-olfatometric characterization of aroma compounds in two types of cashew apple nectar. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 51, p.1010-1015, 2003.
- Van Den DOOL, H.; KRATZ, P. D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. **Journal Chromatography**, v. 11, p. 463-471, 1963.
- VARMING, C.; ANDERSEN, M. L.; POLL, L. Volatile monoterpene in black currant (*Ribes nigrum* L.) juice: Effects of heating and enzymatic treatment by  $\beta$ -glucosidase. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 2298-2302, 2006.
- YANNIOTIS, S., TSITZILONI, K., DENDRINOS, G., MALLOUCHOS, A. Aroma recovery by combining distillation with absorption. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 882-887, 2007.
- ZELLNER, B. d'A.; DUGO, P.; DUGO, G.; MONDELLO, L. Gas chromatography-olfatometry in foof flavour analysis. **Journal Chromatography A**, v. 1186, p. 123-143, 2008.

ZEPKA, L. Q. **Identificação dos compostos de degradação de carotenoides e avaliação do impacto sobre a cor em sistemas-modelo simuladores de suco de caju.** Tese (Doutor em Ciência de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2009. 148p.



## ANEXO I

**Tabela:** Padrões utilizados para quantificação dos compostos e parâmetros associados à regressão linear.

Padrão utilizado	Compostos quantificados	Coeficientes da regressão linear <sup>2</sup>		Coeficiente de determinação (R <sup>2</sup> )
		a	b	
Isovalerato de etila	Ésteres IR <sup>1</sup> < 1400	9,00×10 <sup>6</sup>	3,00×10 <sup>6</sup>	0,999
Cinamato de etila	Ésteres IR > 1400	1,00×10 <sup>7</sup>	-2,00×10 <sup>6</sup>	0,999
2,3-butanediona	Cetonas IR < 1300	4,00×10 <sup>6</sup>	1,00×10 <sup>7</sup>	0,996
4-hidroxi-4-metil-2-pentanona	Cetonas IR > 1300	7,00×10 <sup>6</sup>	5,00×10 <sup>7</sup>	0,998
Hexanal	Aldeídos	3,00×10 <sup>6</sup>	-9,49×10 <sup>5</sup>	0,999
Cis-3-hexenol	Álcoois	9,00×10 <sup>6</sup>	-2,00×10 <sup>6</sup>	0,999
Álcool benzílico	Álcoois, aldeídos, hidrocarbonetos e cetonas contendo anéis benzênicos	1,00×10 <sup>7</sup>	-3,13×10 <sup>5</sup>	0,999
Ácido-2-metil-butanóico	Ácidos carboxílicos	3,00×10 <sup>6</sup>	-3,00×10 <sup>6</sup>	0,985
β-mirceno	Terpenos e hidrocarbonetos	1,00×10 <sup>7</sup>	-2,00×10 <sup>6</sup>	0,999
(-)-Carveol	Terpenos alcoólicos	1,00×10 <sup>7</sup>	-3,96×10 <sup>5</sup>	0,999
γ-nonalactona	Lactonas	1,00×10 <sup>7</sup>	3,00×10 <sup>6</sup>	0,999
Dissulfeto de metila	Compostos sulfurados	5,00×10 <sup>6</sup>	4,00×10 <sup>6</sup>	0,997

<sup>1</sup> IR = Índice de retenção linear.

<sup>2</sup> Equação da reta:  $y = ax + b$



## ANEXO II

**Tabela:** Valores de  $pF_{\text{amostra}}$  e  $pF_{\text{repetição}}$  obtidos cada um dos 8 julgadores da equipe sensorial descritiva no teste de seleção.

ATRIBUTOS <sup>1</sup>	Fontes de variação	Prov 1	Prov 2	Prov 3	Prov 4	Prov 5	Prov 6	Prov 7	Prov 8
<b>Aparência</b>									
Cor amarela	amostra	<,0001	<,0001	<,0001	0,0015	0,0009	0,0067	<,0001	<,0001
	repetição	0,1370	0,4714	0,1594	0,3918	0,4646	0,2066	0,6108	0,0535
Turbidez	amostra	0,0472	<,0001	<,0001	0,0064	0,1148	0,0199	<,0001	0,0003
	repetição	0,5990	0,2086	0,7328	0,2296	0,3822	0,4270	0,8601	0,7735
Viscosidade aparente	amostra	0,0009	<,0001	<,0001	0,0055	0,0024	<,0001	<,0001	<,0001
	repetição	0,8896	0,9332	0,4549	0,4269	0,1578	0,0828	0,7291	0,1659
<b>Aroma</b>									
Verde	amostra	0,0160	0,0028	<u>0,5074</u>	0,0711	<u>0,9096</u>	<u>0,4826</u>	<,0001	<u>0,8888</u>
	repetição	<u>0,0049</u>	0,6965	0,0888	0,1188	0,1873	0,2231	0,2949	0,2402
Caju	amostra	<u>0,7487</u>	<,0001	<,0001	<,0001	0,0038	<u>0,5964</u>	<,0001	0,0001
	repetição	0,3931	0,5604	0,7651	0,4030	0,1012	0,2006	0,1494	0,2319
Doce	amostra	0,0375	0,0039	<,0001	0,0027	0,0088	0,3213	<,0001	0,0117
	repetição	0,2674	0,5197	0,2386	0,2632	0,6926	0,5285	0,5176	0,4922
Passado	amostra	0,0016	0,0003	<,0001	<,0001	0,0025	0,0003	<,0001	<,0001
	repetição	0,0606	0,0672	0,1992	0,0758	0,7562	0,4161	0,8077	0,8284
Cozido	amostra	0,0007	<,0001	<,0001	<,0001	0,0002	0,0296	<,0001	<,0001
	repetição	<u>0,0120</u>	0,1285	0,2366	<u>0,0175</u>	0,6846	0,1851	0,6991	0,5060
<b>Sabor</b>									
Gosto ácido/azedo	amostra	<,0001	0,0206	<,0001	0,0042	0,0011	0,3226	0,0002	0,0001
	repetição	<u>0,0013</u>	0,2030	0,4648	0,8615	0,1009	0,9199	0,2032	0,7417
Gosto amargo	amostra	0,2462	0,0340	0,256	0,3261	0,0004	0,0559	<,0001	<u>0,4141</u>
	repetição	0,4019	0,1046	0,0689	0,0840	<u>0,0175</u>	0,1649	0,1891	0,4276
Gosto doce	amostra	<,0001	<,0001	<,0001	0,0004	0,0140	0,0011	0,0011	<,0001
	repetição	<u>0,0054</u>	0,2088	0,2066	0,3270	<u>0,0202</u>	<u>0,0236</u>	0,6561	0,7379
Caju	amostra	0,2185	<,0001	<,0001	<u>0,7964</u>	0,0344	<u>0,9462</u>	0,0007	0,0003
	repetição	0,3425	0,3745	<u>0,0185</u>	0,3068	0,7665	0,8043	0,5710	0,8581
Cozido	amostra	0,0012	<,0001	<,0001	0,0008	0,0017	0,0002	<,0001	0,0006
	repetição	<u>0,0127</u>	0,6019	0,0534	0,1154	0,5046	0,0500	0,3317	0,7786
Fruta passada	amostra	0,0023	<,0001	<,0001	0,0010	0,0067	<,0001	<,0001	0,0021
	repetição	0,0818	0,2916	0,2749	0,1364	0,3800	0,7682	0,2666	0,7275
<b>Sensações bucais de textura</b>									
Adstringência	amostra	<,0001	0,1229	<,0001	<,0001	0,0201	0,0180	<,0001	<,0001
	repetição	0,4287	0,6746	0,2000	0,9180	0,2854	0,0560	0,4208	0,2875
Encorpado/viscoso	amostra	<,0001	<,0001	<,0001	0,0030	0,0010	0,0020	0,0009	<,0001
	repetição	0,2937	0,3940	<u>0,0034</u>	0,8881	<u>0,0024</u>	0,0965	0,7849	0,4761

<sup>1</sup>Valores desejáveis:  $pF_{\text{amostra}} \leq 0,30$  e  $pF_{\text{repetição}} \geq 0,05$ ; valores em itálico e sublinhado indicam poder discriminativo e repetibilidade insuficientes.



**ANEXO III:** Gráficos representando o consenso da equipe sensorial treinada na avaliação dos 16 atributos gerados para caracterizar o perfil sensorial do suco fresco de caju e dos sucos concentrados.

