



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

***EFEITO DO ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA NO AROMA E SABOR
DO SUCO CONCENTRADO CONGELADO: A CONTRIBUIÇÃO DO
CONSUMIDOR***

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Luciane Vieira Garcia, aprovada pela Comissão Julgadora em 15 de junho de 2000.

Campinas, 15 de junho de 2000.

Luciane Vieira Garcia
Farmacêutica-bioquímica


Profa. Dra. Maria A.A.P. da Silva
Presidente da Banca

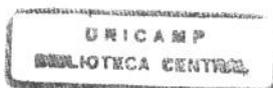
Profa. Dra. Maria Aparecida A. P. da Silva

Orientadora

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de Doutor em Tecnologia de Alimentos

Campinas – São Paulo
Junho - 2000

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE



UNIDADE BC
N.º CHAMADA :
T/UNICAMP
G165c
V. Ex.
TÍTULO BC/ 41809
PROC. 278/00
C D
PREC. RB 11,00
DATA 05-08-00
N.º CPD

CM-00143180-1

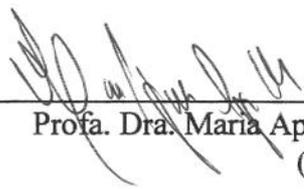
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

G165c Garcia, Luciane Vieira
Efeito do óleo essencial de laranja no aroma e sabor do suco
concentrado congelado: a contribuição do consumidor / Luciane
Vieira Garcia. – Campinas, SP: [s.n.], 2000.

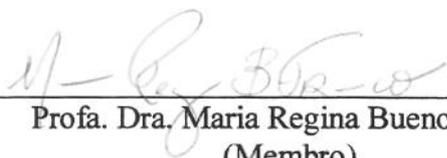
Orientador: Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Avaliação sensorial. 2.Suco de laranja. 3.Olfatometria.
4.Consumidores. I.Silva, Maria Aparecida Azevedo Pereira da.
II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia
de Alimentos. III.Título.

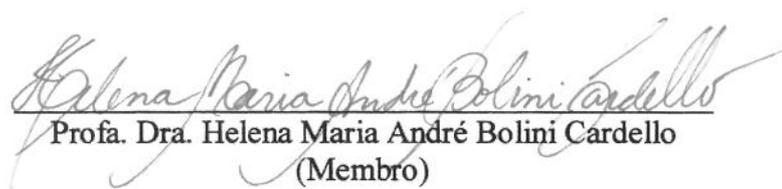
Membros da Banca Examinadora



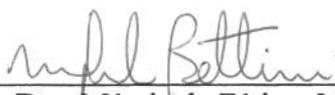
Prof. Dra. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva
(Orientadora)



Prof. Dra. Maria Regina Bueno Franco
(Membro)



Prof. Dra. Helena Maria André Bolini Cardello
(Membro)



Dra. Mércia de Fátima M. Bettini
(Membro)



Prof. Dra. Maria Amélia Chaib Moraes
(Membro)

Prof. Dra. Hillary Castle de Menezes
(Membro)

Prof. Dr. José Tadeu Jorge
(Membro)

Campinas, _____ de _____ de 2000.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

*“O Senhor é minha luz e minha salvação, a quem temerei?
O Senhor é o protetor de minha vida, de quem terei medo?
Se se travar contra mim uma batalha, mesmo assim terei confiança.
Uma só coisa peço ao Senhor e a peço incessantemente:
Que eu habite na casa do Senhor todos os dias da minha vida,
E contemplar o seu santuário.
Ensinai-me, Senhor, vosso caminho;
Por causa de meus adversários, guiai-me pela senda reta.
Espera no Senhor e sê forte!
Fortifique o teu coração e espera no Senhor!”
Salmo 26*

*Dedico
À Deus, meu Senhor e meu Criador,
Único digno de honra, poder, louvor e glória!*

*Meus especiais agradecimentos:
Aos meus pais, Paulo e Ruth, pelo amor,
dedicação, confiança e estímulo constantes;
Aos meus irmãos Paulo Eduardo e Elaine,
pelo apoio, carinho e incentivo.
Aos meus sobrinhos, Gabriela e Vinícius,
Por me mostrarem em cada sorriso
que a vida vale muito à pena!*

AGRADECIMENTOS

À Profª. Dra Maria Aparecida (Cida) pela orientação, dedicação, disponibilidade, paciência, objetividade e bom senso, características marcantes na realização deste trabalho. Agradeço ainda as “correções”, na grande maioria das vezes embuídas de sentimentos fraternos, as quais me fizeram repensar sobre minha vida pessoal e profissional.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

À Profª. Dra. Maria Amélia, que apresentou-me e fez-me apaixonar pela Análise Sensorial, ainda como aluna de graduação.

À Dra. Mércia Bettini pelas sugestões no início do trabalho e pela doação das frações aromáticas.

À Profª. Dra Hillary e ao Prof. Dr. Jorge Tadeu, pelas sugestões na ocasião do exame de qualificação e/ou correção dos bonecos.

A todos os membros da banca examinadora pelas sugestões dadas por ocasião da correção dos bonecos.

À Citrosuco Paulista S.A., na pessoa do Sr. Marcos Valim, pela doação do suco de laranja concentrado congelado.

Aos amigos do Laboratório de Análise Sensorial/FEA (Selma, Nilda, Jorge, Regina e Alessandra) pela troca de experiências e companheirismo.

À Selma e Nilda, pelas orações e por me emprestarem, gentilmente, tantas vezes, seus ouvidos, para os meus desabafos.

À Alessandra (Lelê) por curtir comigo as “intemperanças” do cromatógrafo.

À Rose, Kitty e Flávio, que além de me “suportarem” por tantos meses, ainda me asilaram em suas casas e se tornaram, para mim, minha segunda família. Obrigada pelos jantares inesquecíveis e pelos bate-papos. Vou sentir muita falta de vocês!

Ao funcionário Francisco (Chico), do Laboratório Central, por ter me ensinado os mistérios (e que mistérios!) da cromatografia gasosa.

A Déborah, pelo acolhimento e dedicação no experimento de CG-olfatometria.

Aos funcionários Cosme e Marcelo (Secretaria de Pós-graduação), Geraldo, Creusa, Cláudia e Mara (Biblioteca) e Fátima (Microcentro do Depan), pelos serviços prestados.

Aos funcionários, Cidinha e Walter (Secretaria do Depan) que sempre me atenderam com muita dedicação e presteza.

À Nice, pela amizade, carinho, palavras de conforto, estímulo e serviços prestados. Valeu!

À Natália Janzantti pelas análises espectrométricas.

A todos os provadores que participaram dessa pesquisa, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado.

A todas as pessoas (e que foram muitas!) as quais pedi orações durante a longa jornada desse trabalho.

A todos os amigos, da Tecnologia e de outros departamentos da FEA, os quais entre uma cervejinha e outra, alegraram, tantas vezes, meus finais de tarde.

A todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para esse trabalho, e que num lapso de memória me esqueci: **MUITO OBRIGADA!**

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABELAS	VI
RESUMO GERAL	VIII
GENERAL ABSTRACT	XI
INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO I: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1. ÓLEOS E ESSÊNCIAS CÍTRICAS	5
1.1. <i>Óleo Essencial</i>	7
1.2. <i>Essências Cítricas: aquosa e oleosa</i>	9
1.2.1. Essência aquosa.....	10
1.2.2. Essência Oleosa.....	11
2. AROMA E SABOR DE SUCO DE LARANJA CONCENTRADO.....	12
3. ANÁLISE SENSORIAL	15
3.1. <i>Metodologia covencional de testes com consumidores</i>	15
3.2. <i>Avanços em Avaliações com Consumidores</i>	25
3.2.1. Análise Descritiva Quantitativa	27
3.2.2 CG-Olfatometria.....	28
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33
CAPÍTULO II: EFEITO DA ADIÇÃO DE FRAÇÕES DE ÓLEO ESSENCIAL SOBRE A ACEITAÇÃO DE SUCO DE LARANJA CONCENTRADO CONGELADO	42
RESUMO.....	43
ABSTRACT	45
INTRODUÇÃO.....	47
MATERIAL E MÉTODOS	50
<i>Preparo das amostras</i>	50
<i>Teste Sensorial</i>	51
<i>Análise dos dados</i>	53
RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
<i>Influência das frações aromáticas sobre a aceitação do suco de laranja: Análise de</i>	

<i>Superfície de Resposta</i>	54
<i>Otimização da formulação do suco de laranja: Análise de Superfície de Resposta</i>	57
<i>Segmentação dos consumidores entre as diferentes formulações: Mapa de preferência Interno</i>	59
CONCLUSÕES.....	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
CAPÍTULO III: EFEITO DAS FRAÇÕES DESTILADAS DE ÓLEO ESSENCIAL SOBRE O PERFIL SENSORIAL DE SUCO DE LARANJA	66
RESUMO.....	67
ABSTRACT.....	69
INTRODUÇÃO.....	71
MATERIAL E MÉTODOS	72
<i>Amostras</i>	72
<i>Teste Sensorial</i>	74
Condições de teste.....	74
Pré-seleção dos provadores	74
Desenvolvimento da Terminologia Descritiva	75
Treinamento e seleção dos provadores.....	77
Perfil sensorial de suco de laranja.....	77
RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
<i>Levantamento da terminologia descritiva</i>	78
<i>Perfil Sensorial das Amostras</i>	78
CONCLUSÕES.....	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
CAPÍTULO IV: AVALIAÇÃO DA IMPORTÂNCIA DOS VOLÁTEIS PRESENTES NA FRAÇÃO CORAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA NA QUALIDADE SENSORIAL DO SUCO CONCENTRADO CONGELADO ATRAVÉS DE ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA E CG-OLFATOMETRIA	93
RESUMO.....	94
ABS TRACT.....	97
INTRODUÇÃO.....	100

MATERIAL E MÉTODOS	103
<i>Amostras</i>	103
<i>Teste Sensorial</i>	104
<i>Condições de teste</i>	104
<i>Pré-seleção dos provadores</i>	104
<i>Desenvolvimento da Terminologia Descritiva</i>	105
<i>Treinamento e seleção dos provadores</i>	107
<i>Perfil sensorial de suco de laranja</i>	107
<i>Cromatografia gasosa</i>	108
<i>CG-Olfatometria</i>	108
<i>Cromatografia gasosa-espectrometria de massas (CG-MS)</i>	113
RESULTADOS E DISCUSSÃO	114
<i>Perfil sensorial das amostras</i>	114
<i>CG-olfatometria</i>	120
<i>CG-MS</i>	138
CONCLUSÕES	145
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147
CAPÍTULO V: CONCLUSÕES GERAIS	155

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1: Fluxograma mostrando subprodutos do processamento de suco de laranja concentrado.....	6
Figura 2: Ficha de avaliação sensorial para teste de comparação pareada.....	16
Figura 3: Ficha de avaliação sensorial para teste de ordenação.....	17
Figura 4: Exemplo de ficha para teste de escala hedônica não estruturada.....	19
Figura 5: Exemplo de ficha para teste de escala hedônica estruturada verbal.....	19
Figura 6: Exemplo de ficha para teste de escala hedônica estruturada mista.....	20
Figura 7: Exemplo de ficha para teste de escala hedônica facial.....	20
Figura 8: Equipamento Osme e provador avaliando a qualidade e intensidade de voláteis que deixam a coluna cromatográfica (Da Silva, 1992).....	30
Figura 9: Cromatograma e osmemograma de uma amostra de “snack” (Da Silva, 1992)....	31

CAPÍTULO II: EFEITO DA ADIÇÃO DE FRAÇÕES DE ÓLEO ESSENCIAL SOBRE A ACEITAÇÃO DE SUCO DE LARANJA CONGELADO

Figura 1. Superfície de Resposta mostrando o impacto das frações cabeça e coração sobre a aceitação do suco de laranja.....	58
Figura 2. Contorno da Superfície de Resposta mostrando o impacto das frações cabeça e coração sobre a aceitação do suco de laranja.....	58
Figura 3: Mapa de preferência das diferentes amostras de suco de laranja aromatizadas com frações destiladas óleo essencial (cabeça, coração e cauda).....	60

CAPÍTULO III: EFEITO DAS FRAÇÕES DESTILADAS DE ÓLEO ESSENCIAL SOBRE O PERFIL SENSORIAL DE SUCO DE LARANJA

Figura 1: Ficha utilizada para o levantamento de termos de suco de laranja através do Método de Rede.	76
Figura 2: Definição dos termos descritivos e referências utilizadas como extremos de escala de intensidade na ADQ de suco de laranja, para os atributos de aroma e sabor.....	79
Figura 3: Ficha de avaliação descritiva utilizada para ADQ de suco de laranja.....	80
Figura 4A: Projeção dos atributos sensoriais de aroma (vetores) e amostras (1 a 9) nos componentes principais I e II.....	81
Figura 4B: Projeção dos atributos sensoriais de sabor (vetores) e amostras (1 a 9) nos	

componentes principais I e II.....	86
------------------------------------	----

CAPÍTULO IV: AVALIAÇÃO DA IMPORTÂNCIA DOS VOLÁTEIS PRESENTES NA FRAÇÃO CORAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA NA QUALIDADE SENSORIAL DO SUCO CONCENTRADO CONGELADO ATRAVÉS DE ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA E CG-OLFATOMETRIA

Figura 1: Ficha utilizada para o levantamento de termos de aroma e sabor do suco de laranja através do Método de Rede.	106
Figura 2: Topo da saída do detector FID (A) e do porto utilizado para a análise olfatométrica (B).	110
Figura 3: Provadores avaliando o aroma da fração coração através da técnica Osme.	111
Figura 4: Mensagem exibida na tela indicando ao provador o início da avaliação olfativa da fração coração.	112
Figura 5: Definição dos termos descritivos e referências utilizadas como extremos de escala de intensidade na análise descritiva de suco de laranja, para os atributos de aroma e sabor.	115
Figura 6: Ficha de avaliação descritiva de suco de laranja.	116
Figura 7: Perfil sensorial de aroma das amostras de suco de laranja (amostra 1= suco sem aromatização; amostra 2= suco aromatizado com 1,2 mL de fração coração/Kg de suco concentrado e amostra 3=suco aromatizado com 2,4 mL de fração coração/Kg de suco concentrado).....	117
Figura 8: Perfil sensorial de sabor das amostras de suco de laranja (amostra 1= suco sem aromatização; amostra 2= suco aromatizado com 1,2 mL de fração coração/Kg de suco concentrado e amostra 3=suco aromatizado com 2,4 mL de fração coração/Kg de suco concentrado).....	119
Figura 9: Cromatograma (A) e respectivo aromagrama (B) da fração coração.	121
Figura 10A: Aromagramas médios dos provadores 1 e 2 que avaliaram o efluente cromatográfico da fração coração através da técnica Osme.	128
Figura 10B: Aromagramas médios dos provadores 3 e 4 que avaliaram o efluente cromatográfico da fração coração através da técnica Osme.	129
Figura 11: Cromatograma da fração coração obtido através da análise de CG-MS.....	139

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO II: EFEITO DA ADIÇÃO DE FRAÇÕES DE ÓLEO ESSENCIAL SOBRE A ACEITAÇÃO DE SUCO DE LARANJA CONGELADO

- Tabela 1: Composição¹ dos diferentes sucos preparados com as frações de óleo essencial: cabeça, coração e cauda.....52
- Tabela 2: Parâmetros estatísticos relacionados com a regressão múltipla calculada a partir de dados de aceitação de suco de laranja concentrado congelado (variável dependente) enriquecido com diferentes níveis de três frações aromáticas (cabeça, coração e cauda) obtidas através da destilação de óleo essencial de laranja.....55
- Tabela 3: Parâmetros estatísticos relacionados com o modelo ajustado, calculada a partir de dados de aceitação de suco de laranja concentrado congelado (variável dependente) e diferentes níveis de concentração de duas frações aromáticas (cabeça, coração) de laranja.....55

CAPÍTULO III: EFEITO DAS FRAÇÕES DESTILADAS DE ÓLEO ESSENCIAL SOBRE O PERFIL SENSORIAL DE SUCO DE LARANJA

- Tabela 1: Composição¹ das nove amostras de suco de laranja congelado concentrado aromatizado com frações de óleo essencial (cabeça, coração e cauda).....73
- Tabela 2: Médias da intensidade de cada atributo das amostras de suco de laranja congelado concentrado reconstituído aromatizado com frações de óleo essencial83
- Tabela 3: Composição das amostras de suco de laranja aromatizadas com as frações cabeça, coração e cauda do óleo essencial e suas principais características de aroma e sabor..89

CAPÍTULO IV: AVALIAÇÃO DA IMPORTÂNCIA DOS VOLÁTEIS PRESENTES NA FRAÇÃO CORAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA NA QUALIDADE SENSORIAL DO SUCO CONCENTRADO CONGELADO ATRAVÉS DE ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA E CG-OLFATOMETRIA

- Tabela 1: Médias de intensidade de cada atributo de aroma presentes em amostras de suco de laranja concentrado..... 118
- Tabela 2: Médias e desvios padrões de cada pico odorífero com seus respectivos tempos de retenção mínimos, médios e máximos, intensidades máximas, áreas médias e descrição de aroma gerados pela equipe sensorial, a partir da análise sensorial do efluente cromatográfico da fração coração do óleo essencial, através da técnica Osme..... 123
- Tabela 3: Picos de maior importância odorífera no efluente cromatográfico, suas respectivas porcentagens de área no cromatograma e aromagrama e descrição da qualidade de aroma reportadas pela equipe sensorial..... 126
- Tabela 4: Tempos de retenção médios, intensidades máximas, áreas médias e descrição dos

picos de aroma gerados pelo provador 1, a partir da análise sensorial do efluente cromatográfico da fração coração do óleo essencial, através da técnica Osme.....	130
Tabela 5: Tempos de retenção médios, intensidades máximas, áreas médias e descrição dos picos de aroma gerados pelo provador 2, a partir da análise sensorial do efluente cromatográfico da fração coração do óleo essencial, através da técnica Osme.....	132
Tabela 6: Tempos de retenção médios, intensidades máximas, áreas médias e descrição dos picos de aroma gerados pelo provador 3, a partir da análise sensorial do efluente cromatográfico da fração coração do óleo essencial, através da técnica Osme.....	134
Tabela 7: Tempos de retenção médios, intensidades máximas, áreas médias e descrição dos picos de aroma gerados pelo provador 4, a partir da análise sensorial do efluente cromatográfico da fração coração do óleo essencial, através da técnica Osme.....	136
Tabela 8: Índice de Kovats e íons majoritários obtidos na fragmentação por espectrometria de massas dos compostos voláteis tentativamente identificados da fração coração do óleo essencial de laranja.	140
Tabela 9: Descrições do aroma encontradas na literatura para os voláteis identificados neste experimento por CG-MS.	141

RESUMO GERAL

Compostos odoríferos responsáveis pelo aroma e sabor característicos da laranja são perdidos durante o processamento do suco concentrado congelado. Numa etapa posterior, tais compostos devem ser readicionados ao suco, por meio da incorporação integral do óleo essencial e/ou das essências aquosa e oleosa ao suco processado. Uma tendência moderna tem sido fracionar as referidas frações e, posteriormente, reincorporá-las ao produto.

O presente trabalho teve como objetivos: i) estudar a contribuição do óleo essencial e suas frações destiladas - cabeça, coração e cauda – na aceitação do suco de laranja concentrado congelado, através de testes sensoriais com consumidores, Análise de Superfície de Resposta (RSM) e Mapa de Preferência Interno (MDPREF), ii) estudar a contribuição do óleo essencial e suas frações destiladas no perfil de aroma e sabor do suco de laranja concentrado congelado, através de Análise Descritiva Quantitativa e Análise de Componentes Principais (ACP) e, iii) identificar através de cromatografia gasosa (CG), Osme (CG-olfatometria) e cromatografia gasosa-espectrometria de massas (CG-MS), compostos odoríferos importantes para o aroma e sabor do suco de laranja, presentes na(s) fração(ões) de importância significativa para o aroma e sabor do suco de laranja.

Num primeiro experimento, com o objetivo específico de verificar os efeitos das frações destiladas sobre a aceitação do suco de laranja concentrado congelado reconstituído junto a consumidores do produto, 27 diferentes formulações de suco de laranja foram elaboradas e avaliadas por 39 consumidores do produto através de escala hedônica estruturada de 9 pontos. Para a formulação das amostras, foi utilizado delineamento fatorial completo 3^3 . Os níveis testados variaram de 0,2 a 2,4 mL de fração/Kg de suco concentrado. Todos os provadores avaliaram todas as amostras. Os dados obtidos foram avaliados através de análise de regressão múltipla, Análise de Superfície de Resposta (RSM) e Mapa de Preferência Interno (MDPREF). Um modelo preditivo de segunda ordem ($r= 0,78$; $p<0,02$), mostrou que a fração cauda não apresentou efeito significativo ($p<0,10$) sobre a aceitação do suco de laranja. Os resultados ainda indicaram que a fração cabeça promoveu um efeito negativo ($p<0,002$) sobre a aceitação do suco, enquanto que níveis

mais altos de adição da fração coração promoveu um efeito significativamente positivo ($p < 0,02$) sobre a aceitação do mesmo. A RSM confirmou que os valores de aceitação do suco aumentaram à medida que diminuíram os níveis de adição da fração cabeça. Níveis de adição da fração coração variando entre 0,8 e 1,8 mL de fração/Kg de suco concentrado e da fração cabeça inferiores a 0,20 mL de fração/Kg de suco concentrado elevaram os níveis de aceitabilidade do suco de laranja para os valores máximos situados próximos a 6, correspondente ao termo “gostei ligeiramente” na escala hedônica. Segmentação dos consumidores foi obtida através do MDPREF, onde as amostras mais preferidas foram aquelas que continham baixos níveis da fração cabeça, confirmando os resultados obtidos através da RSM. O efeito da fração coração sobre a aceitação do suco de laranja não pode ser facilmente visualizado através da MDPREF, uma vez que amostras com altos níveis dessa fração foram distribuídas em todos os quadrantes do gráfico.

Numa etapa posterior, foi investigado o efeito das frações destiladas do óleo essencial sobre o perfil sensorial do suco de laranja concentrado congelado. Nove amostras de suco foram formuladas com níveis das frações destiladas do óleo essencial variando entre 0 e 2,4 mL de adição de fração/Kg de suco concentrado. As amostras foram avaliadas por uma equipe treinada de onze provadores, utilizando-se de metodologia baseada na Análise Descritiva Quantitativa (ADQ[®]). Os resultados indicaram que a fração coração foi capaz de mascarar o aroma e sabor de cozido e doce do suco “pumpout”, ao mesmo tempo que conferiu ao produto notas aromáticas descritas como laranja fresca e artificial e, de notas de sabores associadas a laranja natural, amargo e artificial. Fortes notas de aroma e sabor de casca de laranja foram encontradas no suco enriquecido com níveis mais altos de fração coração (2,4 mL de fração/Kg de suco concentrado). A fração cabeça, nas concentrações utilizadas, não se mostrou eficiente para mascarar o aroma e sabor de laranja passada e cozido do suco “pumpout”. Apesar da fração cauda ter conferido ao suco notas de aroma e sabor similares à fração coração, nesse estudo, ela mostrou-se menos potente que a fração coração na recuperação do aroma e sabor característicos do suco.

Uma vez que a fração coração foi aquela que promoveu, de fato, um impacto na aceitação do suco de laranja, apresentando também maior capacidade para restituir ao suco

seu aroma e sabor de laranja natural, ela constituiu-se objeto de estudo de um terceiro experimento, com o objetivo de se acessar a significância odorífera de cada um dos compostos voláteis presentes nessa fração. Assim, uma equipe sensorial treinada, avaliou a amostra através da técnica Osme (CGO). Os efluentes cromatográficos foram avaliados sensorialmente por quatro provadores selecionados da equipe sensorial descritiva, em triplicata. Os provadores com o auxílio de um “mouse” registravam numa escala estruturada mista de 9 pontos a intensidade do aroma percebido, sua duração e qualidade odorífera. Os dados coletados foram integrados pelo software SCDTI, produzindo-se um aromagrama, onde cada pico representava a importância odorífera do correspondente volátil. Posteriormente, a fração coração foi analisada através de espectrometria de massas (MS). Conjuntamente à MS os compostos foram tentativamente identificados através de Índice de Kovats.

Os descritores de qualidade de aroma dos compostos voláteis da fração coração mais frequentemente reportados pela equipe sensorial foram: laranja, limão, cidreira, menta/hortelã e floral. Descritores menos comuns, também foram citados, tais como: químico, gorduroso, plástico e desinfetante. Os provadores que compuseram a equipe sensorial treinada mostraram-se reprodutíveis e consensuais, no que diz respeito aos tempos de retenção dos voláteis reportados. O aromagrama ainda revelou que as regiões do aromagrama que continham maior número de compostos importantes para o aroma da fração coração apresentavam tempos de retenção superiores a 30 minutos, ou seja, após a saída do limoneno.

Dentre os compostos de maior impacto odorífero da fração coração identificados por espectrometria de massa e Índice de Kovats citam-se: α -pineno, sabineno, limoneno, mirceno, linalol e decanal entre outros. A comparação dos resultados gerados através da CG-olfatometria com aqueles obtidos através da CG-MS, demonstraram que o limoneno, volátil presente em maior concentração na fração coração, mostrou-se com reduzida importância odorífera, face à sua importância quantitativa nessa fração.

GENERAL ABSTRACT

Odoriferous compounds responsible for the aroma and taste characteristics of the orange, are lost during the processing of frozen, concentrated orange juice. At a later stage, these compounds should be added back to the juice, by incorporating the essential oil and/or aqueous and oil-soluble essences back into the processed juice. Lately processors have been fractionating these fractions before reincorporating them into the product.

The objectives of this research were: i) study the contribution of the essential oil and its distillation fractions – head, heart and tail – to the acceptance of the frozen concentrated orange juice, by way of sensory consumer tests, an analysis using response surface methodology (RSM) and internal preference mapping (MDPREF), ii) study the contribution of the essential oil and its distilled fractions to the aroma and taste profile of the frozen concentrated orange juice, using quantitative descriptive analysis and the principal component analysis (PCA) and, iii) identify those odoriferous compounds important to the aroma and taste of orange, present in the fractions, using gas chromatography (GC), Osme (GC-olfactometry) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

In the first experiment, with the specific objective of verifying the effects of the distillation fractions on the acceptance of the reconstituted frozen concentrated orange juice by consumers, 27 different formulations of orange juice were prepared and evaluated by 39 consumers of the product using a structured 9 point hedonic scale. A complete 3^3 factorial design was used to determine the sample formulations. The levels tested varied from 0.2 to 2.4 mL fraction/Kg concentrated juice. All the judges evaluated all the samples. The data obtained were evaluated by a multiple regression analysis, analysis using response surface methodology (RSM) and internal preference mapping (MDPREF). A second order predictive model ($r = 0.78$; $p < 0.02$), showed that the tail fraction had no significant effect ($p < 0.10$) on the acceptance of the orange juice. The results also indicated that the head fraction produced a negative effect ($p < 0.002$) on the acceptance of the juice whilst high levels of addition of the heart fraction promoted a significantly positive effect ($p < 0.02$).

RSM confirmed that the values for the acceptance of the juice increased with decrease in the levels of addition of the head fraction. Levels of addition of the heart fraction varying between 0.8 and 1.8 mL fraction/Kg concentrated juice and of the head fraction below 0.20 mL fraction/Kg concentrated juice, increased the acceptability of the orange juice to the maximum values, which were near to 6, corresponding to the term “liked slightly” on the hedonic scale. Consumer segmentation was obtained using MDPREF, showing that the most preferred samples were those containing low levels of the head fraction, confirming the results obtained using RSM. The effect of the heart fraction on the acceptance of the orange juice is not easy to see using MDPREF, since samples with high levels of this fraction were scattered in all the quadrants of the graph.

In a later stage, the effect of the distilled essential oil fractions on the sensory profile of the frozen, concentrated orange juice was investigated. Nine juice samples were formulated containing levels of distilled essential oil fractions varying from 0 to 2.4 mL fraction/Kg concentrated juice. The samples were evaluated by a trained sensory panel of eleven judges, using methodology based on the quantitative descriptive analysis (QDA[®]). The results indicated that the heart fraction was capable of masking the cooked and sweet aromas and tastes in the pumpout juice, at the same time conferring aromatic notes described as fresh and artificial orange to the product, and taste notes associated with natural, bitter and artificial orange. Strong notes of the aroma and taste of orange peel were found in the juice enriched with higher levels of heart fraction (2.4 mL fraction/Kg concentrated juice). In the concentrations used, the head fraction was not efficient in masking the aromas and tastes of overripe and cooked orange in the pumpout juice. Although the tail fraction conferred to the juice aroma and taste notes similar to those conferred by the heart fraction, in this study it was shown to be less potent than the heart fraction in recuperating the characteristic aroma and taste of the juice.

Since it was the heart fraction which really promoted an impact on the acceptance of the orange juice, presenting a greater capacity to restore the natural orange aroma and taste to the juice, this fraction was the object of study of the third experiment, in which the objective was to assess the odoriferous significance of each of the volatile compounds

present in this fraction. Thus a trained sensory panel evaluated the sample using the Osme (GCO) technique. A sensory evaluation was made in triplicate of the chromatographic effluents, by four judges selected from the descriptive sensory panel. Using a mouse, the judges registered the intensity, duration and odoriferous quality of each aroma perceived, using a 9 point mixed structured scale. The data collected were integrated using the software SCDTI, producing an aromagram, where each peak represented the odoriferous importance of the corresponding volatile. Subsequently the heart fraction was analyzed by mass spectroscopy (MS). Together with the MS, a tentative identification of the compounds was made using the Kovats Index.

The quality descriptors most frequently reported by the sensory panel for the volatile aroma compounds of the heart fraction were: orange, lime, lemon grass, mint and floral. Less common descriptors cited were: chemical, fatty, plastic and disinfectant. The judges composing the trained sensory panel were shown to be reproducible and consensual with respect to the retention times of the reported volatiles. The aromagram also revealed that the regions of the aromagram containing greater numbers of compounds of importance for the aroma of the heart fraction, had retention times greater than 30 minutes, that is, they left the column after the exit of limonene.

Of the heart fraction compounds showing greater odoriferous impact, the following were identified by mass spectroscopy and the Kovats Index: α -pinene, sabinene, limonene, myrcene, linalool and decanal. A comparison of the results produced by GC-olfactometry with those obtained by GC-MS, showed that limonene, the volatile present in the greatest concentration in the heart fraction, had reduced odoriferous importance when one considers its quantitative importance of this fraction.

INTRODUÇÃO GERAL

Nos últimos anos, o consumo de suco de laranja tem aumentado em todo o mundo. Para vencer a grande competitividade existente neste setor, as indústrias têm procurado fornecer ao consumidor, suco com qualidade física, química, microbiológica e sensorial cada vez melhor. Assim, a busca por um sabor mais próximo do suco fresco, tem sido motivo de inúmeras pesquisas atualmente (Bovill, 1996).

Para a produção de suco concentrado a partir de suco fresco, se faz necessária a remoção de água. Infelizmente, junto com a água, são retirados os compostos odoríferos responsáveis pelo aroma e sabor característico da fruta, destacando-se entre eles os componentes voláteis do óleo essencial (Shaw, 1991; Redd et al., 1992).

Para a recuperação do aroma original, tais compostos, juntamente com o óleo essencial, são readicionados ao suco, numa etapa posterior. Esta readição pode ser feita tanto através da incorporação integral do óleo essencial, como por meio do acréscimo de frações destiladas do mesmo. As frações são obtidas através de destilação fracionada, onde a temperatura e o vácuo são cuidadosamente controlados, resultando em misturas de compostos odoríferos com características específicas de aroma (Redd et al, 1992; Redd and Hendrix, 1993).

Desta forma, dentre outros fatores, a qualidade sensorial do suco de laranja é função: i) do perfil de voláteis odoríferos presentes no óleo essencial e ii) da proporção com que cada uma das frações é reincorporada ao suco. O conhecimento qualitativo e quantitativo dos compostos voláteis presentes em cada uma das frações anteriormente citadas, possibilita a elaboração de sucos de laranja com características sensoriais distintas, apresentando maior competitividade em mercados consumidores específicos (Shaw, 1991).

Por mais de 20 anos, a cromatografia gasosa (CG) tem sido utilizada por cientistas,

como uma ferramenta extremamente útil para a separação e quantificação de compostos voláteis responsáveis pelo aroma dos alimentos. Para a identificação de cada composto, a técnica de espectrometria de massa (MS) tem sido a mais frequentemente empregada.

Entretanto, a presença de um composto volátil em um produto, não implica que, necessariamente, este tenha impacto significativo no aroma e/ou sabor do produto. Na verdade, muitos dos voláteis presentes em um alimento, sequer possuem qualquer odor (Da Silva et al, 1994).

Na CGO, o efluente cromatográfico, após deixar o cromatógrafo, é misturado ao ar sintético umidificado, e conduzido por meio de um tubo de vidro até o nariz de um provador treinado. Cada componente, que elui da coluna, é avaliado pelo provador que verbaliza para um segundo indivíduo, informações sobre a qualidade, intensidade e/ou tempo de duração do aroma. Comparando-se as informações fornecidas pela CGO com as informações contidas no cromatograma e espectrograma de massa, é possível identificar quais compostos são realmente importantes para cada nota aromática do produto (Da Silva et al., 1994).

A CGO é um exemplo interessante de como testes sensoriais realizados, quer com consumidores, quer com indivíduos treinados, tem auxiliado o cientista da área de alimentos a determinar a proporção ideal de cada volátil que deve ser adicionado ao produto, para se reforçar certas características do mesmo.

No Brasil, a indústria cítrica tem explorado muito pouco a possibilidade de reforçar características sensoriais específicas de aroma e sabor de suco de laranja, através de técnicas avançadas na área de química de aromas e Análise Sensorial.

Os objetivos do presente trabalho são:

- Estudar a aceitação e preferência do consumidor brasileiro com relação ao sabor do suco de laranja utilizando teste de aceitação;

- Estudar a contribuição individual e conjunta do óleo essencial e suas frações (cabeça, coração e cauda) no sabor final do suco de laranja, através de ADQ (Análise Descritiva Quantitativa) e Superfície de Resposta;
- Adaptar o cromatógrafo à gás a um olfatômetro e otimizar o uso de "software" para aquisição de dados sensoriais de tempo e intensidade (SCDTI), para avaliação sensorial do efluente cromatográfico, utilizando a técnica do Osme;
- Identificar através de CGO (CG-olfatometria) e MS (Espectrometria de Massas), compostos odoríferos importantes para o aroma e sabor do suco de laranja, presentes em cada uma das frações aromáticas.

CAPÍTULO I
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. ÓLEOS E ESSÊNCIAS CÍTRICAS

A produção mundial de cítricos, nos últimos quatro anos, situou-se próxima a 60 milhões de toneladas e movimentou cerca de 2 bilhões de dólares. Embora a Espanha, México, Itália, China e Egito tenham contribuído para esses valores, o Brasil e os Estados Unidos da América, notadamente o estado da Flórida, são os principais produtores de laranja, possuindo respectivamente 150 milhões e 60 milhões de pés de fruta (Bovill, 1996; Abecitrus, 2000).

O Brasil tem se mantido como o maior produtor de laranjas do mundo por mais de uma década, desde que sucessivas geadas atingiram a Flórida. Na próxima década a perspectiva de aumento de consumo de suco concentrado congelado de laranja nos Estados Unidos e Canadá é de 1,5% ao ano, enquanto que na Europa e o resto no mundo, é de cerca de 4% ao ano (Abecitrus, 2000; Bettini, 1995; Boot and Schöttler, 1989).

Ainda que o suco concentrado congelado seja o principal produto da indústria cítrica brasileira (Bettini, 1995), vários subprodutos podem ser obtidos durante o processamento do suco de laranja. A Figura 1 mostra o fluxograma de obtenção desses subprodutos, onde se destacam: i) o óleo essencial, também conhecido como óleo prensado a frio), ii) a essência oleosa, referenciada como óleo essência ou "oil phase" e, iii) a essência aquosa, algumas vezes citada simplesmente como aroma. Uma vez que todos os componentes voláteis da laranja se encontram nessas diferentes frações, elas possuem grande aplicação tecnológica e elevado valor comercial (Matthews and Braddock, 1987).

O óleo essencial é o principal subproduto da indústria cítrica, não só pelo volume processado, mas principalmente porque é um produto caro, possuindo alto valor agregado. Além de poder ser usado como flavorizante, o óleo essencial ainda pode ser usado como matéria-prima para extração de outros produtos como d'limonene, octanal,

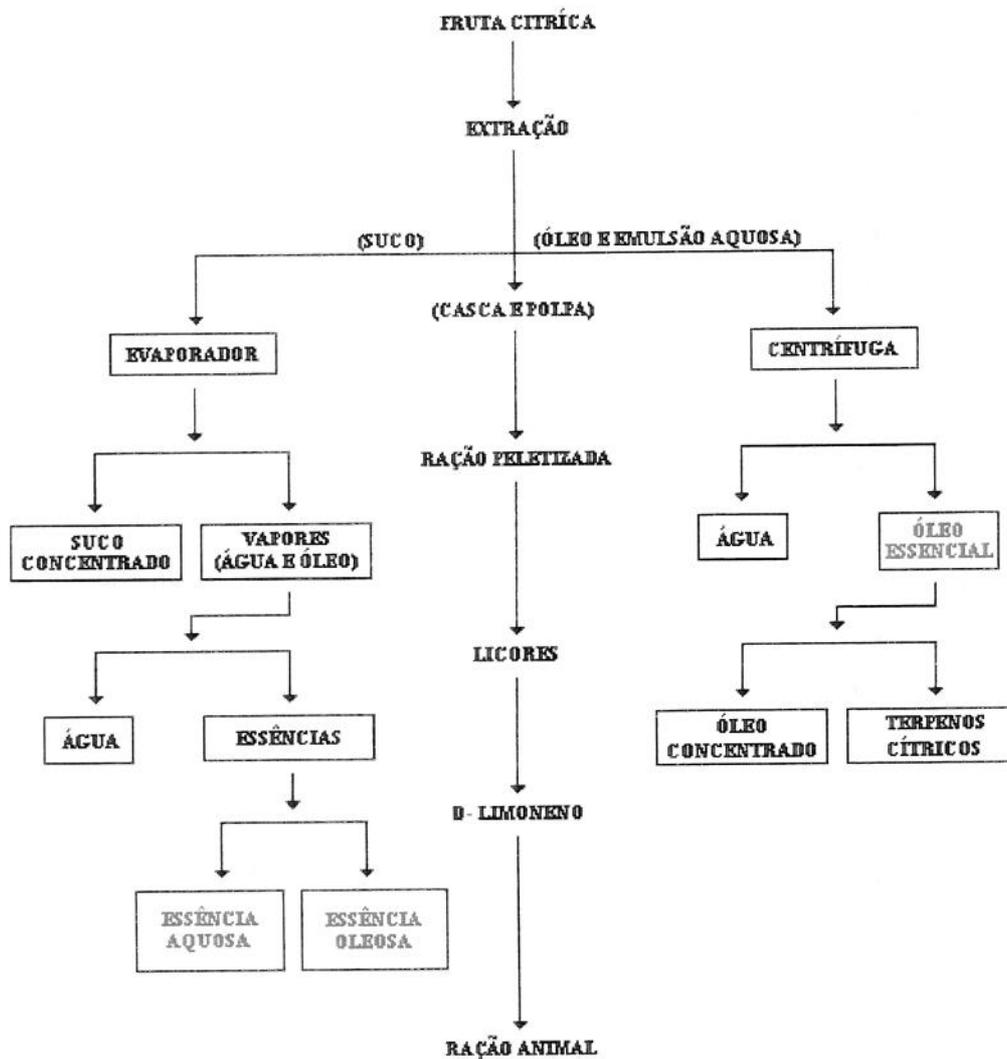


Figura 1: Fluxograma mostrando subprodutos do processamento de suco de laranja concentrado.

decanal, linalol, sinensal, etil butirato e valenceno, os quais também possuem elevado valor comercial (Bovill, 1996).

Na indústria de alimentos, os óleos cítricos têm seu maior emprego, junto ao setor de bebidas, sorvetes e condimentos. Na indústria de perfumaria e cosmética, os óleos cítricos são utilizados na formulação de cremes, sabonetes e xampus. Na indústria farmacêutica/química, eles têm sido empregados com maior frequência para fabricação de inseticida e borracha (Shaw, 1991; Matthews and Braddock, 1987).

As essências, aquosa e oleosa, são também dois importantes subprodutos usados como aromatizantes, atribuindo sabor característico e aroma "de fresco" tanto ao suco concentrado de laranja como a outros produtos alimentícios, onde este aroma é desejável (Moshonas and Shaw, 1990; Kimball, 1991).

Uma vez que o óleo essencial e as essências cítricas são extraídos do próprio suco, são considerados produtos naturais (GRAS), não havendo necessidade de declará-los no rótulo, quando usados em produtos alimentícios (Redd and Hendrix, 1993).

1.1. Óleo Essencial

Furia (1968), citado por Redd and Hendrix (1993), definiu como óleo essencial, uma substância oleosa, extraída de planta através de métodos variados, e que geralmente tem o aroma e sabor característicos da planta de origem.

O óleo essencial cítrico de laranja, também conhecido como óleo prensado a frio, está presente na casca, especificamente nas vesículas de óleo da camada mais externa da fruta, o flavedo (Shaw, 1977). No Brasil, devido à utilização de extratoras do tipo "FMC IN LINE", a recuperação desse óleo é feita simultaneamente à extração do suco (Boot and Schöttler, 1989). Assim, durante a compressão da fruta na extratora, as células de óleo são rompidas e o óleo é arrastado por um jato de água, resultando em uma mistura de água, óleo

e sólidos finos provenientes da casca. Após passagem por peneiras tipo "finisher" para a remoção de detritos, a emulsão aquosa resultante contém de 1 a 3% de óleo, o qual será removido por centrifugação. Após a centrifugação, o óleo é conduzido a um tanque de aço inoxidável, e mantido entre -25°C e -5°C por aproximadamente 20 dias, para a separação das ceras e subsequente remoção das mesmas. O armazenamento do produto final deve ser feito entre -15°C e -22°C , para manutenção da qualidade do aroma (Ranganna et al., 1981).

O óleo essencial é formado por materiais voláteis e não voláteis (Shaw, 1977). Os compostos não voláteis presentes no óleo essencial, representam de 1% a 1,5% do produto (Shaw, 1991; Moshonas and Shaw, 1990; Wolford et al., 1971; Shaw and Coleman, 1974). Esses compostos têm sido identificados como ceras, cumarinas, flavonóides, carotenóides, tocoferol, ácidos graxos e esteróis (Shaw, 1977).

Na fração volátil do óleo essencial de laranja, já foram identificados cerca de 116 diferentes compostos, entre eles, 5 ácidos, 20 álcoois, 25 aldeídos, 16 ésteres, 6 cetonas e 31 hidrocarbonetos (Kimball, 1991). Cerca de 95% dessa fração é composta pelo d'limonene, um monoterpene, o qual apesar de possuir um aroma cítrico de baixa potência, é considerado o volátil mais importante no aroma e sabor de laranja. O d'limonene pode ainda atuar também como carreador de aroma para compostos odoríferos lipossolúveis de menor peso molecular, os quais também são importantes para o desenvolvimento do aroma pleno da fruta (Temelli et al., 1990; Shaw, 1991).

A análise do óleo essencial de laranja Valência por cromatografia gasosa e espectrometria de massa, tem mostrado que o composto d-limoneno é seu maior constituinte. Dos compostos oxigenados, o linalol e decanal são os que se apresentam em maior proporção, sendo considerados, dos compostos oxigenados, os mais importantes contribuintes do aroma e sabor da laranja. Octanal, neral, geranial, citronelal, β -sinensal, α -sinensal e nootkatone, também compostos oxigenados, mostram-se também como contribuintes significativos no aroma e sabor característico de laranja (Vora et al., 1983).

Do óleo essencial são retirados o d'limonene (utilizado na indústria química e farmacêutica) e os componentes oxigenados menos voláteis, os quais podem posteriormente ser readicionados ao suco. A readição tem por objetivo, reforçar o aroma e o sabor do produto sem aumentar seu nível de óleo (Shaw, 1977). Em concentração adequada, o d'limonene é um importante contribuinte para o aroma do suco de laranja, entretanto, em produtos onde ele é adicionado em altas concentrações, esse volátil confere sabor de óleo queimado, reduzindo a qualidade sensorial do alimento (Kimball, 1991).

O óleo essencial pode também ser destilado e concentrado. O óleo destilado mostra diferença na composição e aroma, quando comparado ao óleo essencial correspondente (Shaw, 1977), mas também pode ser usado como flavorizante (Bettini, 1995; Shaw, 1979).

Shaw (1979) revisou criticamente os dados quantitativos relativos aos componentes voláteis de óleos essenciais cítricos. O autor enfatizou a importância da exatidão desses valores quantitativos, visto que somente uma proporção específica dos vários voláteis é capaz de criar o aroma e sabor único de cada espécie cítrica.

Assim, a qualidade dos óleos cítricos, está fundamentada em atributos de aroma, os quais variam em função da multiplicidade dos voláteis odoríferos presentes nos óleos, e suas respectivas concentrações (Kimball, 1991). A qualidade do óleo essencial pode ser avaliada através da análise sensorial de seu aroma. Alternativamente a qualidade pode ser também avaliada através do sabor de um suco recém reconstituído, preparado a partir do suco concentrado desodorizado ("pumpout"), ao qual o óleo cítrico foi adicionado (Gaffney et al., 1996; Shaw, 1991).

1.2. Essências Cítricas: aquosa e oleosa

As essências cítricas naturais são constituídas por componentes voláteis odoríferos, e obtidas via de regra, durante a concentração do suco cítrico (Wolford et al.,

1969). Na etapa de concentração do suco (Figura 1) as essências cítricas são coletadas por uma unidade recuperadora de essências, localizada no primeiro e/ou no segundo estágio do evaporador. Durante a coleta, esses componentes odoríferos são separados em uma fase aquosa, chamada essência aquosa, e uma fase oleosa, conhecida como óleo essência, essência oleosa ou "oil phase" (Shaw, 1991). Ambas as frações tem notas de aroma frutado e floral, características do suco de laranja fresco (Redd and Hendrix, 1993).

A qualidade do aroma das essências cítricas varia de acordo com o cultivar da laranja, estação da colheita e do tipo de evaporador empregado na concentração do suco. Entretanto, essas variações podem ser minimizadas através de mistura de frações destiladas das próprias essências, as quais podem ser reincorporadas a uma determinada essência, para adicionar ou reforçar uma determinada nota aromática (Redd et al., 1992; Moshonas and Shaw, 1990; Veldhuis, 1971).

As essências cítricas devem ser armazenadas sem exposição à luz e sob temperaturas inferiores a -18°C , para evitar a degradação do d-limoneno, o que resultaria na deterioração da essência e seu aroma (Ranganna et al., 1981).

Num esforço de padronizar o mercado de essências, muitos métodos químicos de avaliação da potência e qualidade das essências cítricas têm sido desenvolvidos. Entretanto, quando o uso das mesmas se destina a produtos alimentícios, a avaliação sensorial é ainda a mais utilizada para se avaliar adequadamente as essências (Redd and Hendrix, 1993).

1.2.1. Essência aquosa

A essência aquosa é também referida como aroma cítrico natural, fase aquosa ou simplesmente aroma/essência (Shaw, 1991). Ela pode ser definida como aroma cítrico natural, 100% puro, o qual contém a fração hidrossolúvel do complexo aroma da laranja, recuperado como subproduto na concentração do suco (Redd and Hendrix, 1993).

A essência aquosa é predominantemente uma solução água/etanol (12 a 15% de etanol), contendo a maioria dos componentes voláteis odoríferos do suco, os quais refletem qualitativa e quantitativamente o sabor e aroma da bebida original (Moshonas and Shaw, 1984). Os hidrocarbonetos, que compreendem 95% dos óleos cítricos, são componentes minoritários nessas frações, enquanto o etanol é o maior constituinte orgânico presente. A referida essência ainda contém 10 ácidos, 36 álcoois, 22 aldeídos, 25 ésteres, 11 cetonas, 4 óxidos e compostos mistos, dentre eles, o sulfeto de hidrogênio (Moshonas and Shaw, 1986).

A relação quantitativa dos constituintes individuais é crítica para obtenção do "sabor de suco fresco", e qualquer alteração desta relação, pode resultar em uma essência de qualidade questionável (Moshonas and Shaw, 1984). Se a essência for de boa qualidade, o sabor e aroma de fresco podem ser facilmente recuperados. Assim, os trabalhos científicos mais recentes, dão importância para a análise quantitativa na verificação da qualidade de essências cítricas (Bazemore, 1996).

1.2.2. Essência Oleosa

A essência oleosa é um produto incolor, que contém compostos lipossolúveis da casca e suco da laranja. Também é referida como "oil phase", fase oleosa ou óleo essência (Johnson and Vora, 1983).

A essência oleosa contém a maioria dos componentes encontrados na essência aquosa e no óleo essencial, e apresenta aroma similar ao obtido pela combinação dos mesmos. Esta essência é utilizada como flavorizante de produtos de laranja, e recentemente tem sido fracionada para fornecer frações específicas dos voláteis responsáveis pelo aroma e sabor do suco de laranja, como ésteres e aldeídos, os quais podem ser adicionados à essência aquosa para reforçar algumas propriedades específicas de sabor da mesma (Redd and Hendrix, 1993; Shaw et al., 1990).

Os compostos aromáticos mais importantes, encontrados por Johnson e Vora (1983), na essência oleosa de laranja Valência foram: acetato de etila, acetaldeído, butirato de etila, hexanal, trans-2-hexenal, octanal, decanal, neral e geranial. Dentre os hidrocarbonetos terpênicos, o d-limoneno (93,6%) e o valenceno (1,7%) foram os compostos encontrados em maior concentração.

Braddock and Kesterson (1976) observaram que a essência oleosa geralmente apresenta uma menor relação aldeído/éster que o óleo essencial prensado a frio, e isto confere uma maior característica de "aroma de suco fresco" a esta essência. Entretanto, Ranganna et al. (1981) acreditam que é a alta concentração de valenceno na essência oleosa, que proporciona uma notável diferença desta com relação ao óleo essencial. Embora a essência oleosa contenha alguns componentes voláteis encontrados no suco, ela é majoritariamente constituída por componentes voláteis encontrados no óleo da casca. Ela difere do óleo essencial quanto ao aroma e sabor, pois carece dos compostos de alto ponto de ebulição. Por sua vez, os compostos mais voláteis, de baixo ponto de ebulição, dão à essência oleosa um agradável "bouquet", o qual lembra o aroma e sabor de laranja fresca (Moshonas and Shaw, 1990).

A essência oleosa pode ser destilada, e desta forma, pode-se reduzir sua concentração de óleo, preservando a maioria dos componentes voláteis que lhe conferem aroma e sabor de laranja (Coleman and Shaw, 1971). Ela vem sendo usada para readicionar aroma fresco e "bouquet" natural tanto ao suco processado, como para uma variedade de produtos, quais sejam: bebidas carbonatadas, xaropes, sorvetes, gelatinas, cremes, entre outros (Redd and Hendrix, 1993).

2. AROMA E SABOR DE SUCO DE LARANJA CONCENTRADO

O aroma e sabor do suco de laranja, cuja importância econômica é tão grande para o Brasil, vem sendo estudados há muitos anos (Kirchner and Miller, 1957; Wolford et al., 1962; Attaway et al., 1962; Shaw, 1979; Johnson and Vora, 1983; Bettini,

1995). Esses estudos concentraram-se particularmente na análise qualitativa e quantitativa das frações aromáticas anteriormente citadas neste trabalho, quais sejam: óleo essencial cítrico e essências aquosa e oleosa. De um modo geral, esses estudos verificaram que existe uma grande similaridade entre o odor dessas frações aromáticas, sendo que todas elas possuem aroma cítrico.

Entretanto, conforme observa Shaw (1991), se o consumidor tiver à frente um copo de suco de laranja fresco, ele perceberá um odor bastante diferente e bem mais sutil, daquele que ele perceberia ao descascar a laranja. Assim, ainda que o óleo essencial cítrico da casca, constitua-se numa fração muito importante quantitativa e qualitativamente do aroma e sabor do suco de laranja, a fração de voláteis carbonilados presentes nas essências aquosa e oleosa, são também importantes no aroma e sabor da fruta (Moshonas and Shaw, 1986; Wolford et al., 1962; Wolford et al., 1965; Wolford and Attaway, 1967; Attaway et al., 1962).

Por outro lado, suco que não contém absolutamente nenhuma quantidade de óleo essencial cítrico da casca, é relativamente insípido, apesar de possuir um leve sabor verdolengo e desagradável (Blair et al., 1952). Portanto, o aroma cítrico fresco, advém tanto dos voláteis odoríferos presentes no óleo essencial cítrico, como daqueles presentes naturalmente no suco da fruta (Moshonas and Shaw, 1990; Hall and Wilson, 1955).

Segundo Ahmed et al. (1978), o aroma e sabor cítrico característico do suco de laranja, é resultado de uma mistura complexa de vários voláteis presentes em concentrações bem específicas no suco, dentre os quais, os mais importantes são: acetaldeído, citral, butirato de etila, limoneno, linalol, octanol e α -pineno. Com exceção do butirato de etila, todos estes voláteis são encontrados no óleo essencial cítrico. O acetaldeído e o butirato de etila são encontrados notadamente no suco da laranja, ou seja, nas frações intituladas, essências aquosa e oleosa.

Durante o processamento do suco de laranja, muitos dos voláteis odoríferos

presentes no suco da fruta, são perdidos por degradação química, térmica, oxidativa, ou simplesmente evaporação. Assim, o suco concentrado que deixa o evaporador, é relativamente insípido e seu aroma e sabor, necessitam ser recuperados antes que o produto seja colocado no mercado consumidor (Berry and Veldhius, 1977).

Até algum tempo atrás, o processamento do suco cítrico concentrado, sempre vinha acompanhado da adição de concentrações já estabelecidas de óleo essencial, essências aquosa e oleosa (Berry and Veldhius, 1977). Atualmente, uma nova tendência na aromatização do suco concentrado, tem sido aplicar às frações óleo essencial, essência aquosa e essência oleosa, um processo de destilação fracionada, onde o vácuo e o calor são cuidadosamente controlados. Desta forma, componentes mais voláteis não são perdidos durante a destilação e importantes constituintes aromáticos com baixo ponto de ebulição, como acetaldeído e etil butirato, são recuperados (Redd and Hendrix, 1993). Uma vez obtidas as frações destiladas, estas são readicionadas ao suco, reforçando notas específicas de aroma e sabor importantes para o produto, como o aroma de fruta fresca, aroma floral, verde, entre outras (Redd et al., 1992).

Atualmente, frações altamente concentradas vem sendo utilizadas para aromatizar sucos processados, com a finalidade principal de recriar o aroma original do produto e atender demandas específicas do mercado consumidor (Redd and Hendrix, 1993). Neste caso, aromistas utilizam uma combinação de óleos essenciais e frações destiladas, para criar no produto processado, o aroma original da fruta, realçando características que foram perdidas ou que sofreram alguma alteração durante o processamento (Tyrrel, 1992).

Bettini (1995) avaliou cromatográfica e sensorialmente amostras de suco fresco, suco fresco pasteurizado e suco congelado concentrado e concluiu que é possível produzir suco concentrado e pasteurizado similar ao suco fresco, se cuidados especiais forem tomados na manipulação e armazenamento das essências aquosa e oleosa e do óleo essencial. A autora ainda afirma que essas frações são importantes para a boa qualidade do aroma, desde que sejam utilizadas nas dosagens ideais, obtendo-se um balanceamento

perfeito entre elas, similar ao encontrado na fruta "in natura" (Bettini and Shaw, 1998).

3. ANÁLISE SENSORIAL

3.1. Metodologia convencional de testes com consumidores

Os testes afetivos tem por objetivo, conhecer a opinião pessoal de um determinado grupo de consumidores, em relação a um ou mais produtos. Essa opinião pode ser dada com relação ao produto de uma forma global, ou com relação a apenas algumas características específicas do produto. Testes afetivos têm sido muito utilizados por fabricantes ou prestadores de serviços, e constituem-se em uma ferramenta fundamental e valiosa no desenvolvimento, otimização e garantia da qualidade de produtos (Stone and Sidel, 1993; Meilgaard et al., 1988).

Os testes afetivos podem ser classificados em dois tipos: os testes de aceitação, que avaliam o quanto os consumidores gostam ou desgostam de um ou mais produtos; e os testes de preferência, que medem a preferência dos consumidores de um produto sobre os demais (Meilgaard et al., 1988).

Testes de preferência são chamados "testes de escolha forçada", porque obrigam o provador a escolher um ou mais produtos. Esses testes, entretanto, não indicam o grau de aceitação das amostras avaliadas. Os testes de preferência mais utilizados são: comparação pareada, ordenação e preferência múltipla variada (Meilgaard et al., 1988).

No método de comparação pareada, o provador recebe duas amostras codificadas e é solicitado a indicar qual dos produtos ele/ela prefere (Figura 2). O teste é relativamente fácil de se organizar e aplicar. Há somente duas ordens possíveis de apresentação (A-B e B-A) e os provadores geralmente avaliam somente um par de produtos em uma sessão, sem repetição (Stone and Sidel, 1993). A análise dos resultados é realizada através de teste estatístico do X^2 -quadrado, que se baseia no número total das respostas, no

número de respostas indicando uma determinada amostra como a mais preferida e no nível de significância especificado para o teste (Amerine et al., 1965).

Nome: _____	Data: _____
<p>Por favor, prove da esquerda para a direita as duas amostras codificadas de suco de laranja e faça um círculo na amostra de sua preferência.</p>	
421	596
Comentários: _____	

Figura 2: Ficha de avaliação sensorial para teste de comparação pareada

O teste de comparação múltipla variada é uma variação do teste de comparação pareada. Nele, ao invés de serem avaliadas duas amostras, são avaliados três ou mais produtos, os quais devem ser apresentados aos pares. Esses pares de amostras são compostos de forma a que todas as amostras sejam testadas umas contra as outras. Se o número de amostras for elevado, pode-se utilizar um delineamento de blocos incompletos (Meilgaard et al., 1988). Apesar de ser um teste mais informativo que o de comparação pareada, é um teste que demanda mais tempo para sua realização (Stone and Sidel, 1993).

Outro teste de preferência bastante utilizado, é o teste de ordenação, onde o provador recebe simultaneamente três ou mais amostras codificadas, de forma aleatorizada, e é solicitado que as avalie e as ordene em ordem crescente ou decrescente de preferência (Figura 3). A análise dos resultados é feita através do método de Friedman (Tabela de Newell e Mac Farlane) (Newell and Mac Farlane, 1987), onde a cada amostra, em cada

juízo, é dado um valor correspondente à posição em que a amostra foi ordenada; se a amostra foi ordenada na primeira posição, ela recebe o valor 1, se a amostra foi ordenada na última posição, recebe o valor correspondente à última posição. Posteriormente é construída uma tabela contendo tanto os valores que cada amostra recebeu, como a soma destes. Se a diferença entre a soma obtida para duas amostras for maior ou igual à diferença crítica entre os totais de ordenação encontrada na Tabela de Newell e Mac Farlane, conclui-se que as amostras diferem significativamente ($p \leq 0,05$) entre si (Meilgaard et al., 1988).

Nome: _____	Data: _____		
Por favor, avalie da esquerda para a direita cada uma das amostras de suco de laranja e coloque-as em ordem crescente de preferência.			
_____	_____	_____	_____
- preferida			+ preferida
Comentários: _____			

Figura 3: Ficha de avaliação sensorial para teste de ordenação.

O teste de aceitação tem por objetivo avaliar o quanto o consumidor gosta ou desgosta de um ou mais produtos. Embora este teste não avalie diretamente a intenção de compra do produto, nem dimensione a porção do mercado que, de fato, adquirirá o produto, o teste de aceitação tem sido muito útil como um teste a ser aplicado antes dos testes de pesquisa de mercado, os quais incluem estratégia de propaganda, preço e embalagem do produto, de forma a prever o sucesso de venda do mesmo (Stone and Sidel, 1993).

Para se avaliar a aceitação de um ou mais produtos, a escala hedônica estruturada verbal de 9 pontos, é provavelmente o método sensorial mais utilizado (Meilgaard et al., 1988).

A escala hedônica pode ser não estruturada ou estruturada, sendo que esta última pode ser verbal ou mista. A representação gráfica da escala não estruturada é uma linha simples, geralmente de 9 cm, onde os extremos da escala são ancorados somente em termos verbais, com ausência de valores numéricos (Figura 4). Na escala estruturada os intervalos podem ser rotulados apenas com termos hedônicos (Figura 5) ou com termos verbais ancorados a números (mista) (Figura 6) (Stone and Sidel, 1993). A aceitação de um determinado produto ainda pode ser avaliada através de escala hedônica facial, onde cada termo verbal da escala é substituído por uma figura contendo a expressão facial correspondente ao termo (Figura 7).

De todas as possibilidades anteriormente citadas, existe uma maior utilização da escala estruturada verbal de 9 pontos (Figura 5), devido principalmente à sua simplicidade e facilidade de uso até por consumidores com instrução acadêmica mínima. Por não apresentar números, essa escala evita o efeito de preferência ou aversão do consumidor por algum número. Através dessa escala, tem se verificado que as diferenças entre os produtos são reprodutíveis entre diferentes grupos de provadores. Assim, a escala hedônica tem sido frequentemente usada por diversas empresas, devido à sua confiabilidade e validade dos resultados (Stone and Sidel, 1993).

Nome: _____ Data: _____

Por favor, prove a amostra codificada de suco de laranja e use a escala abaixo para indicar o quanto você gostou ou desgostou da amostra.

AMOSTRA _____

_____	_____
desgostei muitíssimo	gostei muitíssimo

Comentários: _____

Figura 4: Exemplo de ficha para teste de escala hedônica não estruturada

Nome: _____ Data: _____

Por favor, prove a amostra codificada de suco de laranja e use a escala abaixo para indicar o quanto você gostou ou desgostou da amostra.

AMOSTRA _____

- ___ gostei muitíssimo
- ___ gostei muito
- ___ gostei moderadamente
- ___ gostei ligeiramente
- ___ nem gostei /nem desgostei
- ___ desgostei ligeiramente
- ___ desgostei moderadamente
- ___ desgostei muito
- ___ desgostei muitíssimo

Comentários: _____

Figura 5: Exemplo de ficha para teste de escala hedônica estruturada verbal

Nome: _____ Data: _____

Por favor, prove a amostra codificada de suco de laranja e use a escala abaixo para indicar o quanto você gostou ou desgostou da amostra.

AMOSTRA _____

9 - gostei muitíssimo
 8 - gostei muito
 7 - gostei moderadamente
 6 - gostei ligeiramente
 5 - nem gostei /nem desgostei
 4 - desgostei ligeiramente
 3 - desgostei moderadamente
 2 - desgostei muito
 1 - desgostei muitíssimo

Comentários: _____

Figura 6: Exemplo de ficha para teste de escala hedônica estruturada mista

Nome: _____ Data: _____

1 2 3 4 5 6 7

Figura 7: Exemplo de ficha para teste de escala hedônica facial

Há entretanto, algumas controvérsias com relação ao uso da escala hedônica. Segundo Stone and Sidel (1993) existe falta de evidência clara sobre a igualdade de seus intervalos, ou seja, a distância psicológica entre duas categorias não é

necessariamente igual à de outras duas, tal como ocorre com a distância física. Além disso, pode haver variabilidade nas respostas dos provadores, os quais podem diferir quanto ao grau que gostam de cada produto avaliado (Chauchan and O'Mahony, 1993), bem como haver variabilidade nas respostas devido ao tipo e complexidade do estímulo, forma e ordem com que o mesmo é apresentado, entre outras (Moskowitz, 1981).

Os resultados dos testes afetivos, como em outros métodos sensoriais, podem sofrer influência de fatores de ordem física ou psicológica. Dentre eles, a possibilidade de que uma amostra exerça influência sobre a amostra subsequente (efeito de contraste ou adaptação), é muito comum. Esse efeito, de natureza psicológica e fisiológica, é chamado "first order carry over effect" (Amerine et al., 1965). Para minimizar tais efeitos nos testes sensoriais, sugere-se que as amostras sejam apresentadas ao provador de forma balanceada, e não apenas aleatorizada. MacFie et al. (1989) recomenda o uso de quadrados latinos, onde as amostras são apresentadas aos consumidores em blocos completos e balanceados entre consumidores, quanto a ordem de apresentação. Através desse delineamento cada amostra ocorre igual número de vezes em cada posição, sendo precedida e sucedida por cada uma das demais amostras, o mesmo número de vezes.

A análise dos resultados dos testes afetivos, utilizando-se o método de escala hedônica, é tradicionalmente realizada através de ANOVA (Análise de Variância) e Teste de Tukey (Stone and Sidel, 1993).

Os testes afetivos podem ser classificados, de acordo com o local em que são realizados, em: testes de laboratório, testes de uso doméstico ou testes de localização central (Stone and Sidel, 1993).

O teste de aceitação em laboratório é o mais frequentemente usado, porque além de conveniente, oferece um controle maior sobre todos os aspectos do teste, apresentando rápido retorno dos resultados e um baixo custo (Stone and Sidel, 1993).

Neste tipo de teste, o número recomendado de provadores situa-se entre 25 e 50.

Um número de provadores inferior a 25 pode identificar tendências e fornecer informações úteis para a realização de testes posteriores, mas dificilmente estabelecer diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as amostras. O uso de um número maior que 50 provadores aumenta substancialmente a probabilidade de se encontrar diferenças significativas entre as amostras (Meilgaard et al., 1988).

A grande limitação dos testes de laboratório como testes de aceitação, é o fato de que devido ao número reduzido de provadores, esses testes podem não prever com fidelidade, a reação do mercado consumidor. Outra crítica que se observa com relação a teste de consumidor realizado em laboratório, é que as condições em que os produtos são avaliados nos testes de laboratório são, via de regra, diferentes daquelas em que o consumidor consome de fato os produtos, e podem também influir sobre os resultados obtidos (Meilgaard et al., 1988).

Muito embora os provadores sejam capazes de avaliar muitos produtos ao mesmo tempo, em testes afetivos realizados em laboratório, sugere-se que, em testes com consumidores, a equipe sensorial não avalie mais que 5 produtos em cada sessão. Esta prática limita o tempo de permanência do provador na cabine, a no máximo entre 10 e 15 minutos, evitando-se a fadiga sensorial (Stone and Sidel, 1993).

O teste de localização central é provavelmente o mais conhecido e frequentemente usado para teste de consumidor, especialmente em pesquisa de mercado. Geralmente é conduzido em escolas, shopping centers, clubes ou locais similares, onde facilmente podem ser recrutados grande número de indivíduos, os quais devem ser consumidores potenciais do produto. Os provadores podem ser pré-recrutados ou interceptados enquanto circulam pela área do teste. Nesses testes o número de produtos testados deve-se limitar ao redor de 4, para minimizar o tempo de teste. As amostras devem ser servidas codificadas com número de 3 dígitos, e as fichas de aplicação do teste sensorial devem ser simples, claras e objetivas, de forma a diminuir a possibilidade de confusão dos provadores. Um mínimo de 100 provadores devem ser utilizados e o teste geralmente é

repetido em 2 ou 3 regiões geográficas distintas. O resultado do teste tem grande utilidade em pesquisa de mercado, visto que os provadores utilizados no teste são “reais” consumidores do produto e um grande número de indivíduos são usados (Meilgaard et al., 1988).

O teste de localização central tem como desvantagens principais, a pequena possibilidade de controle das condições de teste, como barulho, iluminação e individualidade nos julgamentos. Outra desvantagem refere-se às condições de consumo em que o indivíduo realiza o teste, as quais são diferentes daquela em que ele de fato consome o produto (Meilgaard et al., 1988).

No teste de uso doméstico, a amostra é levada até a casa do consumidor, onde o produto é preparado por ele/ela e testado sob as reais condições de uso. Nesses testes, avalia-se também a embalagem, instruções de preparo do produto, tempo de preparo, etc. O consumidor tem tempo de se familiarizar com o produto e dar uma visão global do mesmo, podendo assim ser obtido um número maior de informações, incluindo-se as opiniões de todos os membros da família. O teste no ambiente doméstico, permite ao provador o contato total com a amostra, desde o seu preparo até a degustação. As amostras são codificadas com número de 3 dígitos e recebidas em embalagens similares àquelas encontradas no mercado, contendo instruções de preparo e telefone para contato, no caso de dúvidas (Stone and Sidel, 1993).

O número recomendado de famílias que podem participar dos testes de uso doméstico situa-se ao redor de 50 a 100, podendo ser menor se os provadores já estão acostumados com testes sensoriais. Alguns autores recomendam a utilização de até 300 famílias, divididas em 3 a 4 cidades (Meilgaard et al., 1988).

O número de amostras a serem avaliadas no teste de uso doméstico deve ficar entre uma e duas. Um número maior que duas amostras em um mesmo teste, pode levar à posterior confusão no momento de responder as questões da ficha de avaliação.

Além disso, com um teste mais longo, o provador pode desestimular-se, não finalizando a sua avaliação. Dependendo do tempo levado para o teste, ainda pode-se ter o inconveniente de haver perda de formulários, ou mesmo avançar para o período de férias do consumidor, entre outros inconvenientes (Meilgaard et al., 1988). O custo envolvido na realização de teste de uso doméstico é considerado alto (Stone and Sidel, 1993).

Os provadores participantes dos testes afetivos devem ser consumidores reais ou potenciais do produto testado. Devem ser classificados em função de critérios demográficos (região, país ou estado), frequência de consumo do produto, idade, sexo, renda, padrões culturais, étnicos, etc (Stone and Sidel, 1993). O objetivo principal desta classificação é selecionar um grupo relativamente homogêneo, onde todos os indivíduos apreciem o produto em particular, excluindo-se indivíduos que exibam padrões de resposta extremo e não usual (Meilgaard et al., 1988).

O uso de funcionários da empresa em qualquer teste afetivo não é recomendado porque os mesmos podem facilmente reconhecer os produtos da empresa, baseando suas opiniões sobre o produto em função de ter ajudado a elaborá-lo ou em função do tipo de relacionamento que possui com a empresa em que trabalham. Além disso, é sabido que funcionários da empresa avaliam diferentemente dos consumidores, certas características do produto (Stone and Sidel, 1993). Infelizmente, a despeito dessas graves limitações, muitas empresas adotam seus funcionários como provadores em testes de consumidor, devido ao baixo custo e facilidade de aplicação do teste (Meilgaard et al., 1988).

Indivíduos previamente treinados em testes sensoriais qualitativos, descritivos ou quantitativos não devem ser usados em teste de aceitação, porque eles possuem um conceito descritivo/discriminativo do produto, que superpõe sua relação afetiva, ou seja, de aceitação, para com o mesmo (Stone and Sidel, 1993).

3.2. Avanços em Avaliações com Consumidores

Pesquisas utilizando metodologias tradicionais em teste com consumidor, como a escala hedônica, geralmente são fáceis de se conduzir e de se analisar os resultados obtidos, ao mesmo tempo que oferecem uma medida relativa da preferência do produto (Greenhoff and MacFie, 1994). Normalmente os resultados são estatisticamente analisados por técnicas univariadas de ANOVA e testes de média, como o Tukey, que assumem que todos os provadores tem o mesmo comportamento e que um valor médio representa a opinião de todos os provadores (MacFie and Thomson, 1988).

Numa tentativa de superar esses inconvenientes e analisar os dados levando em consideração a opinião individual de cada consumidor, e não somente a média da equipe, foi criada a técnica conhecida como Mapa de Preferência (Marketo et al., 1994).

Há dois modos distintos de se fazer esta análise: a análise interna e a externa.

A análise interna, também conhecida com análise de preferência multidimensional (MDPREF) ou simplesmente Mapa de Preferência Interno, tem como objetivo alcançar uma representação multidimensional dos dados, utilizando-se somente os dados de aceitação/preferência, gerados a partir dos testes afetivos (MacFie and Thomson, 1988).

O Mapa de Preferência exige que a coleta de dados seja realizada em 6 ou mais produtos, através de escala hedônica. Em seguida uma matriz é formada, composta pelos valores hedônicos dados aos produtos (colunas) e pelos provadores (linhas). De forma semelhante à Análise de Componentes Principais (ACP), o MDPREF identifica a maior variação dentro dos dados de preferência, e a extrai na primeira dimensão. Em seguida, encontra a segunda dimensão de preferência, a qual é ortogonal à primeira, e assim sucessivamente. Para cada dimensão de preferência, as coordenadas do produto são geradas através das respostas dos provadores, correlacionadas com a respectiva dimensão.

Como resultado, tem-se a construção de um mapa multidimensional do produto, baseado somente em dados de aceitação, onde os produtos são alocados como pontos e os consumidores como vetores individuais, indicando uma direção crescente de preferência. Desta forma, cada consumidor é representado por um vetor individual, cuja direção indica os produtos que ele/ela prefere e aqueles de sua menor preferência. A partir dessa representação multidimensional é possível testar as hipóteses que são feitas a partir das diferenças sensoriais, instrumentais ou outras que ocorrem entre os produtos. Assim, uma das vantagens do uso do Mapa de Preferência Interno, consiste no fato de permitir ao pesquisador, visualizar as preferências de cada provador dentro do grupo, observando a segmentação do consumidor entre os produtos avaliados (Greenhoff and MacFie, 1994).

A otimização da formulação de um produto alimentício é de fundamental importância para o êxito do mesmo junto ao mercado consumidor. Um outro avanço no estudo com consumidores, muito utilizado pela indústria de alimentos, é o uso de medidas de aceitação/preferência no desenvolvimento e otimização de novos produtos (Stone and Sidel, 1993).

Quando o objetivo do teste é otimizar uma determinada formulação em função da aceitação, as respostas sensoriais de aceitação/preferência são tratadas como variáveis dependentes. As variáveis independentes são, por exemplo, variáveis do processamento, como concentração de um determinado ingrediente, temperatura, teor de umidade, entre outros (Moskowitz, 1994). Assim, utilizando-se as informações de aceitação de um determinado produto, obtidas através de testes com escala hedônica e consumidores, é possível prever a melhor combinação das variáveis independentes, que resultarão numa formulação com aceitação ótima pelos consumidores (Stone and Sidel, 1993).

A fase de otimização de um produto alimentício impõe uma abordagem disciplinada, para verificar como o produto varia quando o investigador altera sistematicamente a formulação e as condições de processamento do mesmo. A Metodologia de Superfície de Resposta tem se tornado uma ferramenta valiosa para a otimização de

produtos, não só porque ela reduz os custos e o tempo do período de investigação, como também porque ela permite um melhor conhecimento de como os consumidores vão responder a uma determinada alteração na formulação do produto (Moskowitz, 1997; Moskowitz, 1994).

A Metodologia de Superfície de Resposta combina desenho experimental estatístico, avaliação sensorial do produto e uso de modelo matemático sofisticado para a obtenção da otimização de um produto (Moskowitz, 1997). Ela tem sido usada por pesquisadores da área de desenvolvimento de novos produtos, tanto para o aumento da aceitação geral do produto, bem como para o melhoramento de características específicas do mesmo (Moskowitz, 1994).

3.2.1. Análise Descritiva Quantitativa

A avaliação sensorial da qualidade de um alimento não é uma tarefa fácil. A qualidade é uma resposta complexa às propriedades sensoriais do produto, que se baseia nas expectativas e experiências prévias de um indivíduo em relação ao produto. É uma resposta individual e subjetiva, que varia de pessoa para pessoa, devido às diferenças individuais de experiências, expectativas e preferências. Portanto, é de se esperar que os mais experientes e sensíveis provadores, tenham diferenças de opinião a respeito da qualidade de um alimento (Amerine and Roesler, 1983; Behrens, 1996).

Considerando que a qualidade dos produtos alimentícios é fortemente influenciada pelas suas características sensoriais, Stone et al. (1974) desenvolveram a Análise Descritiva Quantitativa (ADQ[®]), uma metodologia de análise sensorial, que logo após ter sido desenvolvida, passou a ser largamente utilizada pelas indústrias de alimentos, como um meio de se obter uma descrição objetiva dos atributos sensoriais percebidos no produto avaliado (Calviño et al., 1996). Na indústria de alimentos, a ADQ[®] tem auxiliado no desenvolvimento de novos produtos, no controle da garantia de qualidade de produtos, em testes de armazenamento e testes comparativos com produtos concorrentes (Stone and

Sidel, 1993; Damásio and Costell, 1991; Poletto et al., 1996).

Na Análise Descritiva Quantitativa uma equipe de indivíduos é inicialmente selecionada, principalmente com base na capacidade discriminatória, interesse e disponibilidade de tempo para a realização do teste. Posteriormente, os indivíduos se tornam provadores, mediante treinamento nos atributos sensoriais percebidos nos alimentos, sendo capazes de identificar e quantificar tais propriedades (O'Mahony et al., 1990).

Inicialmente, os termos descritivos, também chamados atributos do produto, são identificados de forma a descrevê-lo. Para cada atributo são definidas amostras de referência. O uso de referências ajuda o provador a: i) desenvolver terminologia apropriada para descrever o produto, ii) determinar a intensidade adequada do atributo avaliado, através dos máximos e mínimos especificados através de referências e, iii) identificar importantes características do produto. Os provadores são treinados na avaliação de cada atributo, em várias sessões de avaliação (Rainey, 1986).

Durante a avaliação das amostras, a intensidade de cada atributo é então medida utilizando-se uma escala não estruturada de nove centímetros e os dados são estatisticamente avaliados por Análise de Variância, Teste de Tukey e Análise de Componentes Principais. Os dados gerados são então utilizados para a elaboração do perfil sensorial de cada amostra (Stone and Sidel, 1993).

3.2.2 CG-Olfatometria

Grande desenvolvimento na área de aromas de alimentos foi alcançado na última década, através da utilização de técnicas CG-olfatométricas (CGO). A CG-olfatometria baseia-se na avaliação sensorial dos compostos voláteis, quando estes deixam a coluna cromatográfica, como mostra a Figura 8. Na CGO, os compostos voláteis que deixam a coluna cromatográfica, são misturados com ar umidificado, proveniente de um tanque de ar sintético e submetido a avaliação de indivíduos treinados (Paule and Powers,

1989).

Osme é a mais recente técnica de CG-olfatometria, e baseia-se em modernos conceitos da psicofísica. Osme consiste em uma avaliação sensorial de tempo-intensidade, onde o indivíduo avalia sensorialmente os efluentes da coluna cromatográfica, descrevendo a qualidade do odor (rosa, maçã, pera, floral, etc), o tempo durante o qual o odor de cada volátil é percebido no efluente cromatográfico e a intensidade do odor de cada volátil, através de uma escala de 9 a 15 cm, estruturada ou não (Da Silva, 1992). A técnica Osme fornece um aromagrama (Figura 9) que pode ser diretamente correlacionado com o cromatograma, facilitando a avaliação da importância dos compostos odoríferos (McDaniel et al., 1990; Da Silva, 1992; Sanches et al., 1992; Miranda-Lopez et al., 1992).

O primeiro estudo realizado para avaliar os parâmetros de tempo-intensidade de diferentes substâncias em sistemas alimentares foi realizado por Neilson (1957), que demonstrou que um mesmo gosto ou aroma é percebido em diferentes intensidades, ao longo de um determinado período (Cardello, 1996).

A técnica tempo-intensidade está atualmente em destaque, por sua precisão aliada à praticidade (MORI, 1992). Com o avanço da informática este método está sendo realizado atualmente de forma totalmente computadorizada, o que reduz drasticamente o tempo e o trabalho gastos no tratamento dos dados (Cardello, 1996; Lee and Pangborn, 1986; Duizer et al., 1993; Cardello, 1996). Em complementação, foram desenvolvidos programas específicos, onde através do “mouse” conectado ao computador, o provador registra os estímulos percebidos em uma escala mostrada no próprio monitor. A informação é captada em intervalos regulares de tempo. Tais programas já fazem a análise das curvas obtidas (Duizer et al., 1993).

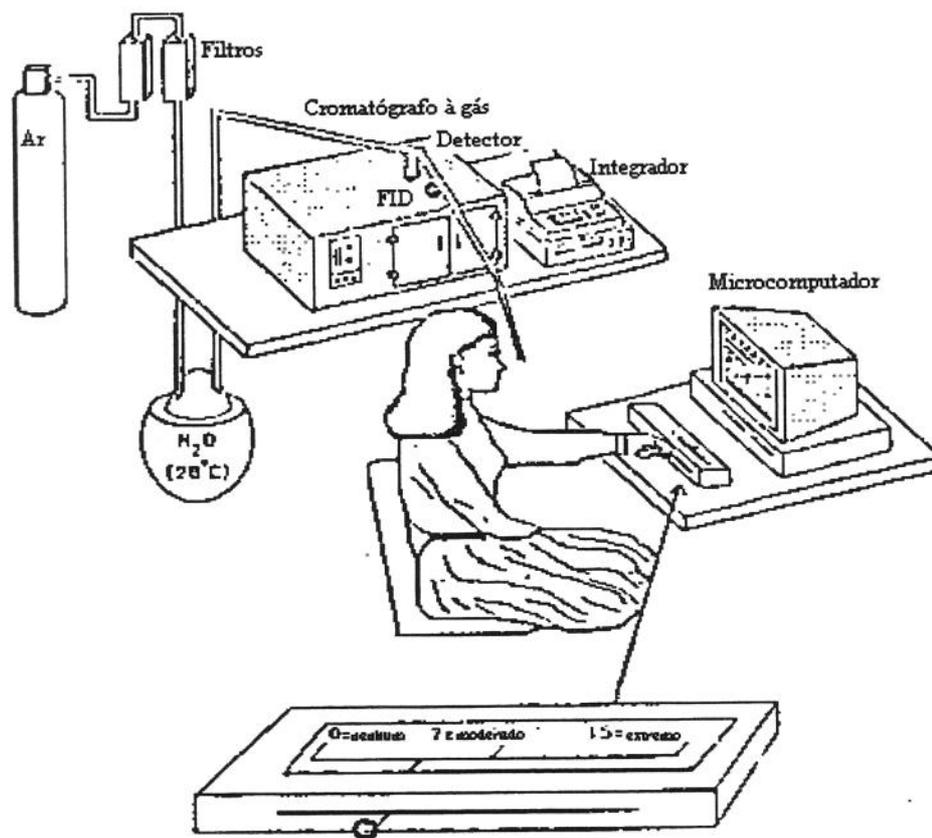


Figura 8: Equipamento Osme e provador avaliando a qualidade e intensidade de voláteis que deixam a coluna cromatográfica (Da Silva, 1992).

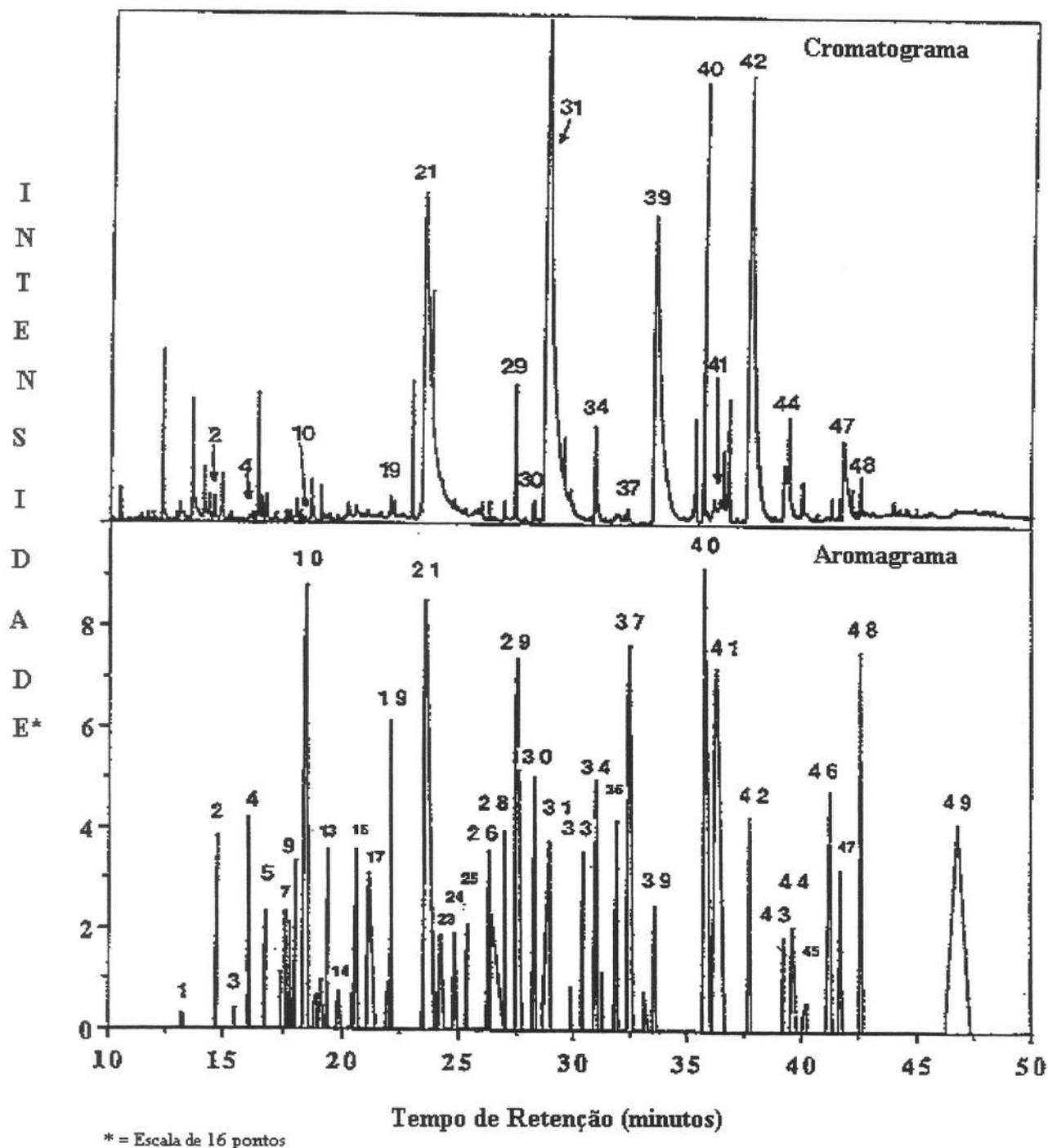


Figura 9: Cromatograma e osmemograma de uma amostra de "snack" (Da Silva, 1992).

Bazemore (1996), estudando através da técnica Osme, amostras de essência aquosa de laranja Valência, concentrada por refluxo, encontrou aromas que foram descritos pelos provadores como de borracha, oxidado, pungente. Para essência aquosa de laranja Valência, sem concentração por refluxo, os descritores foram solvente, cítrico e floral. Para amostras sob refluxo, os componentes mais importantes no impacto de sabor foram o álcool isoamílico, etil butanoato, linalol, octanal, nonanal, decanal, α -terpineol e mais dois compostos não identificados. Para as amostras sem concentração, os componentes mais importantes no desenvolvimento do aroma foram linalol, octanal, etilbutanoato, hexanal e mais três compostos não identificados.

Gaffney et al. (1996), analisando óleo essencial de laranja Valência (Flórida) e laranja pera (Brasil), através da técnica olfatométrica CharmTM, encontraram indicações de que os componentes mais importantes para o aroma de óleo de laranja encontram-se na fração polar do óleo. Dentre eles, destacam-se os aldeídos de cadeia reta entre C₈ e C₁₄, e os voláteis β - sinensal e linalol.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABECITRUS. 2000. Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos. Disponível na Internet: <http://www.abecitrus.com.br>. 14 abril 2000.
- AHMED, E.M.; DENISON, R.A.; SHAW, P.E. and COOK, R. 1978. Effect of selected oil and essence volatile components on flavor quality of pumpout orange juice. *J. Agric. Food Chem.* 26, 368-372.
- AMERINE, M.A.; PANGBORN, R.M. and ROSSLER, E.B. 1965. Principles of sensory evaluation of food. In: *Food Science and Technology*, pp. 602, Academic Press. Inc., New York, EUA.
- AMERINE, M.A. and ROESSLER, E.B. 1983. *Wines - their sensory evaluation*. (W.H. Freeman, Ed.).
- ATTAWAY, J.A. and WOLFORD, R.W. and EDWARDS, G.J. 1962. Isolation and identification of some volatile carbonyl components from Orange Essence. *J. Agric. Food Chem.* 10, 27-54
- BAZEMORE, R.A. 1996. Osme and sensory analysis of aqueous orange essence. Ms. Science Thesis. Oregon State University. Corvallis, OR, 100p.
- BERRY, R.E. and VELDHIUS, M.K. 1977. Processing of oranges, grapefruit and tangerines. In: *Citrus Science and Technology*. Nagy, S.; Shaw, P.E.; Veldhius, M.K. Eds. The AVI Publishing Company, Inc. Westport, Connecticut, 2(4), 177-252.
- BETTINI, M.F.M. 1995. Estudo de aromas cítricos através de métodos sensoriais, cromatográficos e espectroscópicos. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo,

São Carlos, São Paulo, 277p.

- BETTINI, M.F.M. and SHAW, P.E. 1998. Sensory and analytical evaluations of brazilian orange juices and aromas. *Fruit Processing*, 7, 283-287.
- BLAIR, J.S.; GODAR, E.M.; MASTERS, J.E. and RIESTER, D.W. 1952. Explorating experiments to identify chemical reactions causing flavor determination during storage of canned orange juice. I. Incompatibility of peel-oil constituents with the acid juice. *Food Research*, 17, 235-260.
- BOOT, E.W. and SCHÖTTLER, J.W. 1989. Centrifuges, decanters and processing lines for citrus industry. In: Technical Scientific Documentation n° 14, (Westfalia Separator AG, ed.), Oelde, Germany, p. 46.
- BOVILL, H. 1996. Natural aroma chemicals from oranges and other botanical sources. *Perfumer and Flavorist*, 21, 9-11.
- BRADDOCK, J.S. and KESTERSON, J.W. 1976. Quantitative analysis of aldehydes, esters, alcohols and acids from citrus oils. *J. Food Science* 41(5), 1007-1010.
- CALVIÑO, A.M.; ZAMORA, M.C. and SARCHI, M.I. 1996. Principal components and cluster analysis for descriptive sensory assessment of instant coffee. *J. Sensory Studies* 11, 191-210.
- CARDELLO, H.M.A.B. 1996. Caracterização sensorial de aspartame, ciclamato/sacarina 2:1 e extrato de folhas de estévia (*Stévia rebaudiana* Bertoni): equivalências em doçura, análise descritiva quantitativa e análise tempo-intensidade. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 237p.

- CHAUCHAN, J. and O'MAHONY, M. 1993. Use of a signal detection ranking analysis to measure preference for commercial and "health modified" cakes. *J. Sensory Studies* 8, 69-75.
- COLEMAN, R.L. and SHAW, P.E. 1971. Quantitative analysis of a highly volatile fraction from valencia orange essence oil. *J. Agric. Food Chem.* 19(6), 1276-78.
- DAMÁSIO, M.H. and COSTELL, E. 1991. Análisis sensorial descriptivo: generación de descriptores y selección de catadores. *Rev. Agroq. Tecnol. Alim.* 31(2), 165-178.
- Da SILVA, M.A.A.P. 1992. Flavor properties and stability of a corn-based snack: aroma profiles by chromatography (GC), GC-Olfatometry, mass spectrometry, and descriptive sensory analysis. Ph. D. Thesis. Oregon State University. Corvallis, OR, 158 p.
- Da SILVA, M.A.A.p.; LUNDHAL, D.S. and McDANIEL, M.R. 1994. The capability and psychophysics of Osme: a new GC-olfactometry technique. In: *Trends in Flavor Research* (H. Maarse and D.G. van der Herg, eds.), pp. 191-209, Elsevier Science B.V. Amsterdam, The Netherlands.
- DUIZER, L.M.; GULLET, E.A. and FINDLAT, C.J. 1993. Time-intensity methodology for beef tenderness perception. *J. Food Sci.* 58(3), 493-97.
- FURIA, T.E. 1968. Handbook of food additives. Chemical Rubber Co., Cleveland, OH.
- GAFFNEY, B.M.; HAVEKOTTE, M.; JACOBS, B. and COSTA, L. 1996. Charm analysis of two citrus sinensis peel oil volatiles. *Perfumer and Flavorist* 21, 1-5.
- GREENHOFF, K. and MacFIE, H.J.H. 1994. Preference mapping in practice. In:

- Measurement of Food Preference.* (H.J.H. MacFie and D.M.H. Thomson, Eds.) pp. 137-165, Blackie Academic and Professional. London.
- HALL, J.A. and WILSON, C.P. 1955. The volatile constituents of Valencia orange juice. *J. Am. Chem. Soc.* 47, 2575.
- JOHNSON, J.D. and VORA, J.D. 1983. Natural citrus essences. *Food Techn.* 17(5), 131-137.
- KIMBALL, D. 1991. Citrus oils, aromas, and essences. In: *Citrus Processing Quality Control and Food Technology.* (Van Nostrand Reinhold Ed.), pp. 73-101, New York, EUA.
- KIRCHNER, J.G. and MILLER, J.M. 1957. Volatile water soluble and oil constituents of Valencia orange juice. *Food Chemistry* 5, 283.
- LEE III, W.E. and PANGBORN, R.M. 1986. Time-intensity: the temporal aspects of sensory perception. *Food Technology* 40(11), 71-82.
- MacFIE, H.J. and THOMSON, D.M.H. 1988. Preference mapping and multidimensional scaling. In: *Sensory Analysis of Food.* (R.J. Piggot Ed.), pp. 341-409, Elsevier Applied Science, New York, EUA.
- MacFIE, H.J.; BRATCHELL, N.; GREENHOFF, K. and VALLIS C.V. 1989. Designs to balance the effect of order of presentation and first-order carry-over in hall testes. *J. Sensory Studies* 4, 129-148.
- MARKETO, C.G.; COOPER, T.; PETTY, M.F. and SCRIVEN, F.M. 1994. The reliability of MDPREF to show individual preference. *J. Sensory Studies* 9, 337-350.

- MATTHEWS, R.F. and BRADDOCK, R.J. 1987. Recovery and applications of essential oils from oranges. *Food Techn.* 41(1), 57-61.
- McDANIEL, M.R.; MIRANDA-LOPEZ, R.; WATSON, B.T.; MICHEALS, N.J. and LIBBEY, L.M. 1990. Pinot Noir aroma: a sensory/chromatography approach. In: *Flavors and Off-flavors*, (G. Charalambous, Ed.), pp. 23-36, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- MEILGAARD, M.; CIVILLE, G.V. and CARR, B.T. 1988. Consumer tests and in-house panel acceptance tests. In: *Sensory Evaluation Techniques*. 143-162, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, EUA.
- MIRANDA-LOPEZ, R.; LIBBEY, L.M.; WATSON, B.T. and McDANIEL, M.R. 1992. Identification of additional odor-active compounds in Pinot Noir wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 43, 90-92.
- MORI, E.E.M. 1992. Análise sensorial de adoçantes e edulcorantes. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 12(2), 101-15.
- MOSHONAS, M.G. and SHAW, P.E. 1984. Direct gas chromatographic analysis of aqueous citrus and other fruit essences. *J. Agric. Food Chem.* 32(3), 526-530.
- MOSHONAS, M.G. and SHAW, P.E. 1986. Quantitative determination of volatile flavor components in aqueous orange essence and in fresh orange juice. *Food Tech.* 40(11), 100-103.
- MOSHONAS, M.G. and SHAW, P.E. 1990. Flavor and compositional comparison of orange essences and essence oils produced in the United States and in Brazil. *J. Agric. Food Chem.* 38(3), 799-801.

- MOSKOWITZ, H.R. 1981. Sensory studies versus hedonic functions: classical psychophysical approaches. *J. Food Quality* 5, 109-135.
- MOSKOWITZ, H.R. 1994. Product optimization: approaches and application. In: *Measurement of Food Preferences*. (H.J.A. MacFie and D.M.H. Thomson Eds.) pp. 97-136, Backie Academic and Professional, Glasgow, Great Britain.
- MOSKOWITZ, H.R. 1997. A commercial application of RSM for ready to eat cereal. *Food Quality and Preference* 8(3), 191-201.
- NEILSON, A.J. 1957. Time-intensity studies. *Drug and Cosmetic Industry* 80(4), 452-53, 534.
- NEWELL, G.J. and Mac FARLANE, J.D. 1987. Expanded tables of ranked data. *J. Food Science* 52(6), 1721-1725.
- O'MAHONY, M.; ROTHMAN, L.; ELLISON, T.; SHAW, P.E. and BUTEAU, L. 1990. Taste descriptive analysis concept formation, alignment and appropriateness. *J. Sensory Studies* 5(1), 71-103.
- PAULE, C.M. and POWERS, J.J. 1989. Sensory and chemical examination of aromatic and nonaromatic rices. *J. Food Science* 54, 343-346.
- POLETTI, A. et al. 1996. Desenvolvimento de terminologia descritiva e perfil sensorial de creme de leite acondicionados em embalagem de folha de flandres e tetra-brick. *Boletim CEPPA*, Curitiba, 14/1, 89-104.
- RAINEY, B.A. 1986. Importance of reference standards in training panelists. *J. Sensory Studies* 1(2), 149-154.

- RANGANNA, S.; GOVINDARAJAN, V.S. and RAMANA, K.V.R. 1981. Citrus fruits: varieties, chemistry, technology and quality evaluation. Part II. Chemistry, technology and quality evaluation. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 18(4), 313-386.
- REDD, J.B.; HENDRIX, D.L. and HENDRIX, C.M.,JR. 1992. *Quality control manual for citrus processing plants*, v. 2. Agscience, Inc. Aubundale, Florida, EUA.
- REDD, J.B. and HENDRIX,C.M. Processing of natural citrus oils and flavor. 1993. In: *Fruit Juice Processing Technology* (S. Nagy; C.S. Chen and P.E. Shaw Eds.) pp. 83-109, Agscience. Inc. Aubundale, Florida, EUA.
- SANCHES, N.B.; LEDERER, C.L.; NICKERSON, G.B.; LIBBEY, L.M. and McDANIEL, M.R. 1992. Sensory and analytical evaluation of beers brewed with three varieties of hops and unhopped beer. In: *Food Science and Human Nutrition*, (G. Charalambous, Ed.), pp. 403-426, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- SHAW, P.E. and COLEMAN, R.L. 1974. Quantitative composition of cold-pressed orange oils. *J. Agric. Food Chem.* 22(5), 785-787.
- SHAW, P.E. 1977. Essential oils. In: *Citrus Science Technology*. 1, pp. 427-462, The AVI Publishing Company, Inc., Westport, Connecticut, EUA.
- SHAW, P.E. 1979. Review of quantitative analyses of citrus essential oils. *J. Agric. Food Chem.* 27(2), 246-257.
- SHAW, P.E.; CARTER, R.D.; MOSHONAS, M.G. and SADLER, G. 1990. Controlled atmosphere storage of oranges to enhance aqueous essence and essence oil. *J. Food Science* 55(6), 1617-1619.

- SHAW, P.E. 1991. Fruits II. In: *Volatile Compounds in Foods and Beverages*. (H. Maarse, Ed.), pp. 305-327, Marcel Dekker Inc., New York, EUA.
- STONE, H.; SIDEL, J.; OLIVER, S.; WOOLSEY, A. and SINGLETON, R.C. 1974. Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis. *Food Technol.* 28(11), 24-34.
- STONE, H. and SIDEL, J.L. 1993. Affective testing. In: *Sensory Evaluation Practices*. (B.S. Schweigert and G.F. Stewart, Eds.) pp. 227-252., Academic Press, Inc., California, EUA.
- TEMELLI, F.; O'CONNELL, J.P.; CHEN, C.S. and BRADDOCK, R.J. 1990. Thermodynamic analysis of supercritical carbon dioxide extraction of terpenes from cold-pressed orange oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 618-24.
- TYRREL, M.H. 1992. Evaluation of natural flavor development in the assistance of modern technologies. *Food Tech.* 46(1), 68-72.
- VELDHIUS, M.K. 1971. Orange and tangerine juices. In: *Fruit and Vegetable Juice Processing Technology*. (D.K. Tressler and M.A. Josylin Eds.), pp. 344, 2nd Ed. AVI Publishing Co., Westport. Connecticut, EUA.
- VORA, J.D.; MATTHEUS, R.F.; CRANDALL, P.G. and COOK, R. 1983. Preparation and chemical composition of orange oil concentrate. *J. Food Science* 48(4), 1197-1199.
- WOLFORD, R.W.; ALBERDING, C.E. and ATTAWAY, J.A. 1962. Analyses of recovered natural orange essence by gas chromatography. *J. Agric. Food Chemistry* 10, 297-301.
- WOLFORD, R.W.; ATTAWAY, J.A. and BARABAS, L.J. 1965. The systematic analysis of

- volatile flavor components in orange juices. *Florida State Horticultural Society*, 268-274.
- WOLFORD, R.W. and ATTAWAY, J.A. 1967. Analysis of recovered natural orange flavor enhancements materials using gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.* 15, 369-377.
- WOLFORD, R.W.; DOUGHERTY, M.H. and PETRUS, D.R. 1969. Citrus juice. *Int. Fruchtsaftunion Ber. Wiss. Tech. Komm.* 9, 151-169.
- WOLFORD, R.W.; KESTERSON, J.W. and ATTAWAY, J.A. 1971. Physicochemical properties of citrus essential oils from Florida. *J. Agric. Food Chem.* 19, 1097-1105.

CAPÍTULO II

EFEITO DA ADIÇÃO DE FRAÇÕES DE ÓLEO ESSENCIAL SOBRE A ACEITAÇÃO DE SUCO DE LARANJA CONCENTRADO CONGELADO

RESUMO

No processamento do suco de laranja concentrado congelado, compostos odoríferos responsáveis pelo aroma e sabor característicos da laranja são perdidos durante o esmagamento da fruta e concentração do suco. Numa etapa posterior, tais compostos devem ser readicionados ao suco. Esta readição pode ser feita através da incorporação integral do óleo essencial e das essências aquosa e oleosa ao suco processado. Uma tendência moderna tem sido fracionar o óleo essencial e as essências aquosa e oleosa através de destilação fracionada e posteriormente incorporar as frações destiladas ao produto. Como cada fração destilada contém compostos aromáticos distintos, esse procedimento tem permitido a elaboração de sucos de laranja com características sensoriais específicas.

Com o objetivo de verificar os efeitos das frações destiladas sobre a aceitação do suco de laranja concentrado reconstituído junto a consumidores do produto, no presente estudo 27 diferentes formulações de suco de laranja foram elaboradas e avaliadas por 39 consumidores através de escala hedônica estruturada de 9 pontos (1=desgostei muitíssimo; 9= gostei muitíssimo).

Para a formulação das amostras, foi utilizado delineamento fatorial completo 3^3 com 3 níveis e 3 fatores (cabeça, coração e cauda). Os níveis testados variaram de 0,2 a 0,6 mL de fração/Kg de suco concentrado para as frações cabeça e cauda e entre 0,6 e 2,4 mL de fração/Kg de suco concentrado para a fração coração. As amostras foram reconstituídas com água potável no momento do teste e servidas em copos codificados com número de três dígitos. As avaliações foram realizadas sob luz vermelha e as amostras foram servidas a 14°C e apresentadas aos provadores de forma monádica casualizada. Os provadores avaliaram três amostras por sessão.

Os dados obtidos foram avaliados através de análise de regressão múltipla, Análise de Superfície de Resposta (RSM) e Mapa de Preferência Interno (MDPREF). Um modelo preditivo de segunda ordem ($r=0,78$; $p<0,02$), gerado a partir dos dados hedônicos fornecidos pelos consumidores, mostrou que a fração cauda não apresentou efeito

significativo ($p < 0,10$) sobre a aceitação do suco de laranja. O modelo ajustado apresentou valores de estimativa negativos para a fração cabeça, enquanto que foram encontrados valores positivos para os termos lineares e quadráticos da fração coração. Esses resultados indicaram que a fração cabeça promoveu um efeito negativo ($p < 0,002$) sobre a aceitação do suco, enquanto que níveis mais altos de adição da fração coração promoveu um efeito significativamente positivo ($p < 0,02$) sobre a aceitação do mesmo. Esses resultados ratificam as recomendações encontradas na literatura, as quais sugerem a adição de componentes mais voláteis para a recuperação do aroma e sabor do suco de laranja.

O coeficiente de correlação (r) encontrado para o modelo ajustado foi igual a 0,69 e apesar de apresentar capacidade preditiva reduzida, oferece previsões de alta validade, uma vez que leva em consideração a opinião de consumidores do produto.

A RSM revelou que os valores de aceitação do suco aumentaram à medida que diminuíram os níveis de adição da fração cabeça. Níveis de adição da fração coração variando entre 0,8 e 1,8 mL de fração/Kg de suco concentrado e da fração cabeça inferiores a 0,20 mL de fração/Kg de suco concentrado elevaram os níveis de aceitabilidade do suco de laranja para os valores máximos situados próximos a 6, correspondendo ao termo “gostei ligeiramente” na escala.

Segmentação dos consumidores foi obtida através do Mapa de Preferência Interno (MDPREF), onde as amostras mais preferidas foram aquelas que continham baixos níveis da fração cabeça, confirmando os resultados obtidos através da RSM. O efeito da fração coração sobre a aceitação do suco de laranja não pode ser facilmente visualizado através da MDPREF, uma vez que amostras com altos níveis dessa fração foram distribuídas em todos os quadrantes do gráfico. Os resultados ainda revelaram que apesar da RSM e MDPREF gerarem resultados distintos, as técnicas são complementares, podendo ser aplicadas conjuntamente com vantagens na análise de dados obtidos em testes com consumidores.

ABSTRACT

In the processing of frozen concentrated orange juice, odoriferous compounds responsible for the characteristic aroma and taste of the orange, are lost during the squeezing of the fruit and concentration of the juice. At a later stage, these compounds should be added back to the juice. This readdition can be effected by the incorporation of the whole essential oil fraction and the aqueous and oily essences to the processed juice. A new tendency has been to fractionate essential oil and the aqueous and oily essences by fractional distillation and then incorporate the distilled fractions to the product. As each distilled fraction contains different aromatic compounds, this proceeding has allowed for the elaboration of orange juices with specific sensory characteristics.

With the objective of verifying the effects of the distilled fractions on the acceptance of reconstituted frozen concentrated orange juice by judges of the product, in the present study 27 different formulations of orange juice were elaborated and evaluated by 39 judges using a nine point structured hedonic scale (1=strongly disliked, 9=liked extremely).

For the sample formulations, a complete factorial experimental design with three levels and three factors (head fraction, heart fraction and tail fraction) was used. The levels tested varied from 0.2 to 0.6 mL fraction/Kg frozen concentrated juice of the head and tail fractions and between 0.6 and 2.4 mL fraction/Kg frozen concentrated juice of the heart fraction. The samples were reconstituted with potable water at the moment of the test and served in white plastic cups, coded with three digit numbers. The evaluations were carried out under red light and the samples were served at 14°C and presented to the judges in a monadic randomized form. The judges evaluated three samples per session.

The data obtained were evaluated by a multiple linear regression analysis, Response Surface Methodology (RSM) and Internal Preference Mapping (MDPREF). A second order predictive model ($r=0.78$, $p<0.02$) generated from the hedonic data of the judges, showed

that the tail fraction presented no significant effect ($p < 0.10$) on the acceptance of the orange juice. The adjusted model showed negative values for the to head fractions, while positive values for both linear and quadratic terms were found for the heart fraction. These results indicate that the head fraction presented a negative effect ($p < 0.002$) on the acceptance of the juice, while higher levels of addition of the heart fraction provoked a significant positive effect ($p < 0.02$) on the acceptance. These results ratify the recommendations found at the literature, which suggested to the recuperation of aroma and taste of orange juice.

The correlation coefficient (r) found for the adjusted model was 0.69 and although presenting reduced predictive capacity, offered highly valid predictions, since it took into consideration the opinion of consumer responses.

The RSM showed that values for juice acceptance increased with decreases in the levels of head fraction. Levels of heart fraction varying between 0.8 and 1.8 mL fraction/Kg frozen concentrated juice and of the head fraction lower than 0.20 mL fraction/Kg frozen concentrated juice increased the levels of acceptance of the juice reaching maximum values near to 6, corresponding to the term “liked slightly” on the scale.

Segmentation of the consumers was obtained by Internal Preference Mapping (MDPREF), where the preferred samples were these containing lower levels of addition of the head fraction, agreeing with results obtained by the RSM. The effect of the heart fraction on the acceptance of the orange juice cannot easily be visualized by MDPREF, since samples with high levels of this fraction were distributed in all quadrants of the graph. The results also revealed that despite RSM and MDPREF producing different results, the techniques were complementary and should be applied together, resulting in advantages in the data analysis of consumers tests.

INTRODUÇÃO

A produção de cítricos no mundo atingiu nos últimos quatro anos, mais de 62 milhões de toneladas de frutas e movimentou cerca de 2 bilhões de dólares (Bovill, 1996; Abecitrus, 2000). Neste mercado, o suco de laranja concentrado congelado vem apresentando perspectiva favorável de crescimento, as quais se situam ao redor de 1,5% ao ano nos Estados Unidos e Canadá, e de 4,0% na Europa e no resto do mundo (Bettini, 1995). Para vencer a grande competitividade deste setor, as indústrias cítricas têm procurado fornecer ao consumidor, suco com qualidade física, química e sensorial, cada vez melhor. Neste sentido, a busca por um sabor mais próximo do suco fresco, tem sido motivo de inúmeras pesquisas (Shaw, 1991).

Para a produção de suco concentrado a partir de suco fresco, se faz necessário tanto o esmagamento da fruta como a remoção de parte da água presente no suco. Nestas duas etapas, são perdidos compostos odoríferos responsáveis pelo aroma e sabor característico da fruta. Assim, numa etapa posterior, tais compostos devem ser readicionados ao suco. Esta readição pode ser feita através da incorporação integral do óleo essencial e/ou das essências aquosa e oleosa ao suco processado. Frações destiladas do óleo essencial e essências podem também ser readicionadas ao suco para recuperação do aroma (Boot and Schötter, 1989; Ranganna et al., 1981). Portanto, a qualidade sensorial do suco concentrado congelado é função do perfil e das concentrações dos voláteis presentes nas frações odoríferas que são reincorporadas ao suco. A manipulação correta e concentração exata dessas frações é que vão possibilitar a formulação de sucos com qualidades sensoriais distintas e alta competitividade junto ao mercado consumidor (Redd et al., 1992; Moshonas and Shaw, 1990; Moshonas and Shaw, 1986).

Na verdade, o fracionamento do óleo essencial e essências, com subsequente reincorporação das frações destiladas ao suco, tem sido uma nova tendência sugerida para a recuperação do aroma e sabor do suco natural da fruta (Redd et al., 1992). O fracionamento é, via de regra, realizado numa coluna onde o vácuo e a temperatura são cuidadosamente controlados. Desta forma, os componentes mais voláteis, de baixo ponto de ebulição, como

o acetaldeído e etil butirato, muito importantes para reforçar aroma e sabores, não são perdidos durante a destilação (Redd and Hendrix, 1993; Redd et al., 1992; Moshonas and Shaw, 1986).

Experts em avaliação de aroma e sabor de suco de laranja, controlam tanto o processo de destilação das frações aromáticas, como a proporção em que as mesmas serão incorporadas ao suco (Shaw, 1991). Entretanto, a elaboração de sucos de laranja com características sensoriais distintas, destinadas a atender segmentos específicos do mercado consumidor, só pode ser obtida através de testes sensoriais apropriados envolvendo reais consumidores do produto (Stone and Sidel, 1993; Munõz et al., 1996). Para tal finalidade, a Análise Sensorial desenvolveu os testes afetivos, os quais avaliam a aceitação de vários produtos, normalmente através da escala hedônica estruturada de 9 pontos. Essa escala é facilmente compreendida pelos consumidores que participam do teste e os resultados obtidos podem ser avaliados por uma ampla variedade de procedimentos estatísticos (Stone and Sidel, 1993; Sidel et al., 1994; Meilgaard et al., 1988).

Os dados obtidos através da escala hedônica, além de poderem ser submetidos a análise estatística univariada (ANOVA, Teste de Tukey), podem ser analisados por procedimentos estatísticos multivariados, dentre eles a Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) (Sidel and Stone, 1983). Na formulação de um produto, a RSM é um procedimento estatístico que utiliza dados quantitativos gerados a partir de planejamentos experimentais apropriados, para determinar qual a concentração dos ingredientes que produzirá um produto de máxima aceitação e preferência entre consumidores. As equações multivariadas nas quais a RSM fundamenta-se geram gráficos que identificam as variáveis (ingredientes, atributos ou alterações do processo) que afetam as respostas dos consumidores (aceitação/preferência) e também permitem a visualização dos efeitos combinados de todas as variáveis sobre a aceitação do produto (Moskowitz, 1997; Moskowitz, 1994; Sidel et al., 1994; Giovanni, 1983).

Na RSM os dados de aceitação e preferência são considerados variáveis dependentes e as propriedades dos produtos (característica sensorial, ingredientes, por ex.)

variáveis independentes (Sidel and Stone, 1983). As equações geradas pela RSM são modelos estatísticos preditivos da aceitação dos consumidores em função de características físicas, químicas, de processo, etc; específicas do produto (Schutz, 1983).

Uma outra alternativa que pode ser utilizada na identificação de produtos de máxima aceitação e preferência entre consumidores, são as análises estatísticas multidimensionais. Através de análises multidimensionais a variabilidade e a estrutura dos dados de cada indivíduo pode ser respeitada, ao contrário do que ocorre com a RSM, onde o modelo preditivo gerado representa a aceitação média de um grupo de consumidores e informações sobre as respostas individuais de cada consumidor é perdida (MacFie and Thompson, 1988b; Sidel et al., 1994).

Uma das possibilidades de tratamento multidimensional dos dados afetivos é a técnica intitulada Mapa de Preferência Interno (MDPREF) (Falahee and MacRae, 1995; Greenhoff and MacFie, 1994; MacFie and Thompson, 1988 a; MacFie and Thompson, 1988b). No MDPREF inicialmente uma matriz de dados hedônicos é gerada, alocando-se os produtos (amostras) em colunas e os provadores em linhas. De forma semelhante à Análise de Componente Principal (ACP), numa primeira etapa do MDPREF a maior variação dentro dos dados de preferência é identificada, extraída como preferência e alocada como dimensão 1. Em seguida, uma segunda dimensão de preferência é extraída, ortogonal à primeira, e assim sucessivamente. Para cada dimensão de preferência, as coordenadas do produto são geradas através das respostas dos consumidores e correlacionadas com a respectiva dimensão (Falahee and MacRae, 1995). Desta forma, o MDPREF gera um mapa onde os produtos são representados como pontos e cada indivíduo é representado por um vetor. Para interpretação do Mapa de Preferência, gerado pelo MDPREF, os pontos mais próximos dos vetores, indicam os produtos de maior preferência do consumidor em questão (Pastor et al., 1996).

A vantagem do MDPREF é poder identificar a preferência individual de cada provador com relação aos produtos avaliados, bem como observar a segmentação dos

consumidores com relação aos produtos em questão (Pastor et al., 1996; Greenhoff and MacFie, 1994).

Nos últimos 15 anos, a RSM tem sido razoavelmente utilizada pela indústria de alimentos em estudos de otimização de produtos (Moskowitz, 1997; Sidel and Stone, 1983). Entretanto, por ser uma técnica recentemente desenvolvida, a MDPREF ainda não foi suficientemente explorada para essa finalidade.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar o efeito da adição de frações do óleo essencial de laranja sobre a aceitação do suco concentrado congelado reconstituído, e otimizar os níveis de adição dessas frações, utilizando resultados hedônicos coletados junto a consumidores, associados a análises multivariadas de Superfície de Resposta e Mapa de Preferência Interno.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparo das amostras

Três frações de óleo essencial foram obtidas através de destilação fracionada em coluna de destilação a baixa pressão (1 a 2 mm Hg) e baixa temperatura (65 a 80° C): i) uma primeira fração, composta por voláteis de baixo ponto de ebulição, denominada fração cabeça; ii) uma segunda fração, contendo voláteis de ponto de ebulição intermediários, denominada fração coração e finalmente, iii) um terceira fração, composta de voláteis de alto ponto de ebulição, denominada fração cauda.

Amostras de suco de laranja foram formuladas, readicionando-se ao suco “pumpout” (suco que sai imediatamente do evaporador, sem nenhuma adição de aroma), diferentes proporções das três frações aromáticas, seguindo-se um desenho experimental

fatorial completo (Box and Behnken, 1960) com três níveis e três fatores (fração cabeça, fração coração e fração cauda).

Através do delineamento anteriormente citado, 27 diferentes amostras de suco de laranja foram elaboradas, utilizando-se concentrações da fração cabeça e cauda variando de 0,2 a 0,6 mL de fração/Kg de suco concentrado e da fração coração variando de 0,6 a 2,4 mL de fração/Kg de suco concentrado. A Tabela 1, mostra a composição de cada amostra de suco formulada.

O suco concentrado congelado foi fornecido pela Citrosuco S.A., Matão, São Paulo, Brasil e possuía ratio 15/16. As frações cabeça, coração e cauda foram cedidas pela Flavor Tec – Aromas de Frutas Ltda, Pindorama, São Paulo, Brasil.

As amostras foram preparadas adicionando-se ao suco concentrado cada uma das três frações. Após homogeneização das amostras, as mesmas foram deixadas em repouso por 48 horas, em ambiente refrigerado a 10°C, para se atingir o equilíbrio entre as fases.

Para análise sensorial as amostras foram reconstituídas com água potável a 11,5° Brix, cerca de duas horas antes do teste. As amostras foram servidas a 14°C.

Teste Sensorial

O teste de aceitação, conforme proposto por Stone and Sidel (1993), foi realizado no Laboratório de Análise Sensorial da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, o qual dispõe de sete cabines individuais de teste, localizadas em sala climatizada.

Tabela 1: Composição¹ dos diferentes sucos preparados com as frações de óleo essencial: cabeça, coração e cauda

Suco	Cabeça	Coração	Cauda
1	0.2	0.6	0.2
2	0.2	0.6	0.4
3	0.2	0.6	0.6
4	0.2	1.2	0.2
5	0.2	1.2	0.4
6	0.2	1.2	0.6
7	0.2	2.4	0.2
8	0.2	2.4	0.4
9	0.2	2.4	0.6
10	0.4	0.6	0.2
11	0.4	0.6	0.4
12	0.4	0.6	0.6
13	0.4	1.2	0.2
14	0.4	1.2	0.4
15	0.4	1.2	0.6
16	0.4	2.4	0.2
17	0.4	2.4	0.4
18	0.4	2.4	0.6
19	0.6	0.6	0.2
20	0.6	0.6	0.4
21	0.6	0.6	0.6
22	0.6	1.2	0.2
23	0.6	1.2	0.4
24	0.6	1.2	0.6
25	0.6	2.4	0.2
26	0.6	2.4	0.4
27	0.6	2.4	0.6

1. As concentrações estão expressas em mL de fração/ Kg de suco concentrado congelado).

Os provadores foram recrutados entre os alunos, técnicos administrativos e técnicos de laboratório da universidade. Trinta e nove provadores (10 homens e 29 mulheres) foram selecionados em função da disponibilidade, interesse, grau de aceitação e frequência de consumo de suco de laranja concentrado congelado.

As amostras (30 mL) foram servidas em copos plásticos brancos, codificados com número de três dígitos. As avaliações foram realizadas em cabinas escuras, iluminadas com luz vermelha para mascarar qualquer efeito de aparência.

A ordem com que as amostras foram servidas aos provadores foi completamente casualizada para cada provador. Para se evitar comparações diretas entre as amostras, estas foram servidas de forma monádica, ou seja, o provador recebia uma amostra por vez para avaliar. Em cada sessão de teste cada provador avaliou apenas 3 amostras. Todos os provadores avaliaram todas as amostras.

Os provadores avaliaram as amostras utilizando uma escala hedônica estruturada de 9 (nove) pontos, ancorada nos extremos nos termos “desgostei muitíssimo” (1) e “gostei muitíssimo” (9), como proposto por Peryam and Pilgrim (1957). Entre uma amostra e outra, os provadores foram solicitados a enxaguar a boca, para minimizar o efeito de sabores residuais.

Análise dos dados

Os dados obtidos (aceitação de 39 provadores) foram submetidos a análise de regressão linear múltipla, tendo-se como variável dependente os níveis de aceitação e como variáveis independentes as concentrações das três frações. Um modelo estatístico de segunda ordem foi desenvolvido, contendo termos lineares, quadráticos e respectivas interações para as três variáveis independentes.

Um Teste t-Student foi utilizado para se testar a significância dos coeficientes estimados. Os termos não significativos ($p > 0,10$) foram retirados do modelo e um novo ajuste foi realizado utilizando-se apenas os termos significativos ($p \leq 0,10$) no modelo final. Utilizando-se a equação de regressão múltipla do modelo final, foi calculada a curva de Superfície de Resposta dentro dos intervalos estudados, de forma a se verificar a região de otimização da variável dependente (aceitação). O tratamento estatístico dos dados foi

realizado através do programa estatístico SAS[®] (“Statistical Analytical System”), versão 6.12 (1996) e STATISTICA, versão 5.0 (1995).

A análise do Mapa de Preferência foi realizada através de um algoritmo simplificado do MDPREF, elaborados para o programa estatístico SAS[®] (versão 6.12), gentilmente desenvolvido pelo IFR² (Institute of Food Research), Reading, Inglaterra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Influência das frações aromáticas sobre a aceitação do suco de laranja: Análise de Superfície de Resposta

O efeito das frações aromáticas sobre a aceitação do suco de laranja pode ser analisado através dos parâmetros estatísticos relacionados com o modelo de regressão múltipla mostrado na Tabela 2. Trata-se de um modelo de segunda ordem, com alto nível de significância ($p < 0,02$). Observando-se os níveis de significância obtidos através do Teste t-Student para as estimativas dos efeitos individuais, verifica-se que apenas os termos relacionados com as frações aromáticas denominadas cabeça e coração, apresentaram a significância $p < 0,10$, previamente estabelecida como critério de seleção de parâmetros importantes na aceitação do suco. Assim, pode-se concluir que apenas essas duas frações influíram significativamente ($p < 0,10$) sobre a aceitação do suco, segundo as respostas obtidas com os consumidores que participaram do teste, dentro das faixas de concentrações estudadas.

² Os autores agradecem ao Dr. Ian Wakeling pela elaboração de um algoritmo simplificado do MDPREF adaptado para o programa estatístico SAS[®] (versão 6.12).

Tabela 2: Parâmetros estatísticos relacionados com a regressão múltipla calculada a partir de dados de aceitação de suco de laranja concentrado congelado (variável dependente) enriquecido com diferentes níveis de três frações aromáticas (cabeça, coração e cauda) obtidas através da destilação de óleo essencial de laranja.

Efeito estudado	Estimativa	Nível de significância
Intercepto	6,11	0,0000
Cabeça (ca)	-4,55	0,0996
Coração (co)	1,35	0,0330
Cauda(cd)	-0,45	0,8649
ca ²	2,02	0,5000
ca x cd	2,71	0,2127
ca x co	0,48	0,2999
co ²	-0,45	0,0152
co x cd	-0,65	0,1727
cd ²	0,11	0,9700
Total da regressão	r= 0,78	0,0264

(Eq. 1) $y = 6,11 - 4,55ca + 1,35 co - 0,45cd + 2,02 ca^2 + 2,71 ca.cd + 0,48 ca.co - 0,45 co^2 - 0,65 co.cd + 0,11 cd^2$
($r=0,78$ e $p=0,0264$)

O modelo ajustado (Tabela 3) contendo apenas os efeitos significativos a $p < 0,10$ (Tabela 2) é também de segunda ordem e apresenta um alto nível de significância para os parâmetros, assegurando que, de fato, as frações cabeça e coração alteram a aceitação do suco de laranja junto aos consumidores do produto.

Tabela 3: Parâmetros estatísticos relacionados com o modelo ajustado, calculada a partir de dados de aceitação de suco de laranja concentrado congelado (variável dependente) e diferentes níveis de concentração de duas frações aromáticas (cabeça, coração) de laranja.

Efeito estudado	Estimativa	Nível de significância
Intercepto	5,40	0,0001
Cabeça (ca)	- 1,16	0,0023
Coração (co)	1,29	0,0206
Co ²	0,45	0,0122
Total da regressão	r= 0,69	0,0015

(Eq. 2) $y = 5,40 - 1,16 ca + 1,29 co + 0,45 co^2$ ($r=0,69$ e $p= 0,0015$)

Observando-se os valores das estimativas (Tabela 3), verifica-se que, os efeitos relacionados à fração coração (co), estimados respectivamente em 1,29 para co e 0,45 para co^2 , contribuem positivamente para um aumento da aceitação do suco. Assim, à medida que se aumenta o nível de adição da fração coração, aumenta-se a aceitação média do suco dentro da faixa de adição estudada.

Por outro lado, a fração cabeça promoveu invariavelmente um efeito negativo sobre a aceitação do suco. Esse fato é estatisticamente mostrado, em função de que, a estimativa do efeito cabeça, a qual é significativa a $p < 0,0023$ (Tabela 3), possui um valor numérico de $-1,16$, o qual na equação múltipla obtida, contribui para reduzir, independente da concentração adicionada, o nível de aceitação do suco.

Estes resultados ratificam as recomendações encontradas na literatura especializada em aroma e sabor de suco de laranja concentrado, as quais sugerem que, para a recuperação do aroma e sabor do suco de laranja concentrado, componentes mais voláteis, como os presentes na fração cabeça, não devem ser incorporados ao suco (Redd and Hendrix, 1993).

Embora o coeficiente de correlação do modelo não possa ser considerado alto ($r = 0,69$), o mesmo possui valor comparável a valores obtidos para modelos preditivos envolvendo respostas junto a consumidores (Munõz et al., 1996). De fato, a variabilidade intrínseca à resposta dos consumidores contribui significativamente para a redução do poder preditivo desse tipo de modelo. Entretanto deve-se lembrar que respostas de consumidores, são de extrema importância para a otimização da qualidade dos produtos e portanto modelos preditivos envolvendo respostas de consumidores, apesar de mostrarem capacidade preditiva reduzida, oferecem predições de alta validade.

Otimização da formulação do suco de laranja: Análise de Superfície de Resposta

A análise dos dados sensoriais através dos gráficos gerados pela Metodologia de Superfície de Resposta (Figuras 1 e 2) permite a fácil visualização da região de otimização da formulação do suco de laranja em função das respostas dos consumidores. As Figuras 1 e 2 mostram claramente que os valores de aceitação do suco aumentam à medida que diminuem os níveis de adição da fração cabeça. Por outro lado, as Figuras 1 e 2 evidenciam também que em concentrações da fração coração que variam entre 0,8 e 1,8 mL de fração/Kg de suco concentrado congelado, a aceitabilidade do suco atinge seus valores máximos situados próximos a 6, correspondendo ao termo “gostei ligeiramente” na escala.

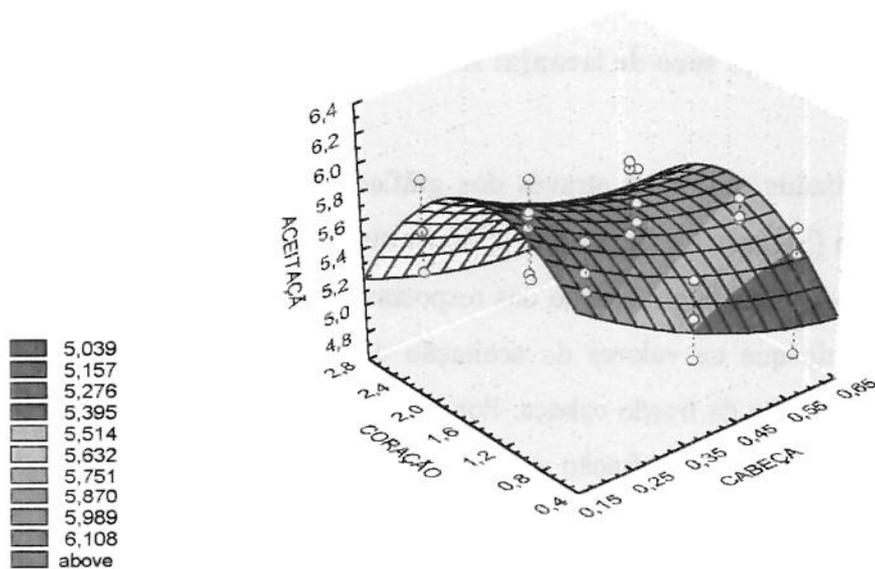


Figura 1. Superfície de Resposta mostrando o impacto das frações cabeça e coração sobre a aceitação do suco de laranja.

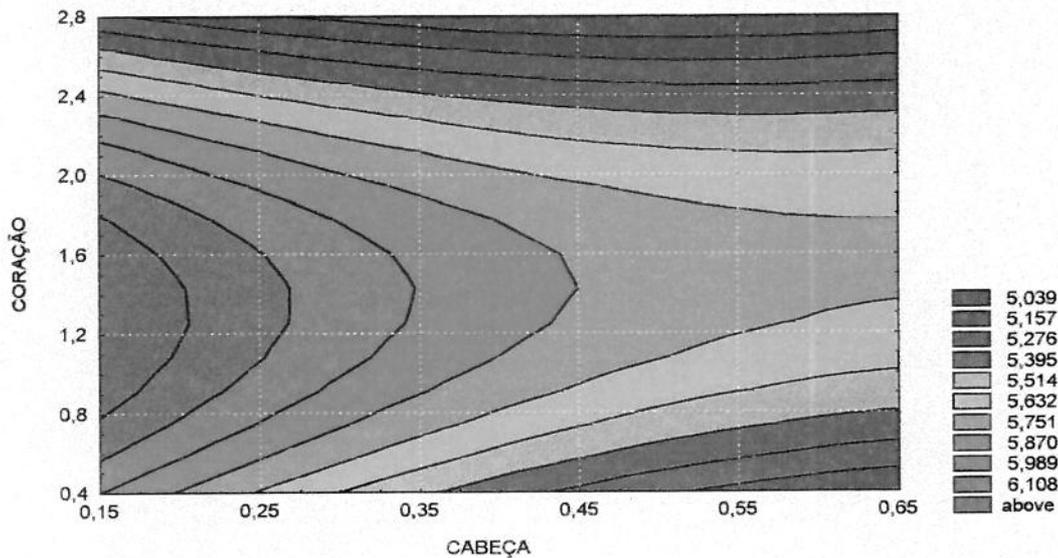


Figura 2. Contorno da Superfície de Resposta mostrando o impacto das frações cabeça e coração sobre a aceitação do suco de laranja.

Segmentação dos consumidores entre as diferentes formulações: Mapa de preferência Interno

A Figura 3 mostra o Mapa de Preferência Interno, gerado a partir dos dados hedônicos referentes às 27 amostras de suco de laranja formuladas (Tabela 1). Enquanto os provadores estão representados por pontos sem numeração, as amostras foram numeradas de 1 a 27, codificando-se de forma especial amostras contendo baixos níveis de adição da fração cabeça e altos níveis da fração coração.

Apesar da RSM ter gerado um modelo preditivo que sugere um consenso dos consumidores com relação aos níveis ótimos de adição das frações cabeça e coração, o Mapa de Preferência Interno (Figura 3) revela que esse consenso é discutível, uma vez que pode-se observar claramente a segmentação dos consumidores em grupos distintos, entre as várias formulações.

Entretanto um certo consenso é visualizado, no sentido de que nos quadrantes localizados à esquerda do gráfico, estão as amostras mais preferidas pela maior parte (62%) dos consumidores. Dentre essas amostras encontram-se quase todas as formulações contendo os menores níveis de adição da fração cabeça (0,2 mL de fração/Kg de suco concentrado). As amostras situadas nos quadrantes superior e inferior direitos são amostras que alcançaram menor aceitação/preferência dos consumidores. Essas amostras (10, 11, 12, 17, 18, 19, 21, 22, 24 e 26) continham níveis médio e altos da fração cabeça (0,4 e 0,6 mL de fração/Kg de suco concentrado). Assim, os resultados do MDPREF estão em concordância com aqueles obtidos através da RSM no sentido que, de fato, a fração cabeça contribui para reduzir a aceitação do suco de laranja entre a maioria dos consumidores.

O efeito da fração coração sobre a aceitação do suco de laranja não pode ser facilmente visualizado através do Mapa de Preferência Interno, uma vez que amostras com altos níveis desta fração estão distribuídas tanto nos quadrantes localizados à direita do gráfico, como à esquerda. De fato, as amostras 7 e 9, apesar de formuladas com baixos níveis da fração cabeça e altos níveis de fração coração, não se encontram alocadas nos

quadrantes esquerdo do gráfico, como seria de se esperar considerando os resultados da RSM.

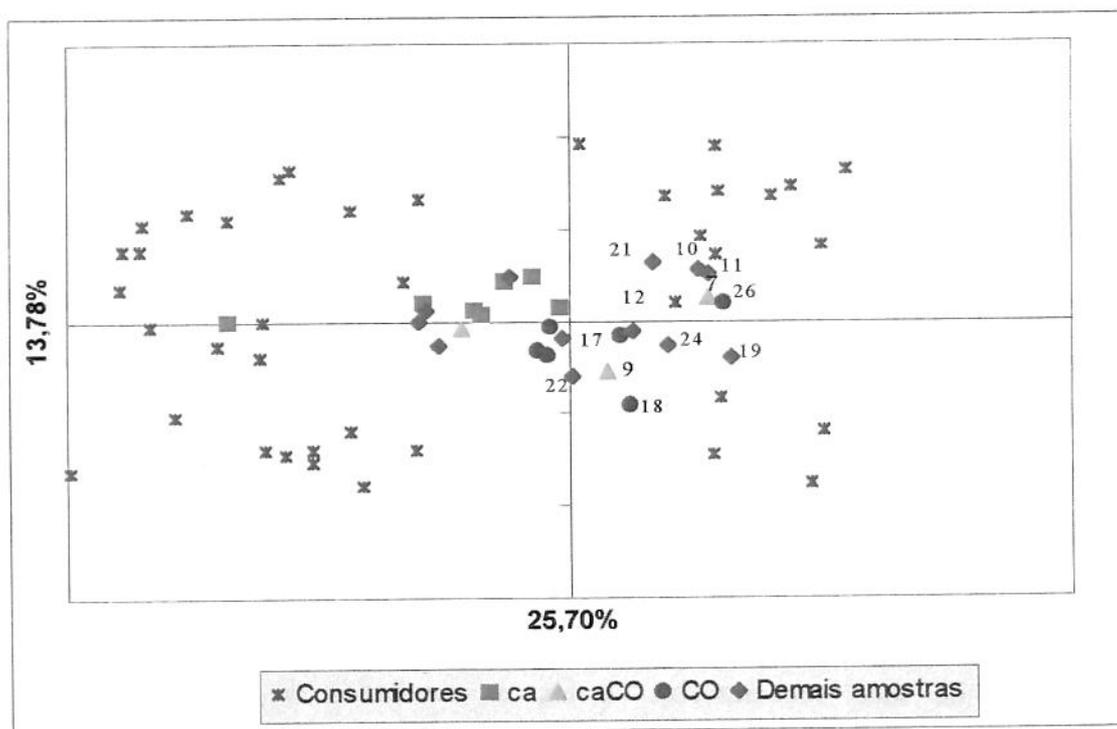


Figura 3: Mapa de preferência das diferentes amostras de suco de laranja aromatizadas com frações destiladas de óleo essencial (cabeça, coração e cauda).

CONCLUSÕES

Avaliando-se os resultados obtidos através da Análise de Superfície de Resposta, comparativamente àqueles obtidos através do Mapa de Preferência Interno, verifica-se que ambos apontam um efeito negativo da fração cabeça sobre o nível de aceitação do suco de laranja. Um efeito positivo da fração coração foi verificado através da RSM, porém não pode ser visualizado através do MDPREF. A fração cauda, nos níveis testados nesse estudo, não apresentou efeito significativo ($p < 0,10$) na aceitação do suco de laranja.

A técnica RSM permitiu uma clara e fácil visualização dos efeitos das frações sobre a aceitação do suco e por se tratar de uma técnica estatística baseada em teste de hipóteses, oferece conclusões asseguradas a um nível de significância específico. Embora essa técnica não permita a visualização da segmentação dos consumidores entre as amostras avaliadas, o coeficiente de determinação pode ser um indicador da falta de consenso entre os provadores.

A técnica MDPREF mostra claramente a segmentação dos provadores entre as amostras, permitindo a visualização do efeito das variáveis dependentes sobre cada um dos consumidores. Assim, através da MDPREF pode-se observar claramente que as predições realizadas pela RSM em termos de aceitação média do grupo de consumidores, de fato, se aplicam para apenas uma certa proporção dos consumidores, podendo não serem verdadeiras para outro(s) segmento(s) de consumidores.

Enquanto a RSM agrupa os resultados individuais dos consumidores em uma média da equipe e desta forma prediz uma tendência média do impacto das variáveis independentes (concentração de ingredientes, variáveis do processo, etc) sobre a aceitação do produto, a MDPREF mostra o impacto das variáveis independentes sobre cada consumidor e desta forma segmenta e evidencia a proporção de consumidores que aceitam ou não as alterações promovidas nas variáveis independentes. Longe de serem excludentes, as técnicas RSM e MDPREF são complementares, devendo ser aplicadas conjuntamente

sobre dados de aceitação, pois, cada uma das técnicas mencionadas geram análises diferentes e complementares.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABECITRUS. 2000. Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos. Disponível na Internet: <http://www.abecitrus.com.br>. 14 abril 2000.

BETTINI, M.F.M. 1995. Estudo de aromas cítricos através de métodos sensoriais, cromatográficos e espectroscópicos. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, Brasil, 277 p.

BOOT, E.W. and SCHÖTTLER, J.W. 1989. Centrifuges, decanters and processing lines for citrus industry. In: Technical Scientific Documentation nº 14, (Westfalia Separator AG, ed.), pp.46, Oelde, Germany.

BOVILL, H. 1996. Natural aroma chemicals from oranges and others botanical sources. *Perfumer and Flavorist*, 21, 9-11.

BOX, G.E.P. and BEHNKEN, D.W. 1960. Some new three level designs for the study of quantitative variables. *Techometrics* 2(4), 455-475.

FALAHEE, M. MacRAE, W. 1995. Consumer appraisal of drinking water: multidimensional scaling analysis. *Food Quality Preference*, 6(4), 327-332.

GIOVANNI, M. 1983. Response surface methodology and product optimization. *Food Technology* 37(11), 41-45.

- GREENHOFF, K. and MacFIE, H.J.H. 1994. Preference mapping in practice. In: *Measurement of Food Preferences* (Macfie, H.J.H. and Thomson, D.M.H., eds.) pp. 137-165, Blackie Academic and Professional, London.
- MacFIE, H.J.H. and THOMPSON, D.M.H. 1988a. Preference mapping and multidimensional scaling. In: *Sensory Analysis of Food*, pp. 381-409, Elsevier Applied Science, New York, USA.
- MacFIE, H.J.H. and THOMPSON, D.M.H. 1988b. Multidimensional scaling methods. In: *Sensory Analysis of Foods*. pp. 351-375, Elsevier Applied Science, New York, USA.
- MEILGAARD, M.; CIVILLE, G.V.; CARR, B.T. 1988. *Sensory Evaluation Techniques*. pp. 281, CRC Press, Florida, USA.
- MOSKOWITZ, H.R. 1997. A commercial application of RSM for ready to eat cereal. *Food Quality and Preference*, 8(3), 191-201.
- MOSKOWITZ, H.R. 1994. Product testing 2: modeling versus mapping and their integration. *Journal of Sensory Studies* 9, 323-336.
- MOSHONAS, M.G. and SHAW, P.E. 1986. Quantities of volatile flavor components in aqueous orange essence and in fresh orange juice. *Food Techn.* Nov., 100-102.
- MOSHONAS, M.G. and SHAW, P.E. 1990. Flavor and compositional comparison of orange essences and essence oils produced in the United States and in Brazil. *J. Agric. Food Chem.* 38(3), 799-801
- MUÑOZ, A.; CHAMBERS IV, E.; HUMMER S. 1996. A multifaced category study: how to understand a product category and its consumer responses. *J. Sensory Studies* 11, 261-294.

- PASTOR, M.V.; COSTELL, E.; IZQUIERDO, L.; DURÁN, L. 1996. Optimizing acceptability of a high fruit-low sugar peach nectar using aspartame and guar gum. *Journal of Food Science* 61(4), 852-855.
- PERYAMN D.R.; PILGRIM, F.J. 1957. Hedonic scale method food preferences. *Food Technol.*, 11(9), 9-14.
- RANGANNA, S.; GOVINDARAJAN, V.S.; RAMANA, K.V.R. 1981. Citrus fruits: varieties, chemistry, technology and quality evaluation. Part II. Chemistry, technology and quality evaluation. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 18(4), 313-386.
- REDD, J.B.; HENDRIX, D.L.; HENDRIX, C.M Jr. 1992. *Quality Control Manual for Citrus Processing Plants*. v.2, AgScience. Inc., Auburndale, Florida, USA.
- REDD, J.B. and HENDRIX, C.M. 1993. Processing of natural citrus oils and flavor. In: *Fruit Juice Processing Technology*. (Nagy, S.; Chen, C.S.; Shaw, P.E., eds.) pp. 83-109 Agscience. Inc. Aubundale, Florida, USA.
- SAS® (1996) Statistical Analytical System, SAS Institute Inc., SAS Campus Drive, Cary, North Carolina, USA. Version 6.12
- SCHUTZ, H. G. 1983. Multiple regression approach to optimization. *Food Technology*, 37(11), 46-48.
- SHAW, P.E. 1991. Essential oils. In: *Volatile Compounds in Food and Beverages*. (Maarse, H., ed.) pp. 305-324, Marcel Dekker, Inc. New York, USA.
- SIDEL, J.L.; STONE, H. 1983. An introduction to optimization research. *Food Technolgy* 37(11), 36-38.

SIDEL, J.L.; STONE, H.; THOMAS, H.A. 1994. Hitting the target: sensory and product optimization. *Cereal Foods World*, 39(11), 826-830.

STATISTICA FOR WINDOWS. 1995. Copyright© StaSoft. Inc. Tulsa, USA. Version 5.0

STONE , H.S.; SIDEL, J.L. 1993. *Sensory Evaluation Practices*. (B.S. Schweigert & G.F. Stewart, Eds.), pp. 308, Academic Press, Inc., California, EUA.

CAPÍTULO III

EFEITO DAS FRAÇÕES DESTILADAS DE ÓLEO ESSENCIAL SOBRE O PERFIL SENSORIAL DE SUCO DE LARANJA

RESUMO

No processamento do suco de laranja concentrado congelado, compostos odoríferos responsáveis pelo aroma e sabor característicos da laranja são perdidos durante o esmagamento da fruta e concentração do suco. Numa etapa posterior, tais compostos devem ser readicionados ao suco. Esta readição pode ser feita através da incorporação integral do óleo essencial e das essências aquosa e oleosa ao suco processado. No entanto, uma tendência moderna tem sido fracionar o óleo essencial e as essências aquosa e oleosa através de destilação fracionada e posteriormente incorporar as frações destiladas ao produto. Como cada fração destilada contém compostos aromáticos distintos, esse procedimento tem permitido a elaboração de sucos de laranja com características sensoriais específicas.

Com o objetivo de determinar o impacto das frações destiladas do óleo essencial sobre o perfil sensorial do suco concentrado, nove amostras de suco foram formuladas com níveis das frações cabeça e cauda variando entre 0 e 0,6 mL de adição de fração/Kg de suco concentrado e da fração coração entre 0 e 2,4 mL de adição de fração/Kg de suco concentrado. As amostras foram avaliadas por uma equipe treinada de onze provadores, utilizando-se de metodologia baseada na Análise Descritiva Quantitativa (ADQ[®]).

Inicialmente, treze provadores foram selecionados em função de suas habilidades individuais de discriminar diferenças sensoriais em suco de laranja, disponibilidade para execução dos testes, interesse e frequência de consumo de suco de laranja concentrado reconstituído. Os provadores desenvolveram a terminologia descritiva das amostras através do Método de Rede. Quinze termos descritivos foram consensualmente definidos pela equipe de provadores e sugeridas referências associadas a cada termo descritivo. Uma ficha de avaliação descritiva foi desenvolvida pelos provadores, onde a cada descritor foi associada uma escala não estruturada de 9 cm, ancorada nos extremos, nos termos fraco/forte, pouco/muito e nenhum/muito.

O treinamento da equipe sensorial foi realizado utilizando-se a ficha de avaliação

descritiva, amostras de suco de laranja aromatizadas com diferentes níveis das frações estudadas, referências e definições de cada descritor.

Onze provadores foram selecionados para compor a equipe descritiva final utilizando-se os critérios de poder discriminativo ($p_{Famosta} < 0,50$), repetibilidade ($p_{Frepeticão} > 0,05$) e consenso com a equipe sensorial para a maior parte dos atributos avaliados. Utilizando a ficha de avaliação sensorial, os provadores selecionados avaliaram as nove amostras de suco de laranja em quatro repetições. Para evitar fadiga sensorial, somente três amostras foram avaliadas em cada sessão de teste. Para balancear os efeitos de contraste e de ordem de apresentação das amostras foi utilizado um delineamento experimental de bloco completo balanceado. Os dados obtidos foram analisados através de Análise de Variância (ANOVA), teste de média (Tukey) e Análise de Componentes Principais (ACP)

Os resultados indicaram que a fração coração foi capaz de mascarar o aroma e sabor de cozido e doce do suco “pumpout”, ao mesmo tempo que conferiu ao produto notas aromáticas descritas como laranja fresca e artificial e, de notas de sabores associadas a laranja natural, amargo e artificial. Fortes notas de aroma e sabor de casca de laranja foram encontradas no suco enriquecido com a fração coração, na concentração mais alta utilizada nesse estudo (2,4 mL de fração/Kg de suco concentrado).

A fração cabeça, nas concentrações de 0,4 e 0,6 mL de fração/Kg de suco concentrado, não se mostrou eficiente para mascarar o aroma e sabor de laranja passada e cozido do suco “pumpout”.

Apesar da fração cauda ter conferido ao suco notas de aroma e sabor similares à fração coração, nos níveis utilizados nesse estudo, ela mostrou-se menos potente que a fração coração na recuperação do aroma e sabor característicos do suco.

A manipulação correta das frações do óleo essencial pode permitir a formulação de sucos com perfis sensoriais bastantes distintos prestando-se para mercados consumidores mais específicos.

ABSTRACT

In the processing of frozen concentrated orange juice, odoriferous compounds responsible for the characteristic aroma and taste of the orange, are lost during the squeezing of the fruit and concentration of the juice. At a later stage, these compounds should be added back to the juice. This readdition can be effected by the incorporation of the whole essential oil fraction and the aqueous and oily essences to the processed juice. A new tendency has been to fractionate essential oil and the aqueous and oily essences by fractional distillation and then incorporate the distilled fractions to the product. As each distilled fraction contains different aromatic compounds, this proceeding has allowed for the elaboration of orange juices with specific sensory characteristics.

With the objective of determining the impact of distilled essential oil fractions on the sensory profile of concentrated orange juice, nine samples of juice were formulated with different levels of head and tail fractions between 0 and 0.6 mL of fraction/Kg of frozen concentrated juice and of the heart fraction between 0 and 2.4 mL of fraction/Kg frozen concentrated juice. The samples were evaluated by a trained panel of eleven judges, using methodology based on the Quantitative Descriptive Analysis (QDA[®]).

At the beginning, thirteen judges were selected as a function of their availability, interest, degree of acceptance and frequency of consumption of reconstituted frozen concentrated orange juice. The judges developed the descriptive terminology of the samples by the Grid Method. Fifteen descriptive terms were consensually defined by the judges and references associated with each descriptive term suggest. A descriptive evaluation chip was developed by the judges, where each descriptor was associated with a non structured 9 cm scale, anchored at the extremes with the terms weak/strong, little/much, none/much.

The training of the sensory panel was effected using the descriptive evaluation chip, juice samples flavored with different levels of the fractions studied, references and definition of each descriptor.

The results indicated that the heart fraction was capable of masking the cooked and sweet aroma and taste of pumpout juice, at the same time as giving aromatic notes described as fresh and artificial orange to the product and taste notes associated with natural orange, bitter and artificial. Strong notes of orange peel aroma and taste were found in the juices enriched with a high concentration of heart fraction (2.4 mL fraction/Kg frozen concentrated juice). The head fraction, in concentrations of 0.4 and 0.6 mL fraction/Kg concentrated juices, was not effective in masking the spoiled orange and cooked aroma and taste of pumpout juice.

Despite the tail fraction imparting aroma and taste notes to the juice, similar to those of the heart fraction, at the levels used in this study, was less potent than the heart fraction in the recuperation of the characteristic aroma and taste of the juice.

INTRODUÇÃO

No processamento do suco de laranja concentrado congelado, compostos odoríferos responsáveis pelo aroma e sabor característicos da laranja são perdidos durante o esmagamento da fruta e concentração do suco. Assim, numa etapa posterior, tais compostos devem ser readicionados ao suco (Redd et al, 1992).

Esta readição pode ser feita através da incorporação integral do óleo essencial e/ou essências aquosa e oleosa ao suco processado (Boot & Schöttler, 1989; Ranganna et al., 1981). No entanto, uma tendência moderna tem sido fracionar o óleo essencial e/ou essências através de destilação fracionada e posteriormente incorporar as frações destiladas ao produto. Como cada fração destilada contém compostos aromáticos distintos, esse procedimento tem permitido a elaboração de sucos de laranja com características sensoriais específicas.

A qualidade sensorial do suco de laranja concentrado congelado é, portanto, função do perfil e das concentrações dos voláteis presentes nessas frações odoríferas que são reincorporadas ao suco. A manipulação correta e a concentração exata dessas frações é que vão possibilitar a formulação de sucos com qualidade sensoriais distintas e de alta competitividade junto a mercados consumidores específicos (Redd et al, 1992; Moshonas & Shaw, 1990; Moshonas & Shaw, 1986).

Experts em avaliação de aroma e sabor de suco de laranja, controlam o processo de destilação das frações e a incorporação das mesmas ao suco, formulando produtos que atendem a padrões de qualidade sensorial pré-estabelecidos (Shaw, 1991).

A globalização da economia mundial tem gerado mercados consumidores altamente competitivos, onde a satisfação dos consumidores é de fundamental importância, porém suas expectativas são frequentemente desconhecidas (Stone & Sidel, 1993). Os padrões de qualidade utilizados pelos experts, até então válidos para mercados consumidores estabelecidos, têm sido de pouca eficiência para prever a aceitação de sucos em mercados

recém conquistados. Em substituição à essas metodologias tradicionais, técnicas de avaliação sensorial mais modernas tem se tornado fundamentais para a caracterização do perfil sensorial do produto e definição de parâmetros de qualidade junto a mercados emergentes. Dentre essas técnicas encontra-se a Análise Descritiva Quantitativa (ADQ[®]) desenvolvida por Stone e colaboradores (1974), na qual uma equipe treinada quantifica a intensidade dos diversos atributos que caracterizam uma ou mais amostras avaliadas. As informações obtidas através da ADQ[®] associada a dados obtidos junto a consumidores permite a definição segura de parâmetros de qualidade sensorial de um ou mais produtos. Além disso, auxilia os experts na formulação de sucos com características específicas, atendendo a mercados consumidores distintos daqueles já estabelecidos.

Embora a literatura especializada revele que a variação do tipo e nível de adição de cada fração no suco de laranja, influencie a aceitação do mesmo, poucos estudos foram realizados para verificar o efeito de cada uma dessas frações sobre o perfil sensorial do suco. Sendo assim, o presente trabalho teve por objetivo estudar o perfil sensorial de amostras de suco de laranja concentrado congelado reconstituído, aromatizadas com frações específicas de óleo essencial (frações cabeça, coração e cauda), através da Análise Descritiva Quantitativa.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras

Três frações de óleo essencial foram obtidas através de destilação fracionada em coluna a baixa pressão (1 a 2 mm Hg) e baixa temperatura (65 a 80° C): i) uma primeira fração, composta por voláteis de baixo ponto de ebulição, denominada fração cabeça; ii) uma segunda fração, contendo voláteis de ponto de ebulição intermediários, denominada fração coração e finalmente, iii) um terceira fração, composta de voláteis de alto ponto de ebulição, denominada fração cauda.

Suco concentrado congelado “pumpout” (suco que sai imediatamente do evaporador, sem nenhuma adição de aroma), com ratio 15/16 foi fornecido pela Citrosuco

S.A., Matão, São Paulo, Brasil. As frações cabeça, coração e cauda do óleo essencial de laranja foram cedidas pela Flavor Tec – Aromas de Frutas Ltda, Pindorama, São Paulo, Brasil.

Amostras de suco de laranja foram formuladas, readicionando-se ao suco “pumpout”, diferentes proporções das três frações aromáticas. Assim, nove amostras de suco de laranja foram formuladas contendo diferentes concentrações de cada uma das três frações, conforme Tabela 1. O nível testado de cada fração foi baseado naqueles normalmente praticados pela indústria cítrica brasileira. Através de estudo de consumidor previamente realizado, verificou-se que as formulações 2 e 8, representavam respectivamente limites mínimos e máximos de aceitação entre os consumidores.

Após a adição das frações ao suco “pumpout”, as amostras foram cuidadosamente homogeneizadas e deixadas em repouso por 48 horas, em ambiente refrigerado a 10°C, para se atingir o equilíbrio entre as fases.

Para análise sensorial as amostras foram reconstituídas com água potável a 11,5° Brix, cerca de duas horas antes do teste. As amostras foram servidas a 14°C.

Tabela 1: Composição¹ das nove amostras de suco de laranja congelado concentrado aromatizado com frações de óleo essencial (cabeça, coração e cauda).

Amostra	Cabeça	Coração	Cauda
1	0,6	0	0
2	0,6	0,6	0,2
3	0	1,2	0
4	0	0	0
5	0	0	0,6
6	0	0	0,4
7	0	2,4	0
8	0,2	0,6	0,4
9	0,4	0	0

1. Concentrações expressas em mL de fração/ Kg de suco concentrado congelado.

Teste Sensorial

Condições de teste

Análise Descritiva Quantitativa (ADQ[®]) das amostras foi realizada no Laboratório de Análise Sensorial da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, o qual dispõe de sete cabinas individuais de teste e local para discussão, ambos climatizados.

Em todos os testes sensoriais, as amostras (40 mL) foram servidas em copos tipo tulipa transparente, codificados com algarismo de três dígitos e cobertos com vidro de relógio para que não houvesse perda de voláteis odoríferos. As amostras foram avaliadas à temperatura ambiente, sob luz fluorescente branca.

Para a avaliação do sabor e aroma as amostras foram avaliadas dentro de cabinas individuais climatizadas.

Pré-seleção dos provadores

Os provadores foram recrutados entre alunos de pós-graduação e funcionários da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP. Vinte e dois provadores (12 mulheres e 10 homens) foram selecionados em função de suas habilidades individuais de discriminar diferenças sensoriais em suco de laranja, disponibilidade para execução dos testes, interesse e frequência de consumo de suco de laranja concentrado congelado reconstituído.

O poder discriminativo dos candidatos foi avaliado através de análise sequencial conforme proposto por Amerine et al. (1965), utilizando-se uma série de testes triangulares. Duas amostras de suco de laranja foram formuladas para esta etapa de seleção: suco de laranja congelado concentrado reconstituído aromatizado com 0,25 mL óleo essencial integral/Kg de suco concentrado (A) e suco de laranja contendo 0,25 mL de óleo essencial

integral + 1,2 mL da fração coração do óleo essencial/Kg de suco concentrado (B).

Os seguintes valores foram especificados para o estabelecimento das regiões de aceitação e rejeição referentes à análise sequencial: $p_0=0,33$ (máxima habilidade inaceitável), $p_1=0,66$ (mínima habilidade aceitável), e para os parâmetros α (probabilidade de aceitar um candidato sem acuidade sensorial) e β (probabilidade de rejeitar um candidato com acuidade sensorial), valores iguais a 0,20.

Os provadores avaliaram as amostras em tantas repetições quanto necessárias para sua alocação dentro da faixa de aceitação ou rejeição. Dessa forma, foram selecionados 13 provadores.

Desenvolvimento da Terminologia Descritiva

O desenvolvimento da terminologia descritiva das amostras de suco de laranja foi realizado baseando-se no Método de Rede proposto por Kelly (1955), citado por Moskowitz (1983).

Assim, as amostras foram apresentadas em trios aos treze provadores selecionados solicitando-se que eles/elas inicialmente agrupassem as amostras mais similares com relação ao aroma e então, descrevessem as similaridades e diferenças entre estas e a terceira amostra. O mesmo procedimento foi seguido com relação ao sabor (Figura 1).

Apenas três amostras foram avaliadas em cada sessão de teste e a ordem com que as amostras foram servidas foi definida por delineamento para bloco completo balanceado, com relação ao efeito “first order carry-over”, proposto por Wakeling & MacFie (1995).

Nome: _____	Data: _____		
Amostras _____			
<p>Você está recebendo três amostras de suco de laranja. Inicialmente, agrupe as amostras mais similares com relação ao aroma e descreva as similaridades entre essas amostras e as diferenças dessas com relação à terceira amostra. Repita o mesmo procedimento com relação ao sabor.</p>			
	<table border="0"> <tr> <td style="text-align: center;">Similaridades</td> <td style="text-align: center;">Diferenças</td> </tr> </table>	Similaridades	Diferenças
Similaridades	Diferenças		
Aroma			
Sabor			

Figura 1: Ficha utilizada para o levantamento de termos de suco de laranja através do Método de Rede.

Em cada sessão, os provadores avaliaram individualmente as amostras gerando termos descritivos. Em seguida, sob a supervisão de um líder, os termos individuais dos provadores foram discutidos com todos os membros da equipe, com o objetivo de se promover um consenso com relação aos termos levantados, agrupando-se os similares/sinônimos e eliminando-se aqueles redundantes.

Cada um dos descritores utilizados foi rigorosamente definido pela equipe de provadores. Referências associadas a cada termo descritivo foram sugeridas pela equipe com objetivo de treinamento e obtenção de maior consenso entre os membros da equipe. Após a realização de várias sessões de avaliação das amostras, das referências e discussão em grupo, obteve-se o uso consensual dos termos descritivos e a elaboração da ficha de avaliação descritiva das amostras pela equipe sensorial. Na ficha descritiva gerada a intensidade de cada atributo foi avaliada através de escala não estruturada de 9 cm, ancorada nos extremos, nos termos fraco/forte, pouco/muito e nenhum/muito.

Treinamento e seleção dos provadores

Durante as sessões de treinamento, os provadores avaliaram a intensidade de cada descritor nas amostras de suco de laranja, utilizando a ficha de avaliação descritiva consensualmente desenvolvida.

Referências e definições de cada termo descritivo foram também colocados à disposição dos provadores em cada sessão de treinamento. Ao término da etapa de treinamento, iniciou-se o processo de seleção dos provadores que comporiam a equipe descritiva.

Para a seleção dos provadores que comporiam a equipe final de análise descritiva de suco de laranja, três amostras foram avaliadas em três repetições por cada um dos indivíduos previamente treinados. Os resultados de cada provador, para cada atributo, foram avaliados através de Análise de Variância (ANOVA) (fontes de variação: amostras e repetições). Os níveis de significância de F_{amostra} ($p_{F_{\text{amostra}}}$) e de $F_{\text{repetição}}$ ($p_{F_{\text{repetição}}}$) foram computados e utilizados como critérios de seleção dos provadores. Provadores mostrando $F_{\text{amostra}} < 0,50$, $p_{F_{\text{repetição}}} > 0,05$ e consenso com a equipe sensorial para a maior parte dos atributos avaliados foram selecionados para compor a equipe descritiva (ASTM, 1981; Damásio and Costell, 1991). Dessa forma, dois provadores foram eliminados e a equipe descritiva final foi composta por onze provadores.

Perfil sensorial de suco de laranja

Utilizando a ficha descritiva consensual, os provadores selecionados avaliaram as nove amostras de suco de laranja. Para evitar fadiga sensorial, somente três amostras foram avaliadas em cada sessão de teste e para balancear os efeitos de contraste e de ordem de apresentação das amostras utilizou-se um delineamento experimental de bloco incompleto balanceado, segundo Cochran & Cox (1957). Dessa forma, todas as amostras foram avaliadas por todos os provadores em quatro repetições.

Os dados coletados foram submetidos a Análise de Variância (ANOVA), tendo como fontes de variação, amostras, provadores e interação amostra x provadores. Testes de médias (Tukey) e Análise de Componentes Principais (ACP) foram também realizados. As análises estatísticas foram realizadas utilizando-se do programa estatístico SAS[®], versão 6.12 (1996).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Levantamento da terminologia descritiva

Quinze termos verbais foram desenvolvidos pela equipe sensorial, para descrever as similaridades e diferenças de aroma e sabor entre as nove amostras de suco de laranja avaliadas. Descritores, suas respectivas definições e referências estão apresentadas na Figura 2.

A Figura 3 ilustra a ficha de avaliação descritiva consensualmente desenvolvida pela equipe sensorial.

Perfil Sensorial das Amostras

Quando o número de amostras analisadas é grande e o número de atributos é elevado, a análise dos resultados através da simples visualização das médias é, via de regra, dificultada. Nesses casos a Análise de Componentes Principais é uma ferramenta fundamental para discriminar-se os efeitos principais que ocorreram no estudo. Assim, os resultados da Análise de Componentes Principais (ACP) relativo às nove formulações de suco de laranja e atributos de aroma e sabor, estão apresentados das Figuras 4A e 4B, respectivamente.

Os eixos I e II da Figura 4A explicaram, juntos, 81,22% de toda a variação ocorrida entre as nove amostras de suco de laranja, com relação aos atributos de aroma.

AROMA

IMPACTO DE AROMA: Intensidade com que o aroma é percebido imediatamente após a abertura do copo

FRACO: suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix sem aromatização

FORTE: suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix aromatizado com 0,8 ml de fração cabeça/Kg de suco concentrado, 2,8 ml de fração coração/Kg de suco concentrado e 0,8 ml de fração cauda/Kg de suco concentrado

LARANJA FRESCA: Aroma associado ao suco fresco de laranja madura (variedade Pera)

POUCO: Suco de laranja Pera recém espremido diluído 1:10

MUITO: Suco de laranja Pera recém espremido

LARANJA PASSADA: Aroma associado à laranja passada ou estragada (variedade Pera)

NENHUM: água filtrada

MUITO: Suco de laranja passada

CASCA DE LARANJA: Aroma associado à presença de óleo essencial

POUCO: Óleo essencial diluído a 1:100

MUITO: Óleo essencial de laranja

DOCE: Aroma associado à presença de açúcares

NENHUM: Água filtrada

MUITO: açúcar refinado União

COZIDO: Aroma associado ao suco processado termicamente

POUCO: Suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix sem aquecimento

MUITO: Suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix aquecido a 95°C por 20 minutos

LARANJA ARTIFICIAL: Aroma associado à presença de substâncias artificiais que lembram laranja

NENHUM: água filtrada

MUITO: Suco Tang a 20%

SABOR

ÁCIDO: Gosto associado à presença de ácido cítrico

POUCO: suco congelado concentrado reconstituído a 6° Brix, ratio 10/11

FORTE: suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix, ratio 10/11

DOCE: Gosto associado à presença de açúcares

POUCO: suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix, sem adição de açúcar

MUITO: suco congelado concentrado marca Lanjal, reconstituído a 11,5° Brix + 10% de sacarose (p/v)

AMARGO: Gosto característico de cafeína, e nesse estudo, associado à presença de óleo essencial

POUCO: suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix sem aromatização

MUITO: suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix + 0,8 mL de óleo essencial integral/ Kg de suco concentrado

LARANJA NATURAL: Sabor característico de laranja fresca madura (variedade Pera)

NENHUM: água filtrada

MUITO: Suco de laranja recém espremido

LARANJA PASSADA: Sabor característico de laranja passada ou estragada (variedade Pera)

NENHUM : água filtrada

MUITO: Suco de laranja passada

SABOR ARTIFICIAL: Sabor associado à presença de substâncias artificiais que lembram laranja

NENHUM : água filtrada

MUITO: Suco Tang a 20%

COZIDO: Sabor associado ao suco de laranja processado termicamente

POUCO: Suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix

MUITO: Suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix aquecido a 95°C por 20 minutos

CASCA DE LARANJA: Sabor associado à presença de óleo essencial

NENHUM: Suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix sem aromatização

MUITO: Suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix + 1 mL de fração cauda (8,5F)/ Kg de suco concentrado

Figura 2: Definição dos termos descritivos e referências utilizadas como extremos de escala de intensidade na análise descritiva de suco de laranja, para os atributos de aroma e sabor.

Nome: _____ Data: _____

Amostra _____

AROMA

Impacto de Aroma	_____	
	Fraco	Forte
Laranja Fresca	_____	
	Pouco	Muito
Laranja Passada	_____	
	Nenhum	Muito
Casca de laranja	_____	
	Pouco	Muito
Doce	_____	
	Nenhum	Muito
Cozido	_____	
	Pouco	Muito
Laranja artificial	_____	
	Nenhum	Muito

SABOR

Ácido	_____	
	Pouco	Nenhum
Doce	_____	
	Pouco	Muito
Amargo	_____	
	Pouco	Muito
Laranja natural	_____	
	Nenhum	Muito
Laranja passada	_____	
	Nenhum	Muito
Sabor artificial	_____	
	Nenhum	Muito
Cozido	_____	
	Pouco	Muito
Casca de laranja	_____	
	Nenhum	Muito

Figura 3: Ficha de avaliação descritiva utilizada para ADQ de suco de laranja.

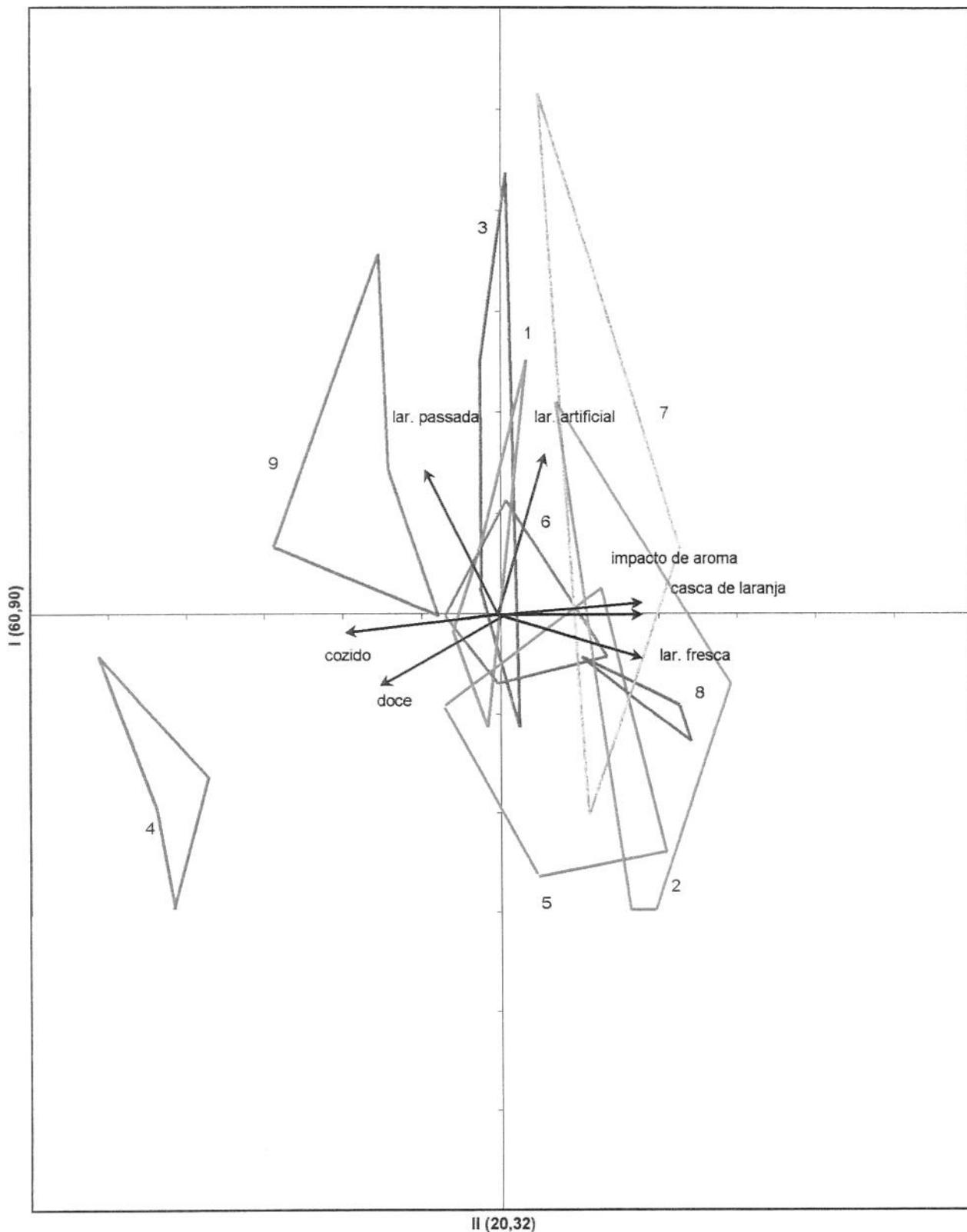


Figura 4A: Projeção dos atributos sensoriais de aroma (vetores) e amostras (1 a 9) nos componentes principais I e II.

Na ACP (Figuras 4A e 4B), os atributos sensoriais são representados por vetores e cada amostra é representada por um quadrilátero, no qual cada vértice representa a média da equipe sensorial em cada repetição realizada. Amostras similares, ocupam regiões próximas no gráfico e são caracterizadas pelos vetores (atributos) que se apresentam mais próximos a elas. A importância dos atributos na discriminação entre as amostras pode ser verificada através do tamanho do vetor representativo de cada atributo; quanto maior o vetor mais importante seu papel para discriminar as amostras.

Pode-se verificar pela Figura 4A que as formulações foram divididas em três grupos distintos. Um primeiro grupo, localizado à esquerda da Figura 4A, formado pelas amostras 4 (sem aromatização) e amostra 9 (aromatizada apenas com a fração cabeça); um segundo segmento, localizado na região central do gráfico, representado pelas amostras 1 (aromatizada apenas com a fração cabeça), 3 (aromatizada somente com a fração coração) e amostras 5 e 6 (ambas aromatizadas exclusivamente com a fração cauda) e finalmente, um terceiro grupo, localizado à direita da Figura 4A, formado pelas amostras 2 e 8 (ambas aromatizadas com diferentes níveis das frações cabeça, coração e cauda) e a amostra 7 (aromatizada apenas com a fração coração).

A Figura 4A sugere que tanto a amostra 4 (sem aromatização) como a amostra 9 (aromatizada com a fração cabeça), distinguiram-se das demais amostras por apresentarem uma nota mais intensa dos atributos de aroma cozido e doce. Dessa forma, essas amostras estão localizadas próximas aos vetores que representam os referidos atributos. Por estar localizado mais à esquerda do gráfico, a amostra 4 apresenta maiores intensidades desses atributos que a amostra 9. Além disso a amostra 9 apresenta maior intensidade do atributo laranja passada.

Esses resultados foram confirmados através de teste de média ($p \leq 0,05$), apresentado na Tabela 2. Apesar de não ter sido encontrada diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre os valores médios para o atributo laranja passada, as amostras 4 e 9 apresentaram os maiores valores numéricos (1,11 e 1,20, respectivamente) para o mesmo. As notas aromáticas de

Tabela 2: Médias da intensidade de cada atributo das amostras de suco de laranja congelado concentrado reconstituído aromatizado com frações de óleo essencial

Atributos	Amostras								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Aroma									
Impacto de aroma	5.18ab	5.85a	5.05ab	3.42c	5.16ab	5.59a	6.03a	5.95a	4.35bc
Laranja fresca	3.14c	4.92a	3.51bc	1.75d	4.40ab	4.20ab	4.22ab	4.98a	2.87c
Laranja passada	0.85a	0.53a	1.20 ^a	1.11a	0.45a	0.82a	0.72a	0.46a	1.20 ^a
Casca de laranja	3.75abc	4.71a	3.41bc	1.09d	4.33ab	3.72 ^a bc	4.62ab	4.31ab	3.01c
Doce	2.33bc	2.25bc	2.05c	3.43a	2.55bc	2.84ab	2.26bc	2.28bc	2.70abc
Cozido	2.88c	1.23ef	2.23cde	6.22a	2.09cde	2.71cd	1.77def	0.94f	3.99b
Laranja artificial	1.02ab	0.84ab	0.98ab	0.58b	0.91ab	1.07ab	1.40a	1.01ab	1.15 ^a
Sabor									
Ácido	3.75a	3.98a	3.90 ^a	3.50a	3.97a	4.00a	4.23a	4.47a	4.07 ^a
Doce	2.78a	2.97a	2.81 ^a	3.23a	2.80a	2.85a	2.43a	2.93a	3.03 ^a
Amargo	2.31bc	3.43ab	3.35ab	1.60c	3.35ab	3.03ab	4.33a	3.60ab	2.20bc
Laranja natural	4.02b	5.17a	3.72b	2.32c	5.01a	4.58ab	4.45ab	5.07a	3.85b
Laranja passada	0.85a	0.47a	0.69 ^a	0.95a	0.36a	0.57a	0.85a	0.49a	0.71 ^a
Artificial	1.29a	1.14a	1.17 ^a	0.86a	1.53a	1.50a	1.72a	1.61a	0.96a
Cozido	2.81bc	1.41ef	2.42cd	5.95a	1.90cdef	2.32cde	1.71def	1.29f	3.59b
Casca de laranja	3.99bc	5.37a	4.56abc	1.66d	4.84ab	4.75ab	5.30a	5.20a	3.70c

Médias com letras em comum na mesma linha, não diferem significativamente entre si ($p < 0,05$).

aroma doce e aroma cozido, das amostras 4 e 9, diferiram significativamente ($p \leq 0,05$) das demais amostras, apresentando valores numéricos altos. Esses resultados sugerem que a fração cabeça não foi eficiente para mascarar para os atributos de aromas cozido e doce.

O grupo de amostras localizados à direita da Figura 4A é composto pelas formulações 2 e 8 (ambas aromatizadas com as três frações de óleo essencial) e a amostra 7 (aromatizada apenas com a fração coração) e distinguiram-se dos demais sucos por apresentarem maiores intensidades nos atributos impacto de aroma, laranja fresca e casca de laranja. Por esse motivo as referidas formulações localizaram-se próximas dos vetores correspondentes aos atributos mencionados.

A Tabela 2 mostra que apesar das amostras de suco de laranja terem sido formuladas com diferentes níveis das diferentes frações destiladas do óleo essencial (Tabela 1), as amostras não apresentaram diferença significativa ($p \leq 0,05$) com relação ao atributo impacto inicial de aroma, com exceção da amostra 4 (sem aromatização). No entanto, as amostras 2, 7 e 8 apresentaram os maiores valores numéricos para o atributo impacto de aroma. A Tabela 2 também mostra que as amostras 2 e 8 apresentaram os maiores valores numéricos para o atributo aroma de laranja fresca, mostrando diferença significativa ($p \leq 0,05$) das demais amostras. Essa ocorrência sugere uma ação sinérgica entre as três frações, conferindo ao suco de laranja maior intensidade de aroma de laranja fresca. Dentre as três frações utilizadas, a fração coração parece ser a maior responsável para o aumento da nota aromática de aroma de laranja fresca, uma vez que a amostra 7, aromatizada apenas com a fração coração, apresentou alta intensidade desse atributo (4,22). A Tabela 2 mostra que as amostras 2, 7 e 8 apresentaram também maior intensidade do atributo aroma casca de laranja diferindo das demais amostras a $p \leq 0,05$. Portanto, a concentração com que cada fração é adicionada ao suco, deve ser cuidadosamente controlada, uma vez que, a nota aromática de casca de laranja também aumenta paralelamente ao aumento do aroma de laranja fresca.

As amostras 1 (aromatizada com fração cabeça), 3 (aromatizada com fração

coração) e 5 e 6 (ambas aromatizadas com fração cauda), alocadas na região central da Figura 4A, apresentaram-se com características intermediárias nos diversos atributos de aroma. Todas essas formulações caracterizaram-se por conterem apenas um tipo de fração, em diferentes concentrações.

Na Figura 4B está apresentada a ACP de sabor das nove amostras de suco de laranja, a qual explica 68.35% do total de variações entre elas.

A Figura 4B dividiu as amostras em três grupos distintos: um primeiro grupo, alocado à esquerda do gráfico, formado pelas amostras 4 (sem aromatização), 1 e 9 (ambas aromatizadas com a fração coração); um segundo grupo, localizado na região central da Figura 4B, representado pelas amostras 3 (aromatizada com a fração coração), 5 e 6 (ambas aromatizadas com a fração cauda) e um terceiro grupo, situado à direita do gráfico, no qual estão contidas as amostras 7 (aromatizada com a fração coração), 2 e 8 (ambas aromatizadas com as três frações de óleo essencial).

As amostras 1, 4, e 9, localizadas à esquerda da Figura 4B, distinguiram-se das demais amostras por apresentarem maiores intensidades dos sabores doce, cozido e laranja passada, uma vez que foram alocadas mais próximas dos vetores que representam essas notas de sabor. Uma vez que a amostra 4, correspondente ao suco que não sofreu nenhuma aromatização, está localizada mais à esquerda dos vetores acima referidos, apresentando maiores intensidades desses atributos. A amostra 1 apresenta ainda, maiores intensidades de sabor de laranja passada.

A Tabela 2 mostra que, de fato, os sabores cozido, doce e laranja passada foram mais intensos nas amostras 1, 4 e 9, sendo que essas amostras diferenciaram-se significativamente das outras formulações a $p \leq 0,05$ com relação ao sabor cozido, porém não diferenciando-se a $p \leq 0,05$ das demais amostras com relação ao sabor doce, laranja passada e laranja artificial.

Os resultados obtidos sugerem que a fração cabeça, utilizada nas concentrações

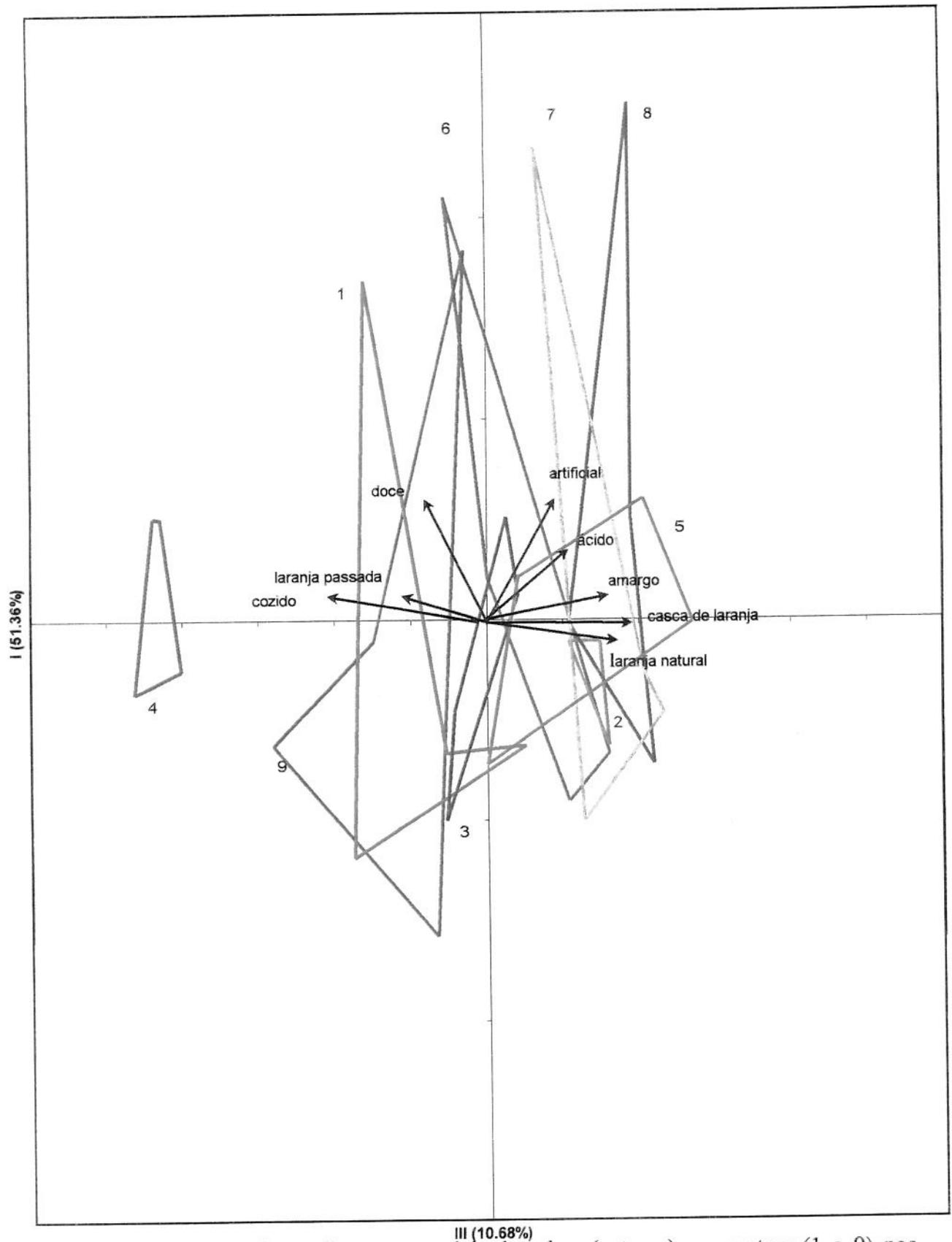


Figura 4B: Projeção dos atributos sensoriais de sabor (vetores) e amostras (1 a 9) nos componentes principais I e II.

desse trabalho (Tabela 1), não foi eficiente para mascarar o sabor cozido do suco de laranja concentrado.

As amostras localizadas à direita da Figura 4B, representadas pelas amostras 2 e 8, ambas aromatizadas com as frações cabeça, coração e cauda, e a amostra 7, aromatizada com a fração coração, diferenciaram-se das demais amostras por apresentarem maiores intensidades dos sabores ácido, amargo, laranja natural, artificial e casca de laranja. A amostra 7 por apresentar maiores intensidades dos atributos sabor amargo, casca de laranja e laranja artificial, em relação às amostras 2 e 8, foi alocada mais próxima dos vetores correspondentes a esse atributos.

A Tabela 2 mostra que, de fato, as amostras 2, 7 e 8 apresentaram maiores intensidades ($p < 0,05$) nos atributos sabores amargo e casca de laranja que as demais amostras. Entretanto, apesar das amostras 2, 7 e 8 apresentarem as maiores médias para o atributo sabor ácido e laranja artificial, não foi encontrada diferença significativa ($p < 0,05$) entre as amostras nesses atributos.

Esses resultados sugerem que a fração coração é importante para a restituição, não só do aroma, como também do sabor natural da fruta. No entanto, o nível de cada fração a ser adicionada ao suco deve ser cuidadosamente controlado, uma vez que esta fração pode inferir ao mesmo, também o sabor de casca, efeito esse observado nas amostras 3 (aromatizada com 1,2 mL da fração coração/ Kg de suco concentrado) e 7 (aromatizada com 2,4 mL da fração coração/ Kg de suco concentrado).

As amostras 3 (aromatizada somente com a fração coração), 5 e 6 (ambas aromatizadas exclusivamente com a fração cauda) por localizarem-se na região central da Figura 4B, possivelmente apresentam características de sabor intermediárias às demais amostras. De fato, a Tabela 2 confirma que essas amostras apresentam intensidades intermediárias de todos os atributos julgados.

A Figura 4B sugere que a fração cauda é importante para diminuir os sabores

cozido e laranja passada, uma vez que as amostras que apresentam maior concentração dessas frações (amostras 5 e 6), situam-se mais distantes dos vetores correspondentes a laranja passada e mais próximo do vetor referente ao termo laranja natural. Entretanto, o efeito da fração cauda na aromatização do suco, nos níveis utilizados no presente estudo, foi menor que o efeito provocado pela fração coração, dado que as amostras aromatizadas com a fração coração (amostras 3 e 7), apresentaram maiores intensidades de sabor de laranja natural, casca de laranja, amargo e laranja artificial e menores intensidades de sabor cozido, laranja passada e doce.

Na Figura 4B, pode-se verificar que as amostras 2 e 8, ambas contendo 0,6 mL de fração coração/Kg de suco concentrado e também diferentes níveis das frações cabeça e cauda encontram-se à direita da amostra 3, a qual foi aromatizada com apenas 1,2 mL de fração coração/Kg de suco concentrado. As formulações 2 e 8 apresentam maiores intensidades de sabores laranja natural e casca de laranja que a amostra 3. O fato das amostras 2 e 8 apresentarem maiores intensidades de sabor natural de laranja, pode ser justificado pela utilização combinada das três frações (amostras 2 e 8), já que a fração cabeça mostrou-se pouco eficiente na recuperação do sabor do suco concentrado e a fração cauda também mostrou-se menos capaz que a fração coração na restituição do aroma e sabor do suco concentrado congelado.

Nas concentrações utilizadas nesse estudo, a ação conjunta das três frações do óleo essencial parece ter provocado uma ação sinérgica, permitindo a potencialização do sabor de laranja natural ao suco processado. De fato, Shaw (1991), Redd & Hendrix (1993), Redd et al. (1992) e Bettini (1995), enfatizam que somente a reincorporação conjunta das três frações do óleo essencial, dentro de determinadas concentrações, pode fornecer ao suco processado o equilíbrio qualitativo e quantitativo dos compostos odoríferos responsáveis pelo aroma e sabor de fruta natural.

A Tabela 3 sumariza as principais características de aroma e sabor das nove amostras de suco de laranja aromatizadas com frações do óleo essencial.

A Tabela 3 indica que a fração cabeça, nas concentrações utilizadas nesse trabalho, não foi capaz de mascarar o sabor de cozido e laranja passada do suco concentrado congelado sem aromatização.

A fração coração mostrou-se eficiente para restaurar o aroma de laranja fresca ao suco. No entanto, altas concentrações dessa fração conferiu também ao suco, forte aroma e sabor de casca de laranja, além do sabor amargo.

A Tabela 3 indica que a fração cabeça, nas concentrações utilizadas nesse trabalho, não foi capaz de mascarar o sabor de cozido e laranja passada do suco concentrado congelado sem aromatização.

Tabela 3: Composição das amostras de suco de laranja aromatizadas com as frações cabeça, coração e cauda do óleo essencial e suas principais características de aroma e sabor.

Amostra	Composição (mL de fração/Kg de suco concentrado)	Características dominantes de aroma	Características dominantes de sabor
1	Cabeça (0,6)	Notas aromáticas intermediárias em todos os atributos	cozido e laranja passada
2	Cabeça (0,6), coração (0,6) e cauda (0,2)	Impacto de aroma, laranja fresca, casca de laranja	ácido e laranja natural
3	Coração (1,2)	Notas aromáticas intermediárias em todos os atributos	notas aromáticas intermediárias em todos os atributos
4	Sem aromatização	Doce e cozido	cozido e doce
5	Cauda (0,6)	Laranja fresca	notas aromáticas intermediárias em todos os atributos
6	Cauda (0,4)	Laranja fresca	ácido e laranja natural
7	Coração (2,4)	Impacto de aroma, laranja fresca, casca de laranja	amargo e casca de laranja
8	Cabeça (0,2), coração (0,6) e cauda (0,4)	Impacto de aroma, laranja fresca, casca de laranja	ácido, laranja natural, casca de laranja
9	Cabeça (0,4)	Laranja passada, doce, cozido	cozido, doce

A fração coração mostrou-se eficiente para restaurar o aroma de laranja fresca ao suco. No entanto, altas concentrações dessa fração conferiu também ao suco, forte aroma e sabor de casca de laranja, além do sabor amargo.

A fração cauda conferiu às amostras características intermediárias de aroma e sabor, mostrando uma tendência do aumento do aroma e sabor de laranja natural quando adicionada ao suco concentrado congelado, mascarando o aroma e sabor cozido do mesmo.

CONCLUSÕES

Avaliando-se os resultados obtidos da Análise Descritiva Quantitativa (ADQ[®]) através da Análise de Componentes Principais (ACP), verifica-se que a aromatização do suco de laranja concentrado com frações destiladas do óleo essencial (cabeça, coração e cauda), em diferentes níveis de adição, confere ao suco diferentes perfis de aroma e sabor.

A fração cabeça, nas concentrações de 0,4 e 0,6 mL de fração/kg de suco concentrado, não se mostrou eficiente para mascarar o aroma e sabor de laranja passada e cozido do suco.

A fração coração parece ser importante para a restituição do aroma de laranja fresca ao suco. No entanto, essa mesma fração em níveis mais elevados, podem conferir ao suco sabor e aroma de casca de laranja e amargo.

A fração cauda, apesar de utilizadas em níveis que causaram efeito menor que a fração coração na recuperação do aroma e sabor do suco de laranja, mostra uma tendência de aumentar o aroma de laranja fresca e sabor de laranja natural, à medida que diminui o aroma de sabor cozido do suco concentrado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1981. *Guidelines for the selection and training of sensory panel members*. ASTM Sp. Tech. Publ. n. 758, Philadelphia, EUA.
- AMERINE, M.A.; PANGBORN, R.M. and ROSSLER, E.B. 1965. Principles of sensory evaluation of food. In: *Food Science and Technology*, pp. 602, Academic Press. Inc., New York, EUA.
- BETTINI, M.F.M. 1995. Estudo de aromas cítricos através de métodos sensoriais, cromatográficos e espectroscópicos. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 277p.
- BOOT, E.W. and SCHÖTTLER, J.W. 1989. Centrifuges, decanters and processing lines for citrus industry. In: *Technical Scientific Documentation n° 14*, (Westfalia Separator AG, ed.), pp.46, Oelde, Germany.
- COCHRAN, M.J. & COX, T. 1957. *Experimental designs*. pp.469-482.
- DAMÁSIO, M.H. & COSTELL, E. 1991. Análisis sensorial descriptivo: generación de descriptores y selección de catadores. *Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.*, 31/2, 165-178.
- MOSHONAS, M.G. & SHAW, P.E. 1986. Quantitative determination of volatile flavor components in aqueous orange essence in fresh orange juice. *Food Techn.* Nov, pp. 100-102.
- MOSHONAS, M.G. & SHAW, P.E. 1990. Flavor and compositional comparison of orange essences and essence oils produced in the United States and in Brazil. *J. Agric. Food*

Chem 38(3), 799-801.

MOSKOWITZ, H.R. 1983. *Product testing and sensory evaluation of foods: marketing and R & D Approaches*, pp. 605, Westport: Food & Nutrition Press.

RANGANNA, S.; GOVINDARAJAN, V.S.L RAMANA, K.V.R. 1981. Citrus fruits: varieties, chemistry, technology and quality evaluation. part II. Chemistry, technology and quality evaluation. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 18(4), 313-386.

REDD, J.B.; HENDRIX, D.L.; HENDRIX, C.M., Jr. 1992. *Quality Control Manual for Citrus Processing Plants*, v. 2, Agscience, Inc. Aubundale, Florida, EUA.

REDD, J.B. and HENDRIX, C.M. Processing of natural citrus oils and flavor. 1993. In: *Fruit Juice Processing Technology* (S. Nagy; C.S. Chen and P.E. Shaw Eds.) pp. 83-109, Agscience. Inc. Aubundale, Florida, EUA.

SAS[®]. 1996. Statistical Analytical System, SAS Institute Inc., SAS Campus Drive, Cary, North caroline, USA, Version 6.12.

SHAW, P.E. 1991. Essential oils. In: *Volatile Compounds in Foods Beverages*. (H. Maarse, Ed.), pp. 305-326, Marcell Dekker, Inc. New York, EUA.

STONE, H. & SIDEL, J.L. 1993. Affective testing. In: *Sensory Evaluation Practices*. pp. 227-252, Academic Press, Florida, USA.

WAKELING, I.N. & MacFIE, H.J.H. 1995. Design consumer trials balanced for first and higher orders of carry-over effect when only a subset of K samples from t may be tested. *Food Quality and Preference* 6, 299-308.

CAPÍTULO IV

**AVALIAÇÃO DA IMPORTÂNCIA DOS VOLÁTEIS PRESENTES NA FRAÇÃO
CORAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA NA QUALIDADE SENSORIAL
DO SUCO CONCENTRADO CONGELADO ATRAVÉS DE ANÁLISE
DESCRITIVA QUANTITATIVA E CG-OLFATOMETRIA**

RESUMO

Com o objetivo de determinar o impacto da fração coração do óleo essencial sobre o perfil sensorial do suco concentrado e acessar a importância odorífera dos compostos voláteis presentes nessa fração sobre a qualidade sensorial do suco, amostras de suco de laranja formuladas com diferentes níveis da fração coração (1,2 e 2,4 mL da fração coração/Kg de suco concentrado) tiveram seus perfis sensoriais comparados com o de uma amostra sem aromatização (suco “pumpout”) através de metodologia baseada na Análise Descritiva Quantitativa (ADQ[®]). Posteriormente, a própria fração coração foi analisada através de cromatografia gasosa (CG), CG-olfatometria (CGO) e espectrometria de massas (CG-MS).

Treze provadores desenvolveram consensualmente uma ficha de avaliação sensorial, contendo quinze termos descritivos do aroma e sabor das amostras de suco de laranja e sugeriram referências associadas a cada termo descritivo. Após a etapa de treinamento, onze provadores foram selecionados para compor a equipe descritiva final utilizando-se os critérios de poder discriminativo ($p_{Famosta} < 0,50$), repetibilidade ($p_{Frepeticão} > 0,05$) e consenso com a equipe sensorial para a maior parte dos atributos avaliados. Utilizando a ficha de avaliação sensorial, na qual a intensidade de cada atributo foi avaliada através de escala não estruturada de 9 cm, os provadores selecionados avaliaram as três amostras de suco de laranja em quatro repetições. Os dados coletados foram analisados através de Análise de Variância (ANOVA), testes de média (Tukey) e o gráfico aranha.

Para acessar a importância odorífera dos compostos voláteis presentes na fração coração, provadores treinados, avaliaram sensorialmente o efluente da fração, através da técnica CG-olfatométrica intitulada Osme. Nesta etapa foi utilizado um cromatógrafo a gás da marca Varian, modelo 3600, equipado com detector de chama (FID). Para a análise sensorial do efluente cromatográfico, a coluna cromatográfica foi deslocada para um segundo porto. Os efluentes cromatográficos foram misturados a um ar previamente umidificado e livre de odores estranhos, e conduzidos por meio de um tubo de vidro de 1cm de diâmetro, à razão de 3,3 mL/min.

Os efluentes cromatográficos foram avaliados sensorialmente por quatro provadores, selecionados da equipe sensorial descritiva, em triplicata. Os provadores com o auxílio de um “mouse” registravam numa escala estruturada mista de 9 pontos (0=nenhum, 4=médio, 9=forte) a intensidade do aroma percebido, sua duração e qualidade odorífera. Os dados coletados foram integrados pelo software SCDTI, desenvolvido pelo Laboratório de Análise Sensorial da Faculdade de Engenharia de Alimentos, da UNICAMP, produzindo-se um aromagrama, similar a um cromatograma, onde cada pico representa a importância odorífera do correspondente volátil.

Posteriormente, a fração coração foi analisada através de espectrometria de massas utilizando-se um espectrômetro da massa, com analisador do tipo quadrupolar, acoplado a um cromatógrafo a gás, ambos da marca Shimadzu. As amostras foram tentativamente identificadas através da comparação dos resultados experimentais com os espectros de massa e índice de Kovats encontrados na literatura.

Os perfis de aroma e sabor das amostras evidenciaram que o suco sem aromatização (suco “pumpout”) caracterizou-se por apresentar intensos sabores e aromas descritos como cozido e doce, enquanto as amostras aromatizadas com a fração coração perderam intensidade de aroma cozido e doce e ganharam notas aromáticas descritas pela equipe sensorial como aroma de laranja fresca, aroma de casca de laranja, aroma artificial de laranja, sabor ácido, sabor amargo, sabor de laranja natural, sabor de laranja artificial e sabor de casca de laranja. Fortes notas de aroma e sabor de casca de laranja foram encontradas no suco enriquecido com alta concentração de fração coração (2,4 mL de fração/Kg de suco concentrado). Esses resultados demonstraram a eficiência da fração coração em restaurar o aroma de laranja fresca e sabor de laranja natural ao suco.

Os aromagramas gerados revelaram 42 regiões contendo voláteis de significância odorífera para a fração coração. Os descritores de qualidade de aroma dos compostos voláteis mais frequentemente reportados pela equipe foram: laranja, limão, cidreira, menta/hortelã e floral. Descritores menos comuns, também foram citados, tais como: químico, gorduroso, plástico e desinfetante. Os provadores que compuseram a equipe sensorial treinada mostraram-se reprodutíveis e consensuais, no que diz respeito aos tempos

de retenção dos voláteis reportados. Os resultados revelaram que as regiões do aromagrama que contêm maior número de compostos importantes para o aroma da fração coração apresentaram com tempos de retenção superiores a 30 minutos, ou seja, após a saída do limoneno.

Dentre os compostos de maior impacto odorífero da fração coração, identificados por espectrometria de massas e índice de Kovats, citam-se: α -pineno, sabineno, limoneno, mirceno, linalol e decanal entre outros. A comparação dos resultados gerados através da CG-olfatometria com aqueles obtidos através da CG-MS, demonstraram que o limoneno, volátil presente em maior concentração na fração coração, mostrou-se com reduzida importância odorífera, face à sua importância quantitativa nessa fração.

ABS TRACT

With the objective of determining the impact of the heart fraction of the essential oil on the sensory profile of the concentrated juice, and to assess the odoriferous importance of the volatile compounds present in this fraction on the sensory quality of the juice, the sensory profiles of samples of the juice formulated with different levels of heart fraction (1.2 and 2.4 mL fraction/Kg concentrated juice) were compared with those of a non-aromatized sample (pumpout juice) using methodology based on the quantitative descriptive analysis (QDA[®]). Subsequently, the heart fraction was analyzed by gas chromatography (GC), GC-olfactometry (GCO) and mass spectroscopy (GC-MS).

Thirteen judges developed a sensory evaluation score card in consensus, containing fifteen descriptive terms for the aroma and taste of the orange juice samples. They also suggested references associated with each descriptive term. After the training stage, eleven judges were selected to form the final descriptive taste panel, using the criteria of discriminating power ($p_{Fsample} < 0.05$), repeatability ($p_{Frepetition} < 0.05$) and consensus with the panel for the greater part of the attributes evaluated. Using the sensory evaluation score card, in which the intensity of each attribute was evaluated using a 9 point non-structured scale, the selected judges evaluated the three orange juice samples with four repetitions. The data collected were analyzed using the analysis of variance (ANOVA), means test (Tukey) and spider graph.

To assess the odoriferous importance of the volatile compounds present in the heart fraction, trained judges carried out a sensory evaluation of the effluent of the fraction, using the technique of GC-olfactometry known as Osme. A Varian gas chromatograph, model 3600, was used for this stage, equipped with a flame detector (FID). For the sensory evaluation of the chromatographic effluent, the chromatographic column was moved to a second port. The chromatographic effluents were mixed with previously humidified air, free of strange odors, and led to the nose of the judge via a 1 cm diameter glass tube, at a flow rate of 3.3 mL/min..

A sensory evaluation of the effluents was made by the four judges selected from the descriptive sensory panel, in triplicate. Using a mouse, the judges registered the intensity, duration and odoriferous quality of each aroma perceived, on a 9 point structured scale (0 = nothing, 4 = medium, 9 = strong). The data collected were integrated using the software SCDTI, developed in the Sensory Analysis Laboratory of the Faculty of Food Engineering of UNICAMP (State University of Campinas, SP, Brazil), producing an aromagram, similar to a chromatogram, where each peak represented the odoriferous importance of the corresponding volatile.

Subsequently, the heart fraction was analyzed by mass spectroscopy using a Shimadzu mass spectroscope of the quadrupolar type, attached to a Shimadzu gas chromatograph. A tentative identification of the samples was made by comparing the experimental results with the mass spectra and Kovats indexes found in the literature.

The aroma and taste profiles of the samples showed that the non-aromatized juice (pumpout juice) was characterized by presenting intense aromas and tastes described as cooked and sweet, whilst the samples aromatized with heart fraction showed a decreased intensity of the cooked and sweet aromas and gained aromatic notes described by the sensory panel as fresh orange aroma, aroma of orange peel, artificial orange aroma, acid taste, bitter taste, natural orange taste, artificial orange taste and orange peel taste. Strong notes of the aroma and taste of orange peel were found in the juice enriched with a high concentration of heart fraction (2.4 mL fraction/Kg concentrated juice). These results show the efficiency of the heart fraction in restoring the aroma of fresh orange and the taste of natural orange to the juice.

The aromagrams produced by the heart fraction revealed 42 regions containing volatiles with odorific importance. The aroma quality descriptors most frequently reported by the sensory panel for the volatile compounds were: orange, lemon, lemon grass, mint and floral. Less common descriptors also mentioned were: chemical, fatty, plastic and disinfectant. The judges composing the trained taste panel were shown to be reproducible and consensual with respect to the retention times of the reported volatiles. The aromagram also revealed that the regions of the aromagram containing greater numbers of compounds

of importance for the aroma of the heart fraction, had retention times greater than 30 minutes, that is, they left the column after the exit of limonene.

Of the heart fraction compounds showing greater odoriferous impact, the following were identified by mass spectroscopy and the Kovats Index: α -pinene, sabinene, limonene, myrcene, linalool and decanal. A comparison of the results produced by GC-olfactometry with those obtained by GC-MS, showed that limonene, the volatile present in the greatest concentration in the heart fraction, had reduced odoriferous importance when one considers its quantitative importance of this fraction.

INTRODUÇÃO

Para a produção de suco concentrado a partir de suco fresco, se faz necessário tanto o esmagamento da fruta como a remoção de parte da água presente no suco. Nestas duas etapas, são perdidos compostos odoríferos responsáveis pelo aroma e sabor característicos da fruta. Assim, numa etapa posterior tais compostos devem ser readicionados ao suco. Essa readição pode ser feita através da incorporação integral do óleo essencial ou de suas respectivas frações destiladas (Boot and Schötter, 1989; Ranganna et al., 1981). Portanto, a qualidade sensorial do suco concentrado congelado é função do perfil e das concentrações dos voláteis presentes nas frações odoríferas que são reincorporadas ao suco. A manipulação correta e concentração exata dessas frações é que vão possibilitar a formulação de sucos com qualidades sensoriais distintas e alta competitividade junto ao mercado consumidor (Redd and Hendrix, 1992; Moshonas and Shaw, 1990).

Por mais de 20 anos, a cromatografia gasosa (CG) tem sido utilizada pelos tecnólogos de alimentos como uma ferramenta extremamente útil para a separação e quantificação de compostos voláteis responsáveis pelo aroma dos alimentos. No entanto, apesar dos grandes avanços alcançados, no aperfeiçoamento das técnicas e equipamentos, a cromatografia gasosa ainda apresenta certas limitações. A maior delas, se refere à impossibilidade de se acessar através da CG a importância odorífera de cada volátil presente na amostra. Isso se deve, ao fato de que muitos dos compostos detectados são inodoros ou de baixa potência odorífera, ou então, de forma oposta, voláteis de significância odorífera para o produto em questão, algumas vezes não são percebidos pelo detector cromatográfico. Diferentemente dos detectores instrumentais, o nariz humano é capaz de acessar a qualidade e importância odorífera de cada volátil presente no efluente cromatográfico, mesmo que estes estejam presentes em níveis bastante baixos (Piggott, 1990; Acree and Barnard, 1994).

Assim, numa tentativa de suplantar a limitação anteriormente citada da CG, na última década, técnicas de CG-olfatometria como CharmTM (Acree et al., 1984; Cunningham et al., 1986; Marin et al., 1988), AEDA (Schieberle and Grosh, 1987;

Schieberle and Grosh, 1988) e Osme (McDaniel et al., 1990; Miranda-Lopez et al., 1992b; Sanchez et al., 1992; Da Silva, 1992) foram desenvolvidas.

CharmTM (Acree et al., 1984; Cunningham et al., 1986; Marin et al., 1988) e AEDA (Schieberle and Grosh, 1987; Schieberle and Grosh, 1988) apesar de serem capazes de localizar regiões no cromatograma que contêm voláteis importantes para o aroma e sabor do produto, sofrem críticas porque são fundamentadas em medidas de threshold, para estimar a potência odorífera de voláteis (Da Silva et al., 1994).

A psicofísica moderna, preconiza através da Lei de Stevens que a intensidade de odor (I) de um determinado composto aumenta com a concentração (C) do mesmo, conforme equação 1:

$$I = K (C - T)^n \quad (\text{equação 1})$$

onde, K= constante de proporcionalidade e T= threshold do produto.

Assim, pela Lei de Stevens é possível que dois compostos possuindo threshold próximos um do outro e estando presentes em concentrações similares em um produto, sejam percebidos com diferentes intensidades se possuírem diferentes valores de “n”. É por esse motivo que técnicas como CharmTM e AEDA, as quais são fundamentadas em medidas de threshold para estimar a importância odorífera de compostos, embora tenham a sua utilidade, podem pelos motivos expostos, vir a apresentar resultados questionáveis (Da Silva et al., 1994).

Para superar o inconveniente anteriormente citado, no início dos anos 90 foi desenvolvida uma técnica de CG-olfatometria intitulada Osme (McDaniel et al., 1990; Miranda-Lopez et al., 1992b; Sanchez et al., 1992; Da Silva, 1992), a qual, além de não se fundamentar na avaliação indireta de threshold para estimar a potência odorífera de voláteis, agrega conceitos modernos de análise sensorial.

Essa técnica consiste em uma avaliação sensorial de tempo-intensidade, onde o indivíduo avalia os efluentes da coluna cromatográfica, e descreve para um segundo indivíduo a qualidade do odor percebido (rosa, maçã, pera, floral, etc). Ao mesmo tempo, com o auxílio de um "mouse", o provador registra no monitor de um computador, a intensidade e o tempo durante o qual o odor de cada volátil foi percebido no efluente cromatográfico, através de uma escala de 9 a 15 cm, estruturada ou não (Da Silva, 1992). As informações captadas em intervalos regulares de tempo são integradas através de um software específico, o qual gera uma figura, intitulada aromagrama, muito semelhante a um cromatograma, onde os compostos voláteis percebidos pelo provador no efluente cromatográfico correspondem a picos na figura. No aromagrama, picos mais altos sugerem compostos de maior importância odorífera. Posteriormente o aromagrama pode ser confrontado com o cromatograma, facilitando a avaliação da importância odorífera de cada volátil presente no efluente cromatográfico (McDaniel et al., 1990; Da Silva, 1992; Sanches et al., 1992; Miranda-Lopez et al., 1992b).

A técnica Osme tem sido utilizada com sucesso para determinação da importância odorífera de diversos compostos em diferentes alimentos (Da Silva et al., 1994; Bazemore, 1996; Sanches et al, 1992; McDaniel et al., 1990). Bazemore (1996), estudando essência aquosa de laranja Valência, concentrada por refluxo, utilizando a técnica Osme, encontrou que os voláteis mais importantes no impacto de aroma e sabor da essência aquosa foram o álcool isoamílico (floral, frutal, cítrico), etil butanoato (cítrico, floral), linalol (óleo de rosa, madressilva, sabão), octanal (doce, fruta enlatada, flor de laranjeira, lima, mofo), nonanal (sujeira, mofado, herbáceo), decanal (floral, medicinal, praia) e α -terpineol (casca de laranja e praia). Para as amostras sem concentração, os componentes mais importantes no desenvolvimento do aroma foram linalol (cítrico, mato, rosa, perfume), octanal (frutal, floral, flor de laranjeira), etilbutanoato (frutal, madeira, mofado) e hexanal (grama, folha, casca de lima).

Muitas pesquisas tem procurado identificar no óleo essencial de laranja e suas frações destiladas compostos voláteis de importância odorífera para o aroma e sabor do suco (Moshonas and Shaw, 1990; Shaw, 1991; Bettini, 1995). Entretanto, poucas pesquisas

podem ser encontradas na literatura utilizando técnicas avançadas de Análise Sensorial e CG-olfatometria.

Dessa forma, procurando melhor compreender a importância odorífera da fração coração, esse trabalho teve por objetivos: i) identificar o perfil sensorial do suco de laranja aromatizadas com diferentes níveis da fração coração do óleo essencial, através de metodologia fundamentada em conceitos de Análise Descritiva Quantitativa (ADQ[®]), ii) identificar através da técnica Osme regiões do cromatograma contendo compostos voláteis de maior importância odorífera para a fração coração do óleo essencial, iii) determinar a habilidade e reprodutibilidade de provadores treinados em avaliar sensorialmente voláteis presentes no efluente cromatográfico, e finalmente, iv) relacionar os dados obtidos através do Osme com dados de CG-MS.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras

Inicialmente, óleo essencial de laranja foi submetido a uma destilação fracionada em coluna de baixa pressão (1 a 2 mm Hg) e baixa temperatura (65 a 80° C), obtendo-se dessa forma, três frações: i) uma primeira fração, composta por voláteis de baixo ponto de ebulição, denominada fração cabeça; ii) uma segunda fração contendo voláteis de ponto de ebulição intermediários, a qual foi denominada fração coração e finalmente, iii) uma terceira fração, composta por voláteis de alto ponto de ebulição, denominada fração cauda.

Em seguida duas diferentes formulações de suco de laranja foram elaboradas, readicionando-se a um suco “pumpout” (suco sem adição de aroma coletado à saída do evaporador) dois níveis distintos da fração coração, quais sejam: 1,2 e 2,4 mL de fração coração/Kg de suco “pumpout”. Os níveis testados da fração coração utilizados nas formulações em estudo basearam-se naqueles normalmente praticados pela indústria cítrica brasileira.

Uma terceira amostra de suco de laranja sem aromatização foi também elaborada contendo apenas suco “pumpout”.

Após a adição das frações ao suco “pumpout”, as amostras foram cuidadosamente homogeneizadas e deixadas em repouso por 48 horas, em ambiente refrigerado a 10°C, para se atingir o equilíbrio entre as fases.

Para análise sensorial as amostras foram reconstituídas com água potável a 11,5° Brix, cerca de duas horas antes do teste.

Teste Sensorial

Condições de teste

Os perfis sensoriais de aroma e sabor das duas amostras de suco de laranja aromatizadas e da amostra não aromatizada (suco “pumpout”) foram gerados através de análise descritiva quantitativa (Stone and Sidel, 1993; Meilgaard et al, 1988). As análises sensoriais foram realizadas no Laboratório de Análise Sensorial da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP.

Em todos os testes sensoriais, as amostras (40 mL) foram servidas em copos transparentes tipo tulipa, codificados com algarismo de três dígitos e cobertos com vidro de relógio para que não houvesse perda de voláteis odoríferos. As amostras foram servidas à temperatura ambiente e avaliadas pelos provadores dentro de cabinas individuais climatizadas e sob luz fluorescente branca.

Pré-seleção dos provadores

Os provadores foram recrutados entre alunos de pós-graduação e funcionários da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP. Vinte e dois provadores (12 mulheres e 10 homens) foram inicialmente selecionados em função de suas habilidades individuais de discriminar diferenças sensoriais em suco de laranja, disponibilidade para

execução dos testes, interesse e frequência de consumo de suco de laranja concentrado congelado reconstituído.

O poder discriminativo dos candidatos foi avaliado através de análise sequencial conforme proposto por Amerine et al. (1965), utilizando-se uma série de testes triangulares. Os parâmetros utilizados para definir as regiões de rejeição e aceitação dos provadores foram definidas como: $p_0=0,33$ (máxima habilidade inaceitável), $p_1=0,66$ (mínima habilidade aceitável), e para os parâmetros α (probabilidade de aceitar um candidato sem acuidade sensorial) e β (probabilidade de rejeitar um candidato com acuidade sensorial), valores iguais a 0,20.

Os provadores avaliaram as amostras em tantas repetições quanto necessárias para sua alocação dentro da faixa de aceitação ou rejeição. Dessa forma, foram selecionados 13 provadores.

Desenvolvimento da Terminologia Descritiva

A análise descritiva foi desenvolvida segundo fundamentos definidos na ADQ[®] (Stone et al., 1974). O desenvolvimento da terminologia descritiva das amostras de suco de laranja foi realizado através do Método de Rede proposto por Kelly (1955), citado por Moskowitz (1983).

Assim, as duas amostras de suco de laranja formuladas com a fração coração e o suco sem nenhuma aromatização, foram apresentadas aos treze provadores selecionados, solicitando-se que eles/elas inicialmente descrevessem as similaridades e diferenças de aroma e sabor entre as amostras (Figura 1).

Em seguida os provadores foram reunidos e os termos descritivos gerados pelos indivíduos, para cada amostra em questão, foram discutidos com todos os membros da equipe, sob a supervisão de um líder, com o objetivo de se promover um consenso com relação aos termos levantados. Nessa etapa procedeu-se o agrupamento dos termos similares/sinônimos, eliminando-se aqueles redundantes.

Nome: _____ Data: _____

Amostras _____

Você está recebendo três amostras de suco de laranja. Inicialmente, agrupe as amostras mais similares com relação ao aroma e descreva as similaridades entre essas amostras e as diferenças com relação à terceira amostra. Repita o mesmo procedimento com relação ao sabor.

	Similaridades	Diferenças
Aroma		
Sabor		

Figura 1: Ficha utilizada para o levantamento de termos de aroma e sabor do suco de laranja através do Método de Rede.

Cada um dos descritores utilizados foi rigorosamente definido pela equipe de provadores. Referências associadas a cada termo descritivo foram sugeridas pela equipe com objetivo de treinamento e obtenção de maior consenso entre os membros da equipe. Em subsequentes sessões de treinamento, consistindo na avaliação das amostras, das referências e discussão em grupo, obteve-se o uso consensual dos termos descritivos e a elaboração da ficha de avaliação descritiva das amostras pela equipe sensorial. Na ficha descritiva gerada, a intensidade de cada atributo foi avaliada através de escala não estruturada de 9 cm, ancorada nos extremos, nos termos fraco/forte, pouco/muito e nenhum/muito.

Treinamento e seleção dos provadores

Em sessões adicionais de treinamento, os provadores avaliaram a intensidade de cada descritor nas amostras de suco de laranja, utilizando a ficha de avaliação descritiva consensualmente desenvolvida. Referências e definições de cada termo descritivo foram também colocados à disposição dos provadores. Ao término da etapa de treinamento, iniciou-se o processo de seleção dos provadores que comporiam a equipe descritiva.

Para a seleção dos provadores que comporiam a equipe final de análise descritiva de suco de laranja, os indivíduos avaliaram, através da ficha descritiva, três diferentes formulações de suco de laranja, em triplicata. Os resultados de cada provador, para cada atributo, foram avaliados através de Análise de Variância (ANOVA) (fontes de variação: amostras e repetições). Os níveis de significância de cada indivíduo para cada atributo referentes a $F_{amostra}$ ($p_{F_{amostra}}$) e de $F_{repetição}$ ($p_{F_{repetição}}$) foram computados e utilizados como critérios de seleção dos provadores. Provadores mostrando $p_{F_{amostra}} < 0,50$, $p_{F_{repetição}} > 0,05$ e consenso com a equipe sensorial para a maior parte dos atributos avaliados, foram selecionados para compor a equipe descritiva final (ASTM, 1981). Dessa forma, dois provadores foram eliminados e a equipe descritiva final foi composta por onze provadores.

Perfil sensorial de suco de laranja

Utilizando a ficha descritiva consensual, os provadores selecionados avaliaram as três amostras de suco de laranja, em quatro repetições.

Os dados coletados foram submetidos a Análise de Variância (ANOVA), tendo como fontes de variação: amostras, provadores e interação amostra x provadores. Testes de médias (Tukey) foram também realizados. As análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o programa estatístico SAS[®], versão 6.12 (1996).

Os resultados assim obtidos foram plotados em um gráfico aranha, compondo o perfil sensorial de cada amostra. Nesta figura cada atributo de aroma está representado por um eixo no qual se graficou a média do atributo, para cada amostra. A intensidade de cada

atributo cresce do centro para a periferia dos eixos. O perfil sensorial de cada amostra foi traçado unindo-se as médias graficadas em cada eixo.

Cromatografia gasosa

A fração coração foi submetida a análise cromatográfica, utilizando-se um cromatógrafo a gás Varian, modelo 3600, equipado com detector de chama (FID) e acoplado a um microcomputador Pentium 133 Mhz.

A referida fração foi cromatografada nas seguintes condições: coluna capilar DB-wax (J&W Scientific, Folsom, California, EUA) de 30m de comprimento, 0,252 mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura de filme. Hidrogênio foi utilizado como gás de arraste a velocidade de 48 cm/s. Nitrogênio foi utilizado como gás “make up” com fluxo de 30 mL/min. O fluxo de hidrogênio no detector foi mantido a 30 mL/min e o fluxo de oxigênio no detector a 300 mL/min. O detector FID foi estabilizado a 250°C e o injetor a 200°C. Insetor utilizado foi do tipo split, numa razão de 1:30. A programação de temperatura da coluna foi assim definida: temperatura inicial de 40°C/5 minutos e posterior aquecimento até 70°C, numa relação de 6°C/minuto. Após 5 minutos de permanência a 70°C, a coluna foi aquecida até 85°C, numa relação de 2°C/minuto e mantida a 85°C por 2 minutos. Finalmente, a coluna teve sua temperatura elevada até 190°C, numa relação de 6°C/minuto, permanecendo nesta temperatura por 10 minutos. O tempo total de análise foi de 65,16 minutos. O volume de amostra injetado foi 1 μ L.

CG-Olfatometria

Com o objetivo de verificar se os compostos voláteis presentes na fração coração possuíam qualidade de aroma correspondente aos atributos de aroma e sabor gerados pela equipe sensorial descritiva, a fração coração após cromatografada, foi submetida à avaliação sensorial, através da técnica Osme (McDaniel, et al., 1990; Sanches et al., 1992; Miranda-Lopez et al., 1992b; Da Silva, 1992).

Os efluentes cromatográficos foram misturados ao ar proveniente de um cilindro, o qual foi previamente umidificado e purificado em carvão ativado. A razão de fluxo do ar foi de 3,3 L/min. Injetor e detector foram mantidos aquecidos às mesmas temperaturas utilizadas para a análise cromatográfica. De modo semelhante, a programação de temperatura na coluna capilar foi igual àquela utilizada na separação cromatográfica. Assim, os compostos separados pela coluna cromatográfica foram carregados pelo ar e fluíram pelo tubo de vidro (Figura 2B), sendo assim submetidos à avaliação dos provadores, conforme Figura 3.

Quatro provadores treinados, pertencentes à equipe descritiva final, compuseram a equipe sensorial para análise olfatométrica da fração coração.

A qualidade de aroma de cada volátil eluído da coluna foi verbalmente reportada pelo provador para o analista, o qual marcava, além da qualidade de aroma, o tempo no qual o aroma foi percebido pelo provador.

Além de avaliar a qualidade de aroma de cada volátil eluído da coluna cromatográfica, os provadores reportavam a intensidade de cada volátil odorífero, com a ajuda de um programa de aquisição de dados intitulado SCDTI (Sistema de Coleção de dados Tempo-Intensidade). O SCDTI foi desenvolvido pelas Faculdades de Engenharia de Alimentos (Laboratório de Análise Sensorial) e Engenharia Elétrica, por meio da Empresa Júnior JrEEE e adaptado às condições de análises CG-olfatométricas pela Engenharia da Computação, através da CONPEC - Consultoria, Projetos e Estudos em Computação - Empresa Jr, ambas da UNICAMP, sob a orientação de pesquisadores do Laboratório de Análise Sensorial da FEA - UNICAMP.

Esse programa foi elaborado em ambiente Windows, de forma a facilitar sua operação pelo provador. Através desse programa, os provadores tiveram na tela do computador uma escala estruturada mista de 9 pontos (0=nenhum; 4=médio; 9=forte), sobre a qual, com o auxílio de um “mouse”, foi possível marcar a intensidade e duração do aroma correspondente a cada composto odorífero eluído (Figura 4). Este programa foi

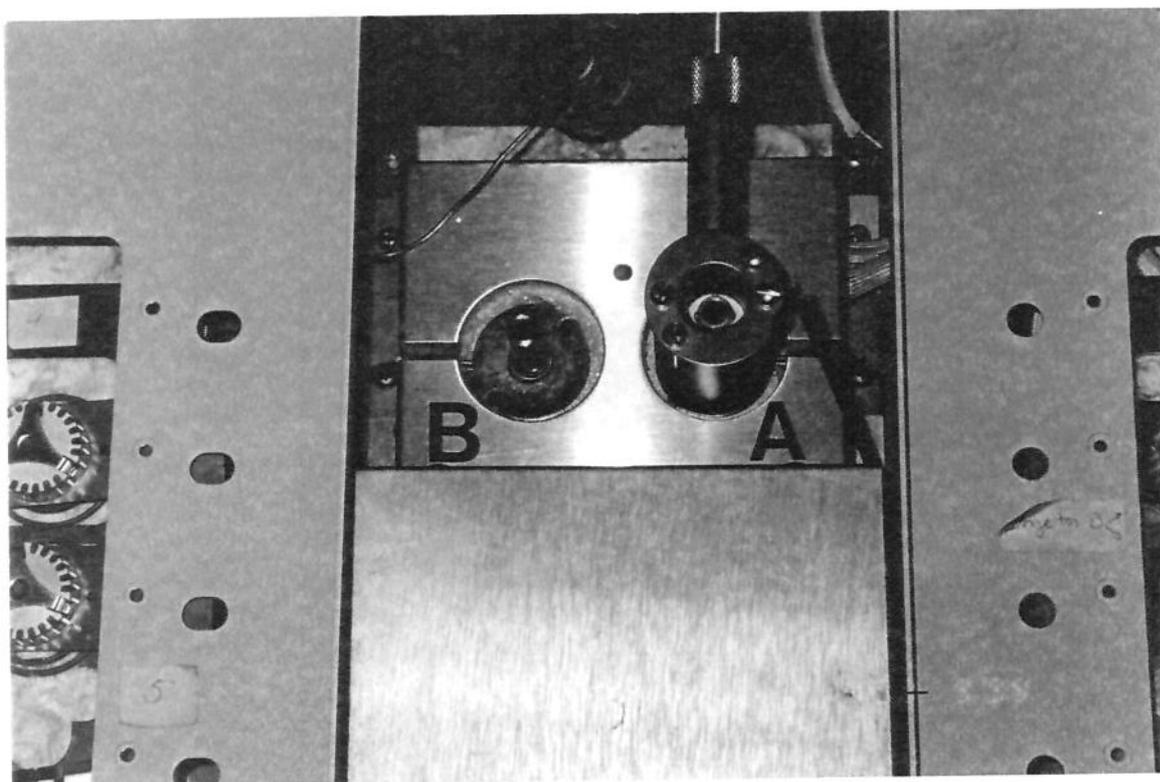


Figura 2: Topo da saída do detector FID (A) e do porto utilizado para a análise olfatométrica (B).

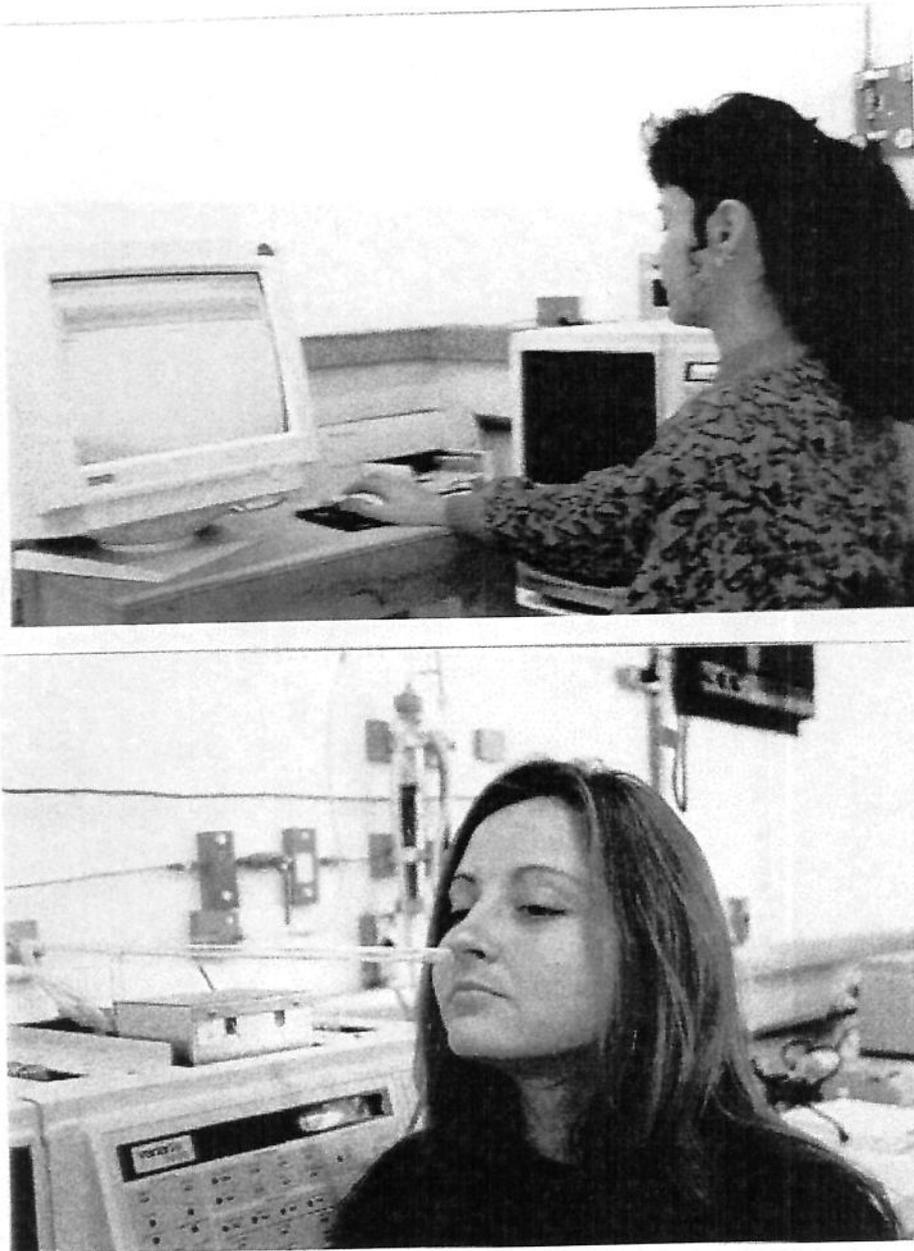
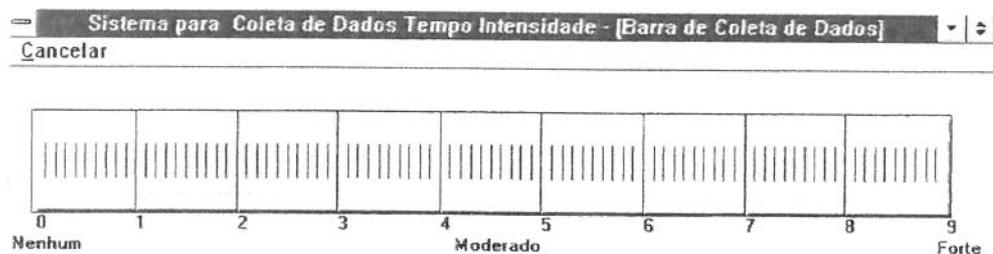


Figura 3: Provadores avaliando o aroma da fração coração através da técnica Osme.

adaptado para coleta e armazenamento de dados olfatométricos por um período de aproximadamente uma hora.

Para não causar fadiga sensorial nos provadores, a análise olfatométrica da fração coração foi realizada em duas sessões distintas de avaliação: uma primeira sessão correspondendo aos compostos eluídos entre 0 e 30 minutos de tempo de retenção e uma segunda sessão compreendendo aos compostos eluídos entre os tempos de retenção 31 e 60 minutos. A fração coração foi avaliada em triplicata, por todos os provadores, em cada sessão.



Avalie o efluente cromatográfico ao ouvir o sinal.

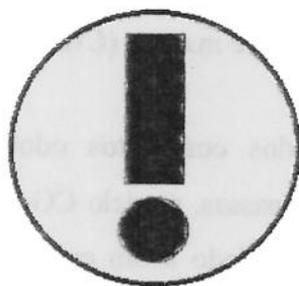


Figura 4: Mensagem exibida na tela indicando ao provador o início da avaliação olfativa da fração coração.

Para cada avaliação, a técnica Osme auxiliada pelo programa SCDTI forneceu: i) o pico do odor de cada volátil odorífero, ii) a duração de cada volátil, ou seja, o tempo inicial e final que o provador pode sentir o volátil no efluente cromatográfico, iii) a intensidade máxima do odor, iv) a área sob o pico e v) a qualidade do odor.

A partir das triplicatas de cada provador foi construído um aromagrama médio de cada indivíduo, considerando-se apenas os picos reportados, pelo menos, duas vezes por ele/ela. Em seguida, um aromagrama representativo de toda a equipe sensorial foi obtido a partir dos aromagramas médios gerados por provador. Para a elaboração do aromagrama médio da equipe sensorial foram considerados os aromas reportados, pelo menos, por dois provadores. Finalmente, o aromagrama médio da equipe foi comparado com o cromatograma da fração coração, para visualização dos compostos de maior importância no aroma e sabor do suco de laranja.

Embora a análise olfatométrica da fração coração do óleo essencial de laranja tenha sido realizada em duas sessões de trinta minutos cada, os aromagramas médios foram construídos levando-se em consideração o tempo total de análise (65 minutos).

Os resultados individuais e da equipe também foram computados em tabelas para se verificar a reprodutibilidade de cada provador, o consenso da equipe sensorial e, finalmente, a validade da técnica em si.

Cromatografia gasosa-espectrometria de massas (CG-MS)

Uma identificação tentativa dos compostos odoríferos da fração coração foi realizada através de espectrômetro de massas, modelo CG-MS QP5000, com analisador do tipo quadrupolar, marca Shimadzu, acoplado a um cromatógrafo a gás CG17A, também Shimadzu. A temperatura da interface direta foi mantida a 240°C, com fonte de ionização por impacto de elétrons a 70 eV e varredura entre 35 e 300 m/z.

As condições de separação dos voláteis para a análise espectrométrica foram as seguintes: coluna capilar Carbowax 20M (J&W Scientific, Folsom, California, EUA) de 50

m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25µm de espessura de filme. Gás hélio ultra puro, a 1,2 mL/min, foi utilizado como gás de arraste. O injetor, com insersor no modo split (1:10) foi mantido a 200°C. A coluna teve programação de temperatura igual àquela utilizada na análise cromatográfica. O volume de amostra injetado foi 0,4 µL.

Aliado aos dados de espectrometria de massas foi também calculado o índice de Kovats de cada composto. Para tal, uma mistura de alcanos (C₉ - C₁₉) foi misturada à fração e os índices de Kovats obtidos foram comparados com aqueles descritos na literatura, conforme recomendação de Jennings and Shibamoto (1980).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Perfil sensorial das amostras

Quinze termos verbais foram desenvolvidos pela equipe sensorial, para descrever as similaridades e diferenças de aroma e sabor entre as três amostras de suco de laranja avaliadas. Os termos descritivos gerados foram: impacto de aroma, aromas de laranja fresca, laranja passada, casca de laranja, doce, cozido, laranja artificial e sabores ácido, doce, amargo, laranja natural, laranja passada, artificial, cozido e casca de laranja. Definições e referências para cada descritor, bem como a ficha de avaliação descritiva desenvolvida pela equipe de provadores estão apresentadas nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

Os perfis de aroma das três amostras de suco de laranja encontram-se apresentados na Figura 7. Essa figura mostra que enquanto a amostra sem aromatização (amostra 1) caracterizou-se por apresentar predominantemente aroma doce e cozido, as amostras aromatizadas com a fração coração (amostras 2 e 3), perderam intensidade de aroma cozido e doce e ganharam notas aromáticas descritas pela equipe sensorial como aroma de laranja fresca, aroma de casca de laranja e aroma artificial de laranja. Além disso, as amostras aromatizadas apresentaram maior impacto de aroma que a amostra sem aromatização. Esses resultados indicam que a fração coração, nos níveis utilizados, mostrou-se eficiente para restaurar o aroma de laranja fresca ao suco “pumpout”. No

AROMA

IMPACTO DE AROMA: Intensidade com que o aroma é percebido imediatamente após a abertura do copo

FRACO: suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix sem aromatização

FORTE: suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix aromatizado com 0,8 ml de fração cabeça/Kg de suco concentrado; 2,8 ml de fração coração/Kg de suco concentrado e 0,8 ml de fração cauda/Kg de suco concentrado

LARANJA FRESCA: Aroma associado ao suco fresco de laranja madura (variedade Pera)

POUCO: Suco de laranja Pera recém espremido diluído 1:10

MUITO: Suco de laranja Pera recém espremido

LARANJA PASSADA: Aroma associado à laranja passada ou estragada (variedade Pera)

NENHUM: água filtrada

MUITO: Suco de laranja passada

CASCA DE LARANJA: Aroma associado à presença de óleo essencial

POUCO: Óleo essencial diluído a 1:100

MUITO: Óleo essencial de laranja

DOCE: Aroma associado à presença de açúcares

NENHUM: Água filtrada

MUITO: açúcar refinado União

COZIDO: Aroma associado ao suco processado termicamente

POUCO: Suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix sem aquecimento

MUITO: Suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix aquecido a 95°C por 20 minutos

LARANJA ARTIFICIAL: Aroma associado à presença de substâncias artificiais que lembram laranja

NENHUM: água filtrada

MUITO: Suco Tang a 20%

SABOR

ÁCIDO: Gosto associado à presença de ácido cítrico

POUCO: suco congelado concentrado reconstituído a 6° Brix, ratio 10/11

FORTE: suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix, ratio 10/11

DOCE: Gosto associado à presença de açúcares

POUCO: suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix, sem adição de açúcar

MUITO: suco congelado concentrado marca Lanjal, reconstituído a 11,5° Brix + 10% de sacarose (p/v)

AMARGO: Gosto característico de cafeína, e nesse estudo, associado à presença de óleo essencial

POUCO: suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix sem aromatização

MUITO: suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix + 0,8 mL de óleo essencial integral/ Kg de suco concentrado

LARANJA NATURAL: Sabor característico de laranja fresca madura (variedade Pera)

NENHUM: água filtrada

MUITO: Suco de laranja recém espremido

LARANJA PASSADA: Sabor característico de laranja passada ou estragada (variedade Pera)

NENHUM : água filtrada

MUITO: Suco de laranja passada

SABOR ARTIFICIAL: Sabor associado à presença de substâncias artificiais que lembram laranja

NENHUM : água filtrada

MUITO: Suco Tang a 20%

COZIDO: Sabor associado ao suco de laranja processado termicamente

POUCO: Suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix

MUITO: Suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix aquecido a 95°C por 20 minutos

CASCA DE LARANJA: Sabor associado à presença de óleo essencial

NENHUM: Suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix sem aromatização

MUITO: Suco congelado concentrado reconstituído a 11,5° Brix + 1 mL de fração cauda (8,5F)/ Kg de suco concentrado

Figura 5: Definição dos termos descritivos e referências utilizadas como extremos de escala de intensidade na análise descritiva de suco de laranja, para os atributos de aroma e sabor.

Nome: _____ Data: _____

Amostra _____

AROMA

Impacto de Aroma	_____	_____
	Fraco	Forte
Laranja Fresca	_____	_____
	Pouco	Muito
Laranja Passada	_____	_____
	Nenhum	Muito
Casca de laranja	_____	_____
	Pouco	Muito
Doce	_____	_____
	Nenhum	Muito
Cozido	_____	_____
	Pouco	Muito
Laranja artificial	_____	_____
	Nenhum	Muito

SABOR

Ácido	_____	_____
	Pouco	Nenhum
Doce	_____	_____
	Pouco	Muito
Amargo	_____	_____
	Pouco	Muito
Laranja natural	_____	_____
	Nenhum	Muito
Laranja passada	_____	_____
	Nenhum	Muito
Sabor artificial	_____	_____
	Nenhum	Muito
Cozido	_____	_____
	Pouco	Muito
Casca de laranja	_____	_____
	Nenhum	Muito

Figura 6: Ficha de avaliação descritiva de suco de laranja.

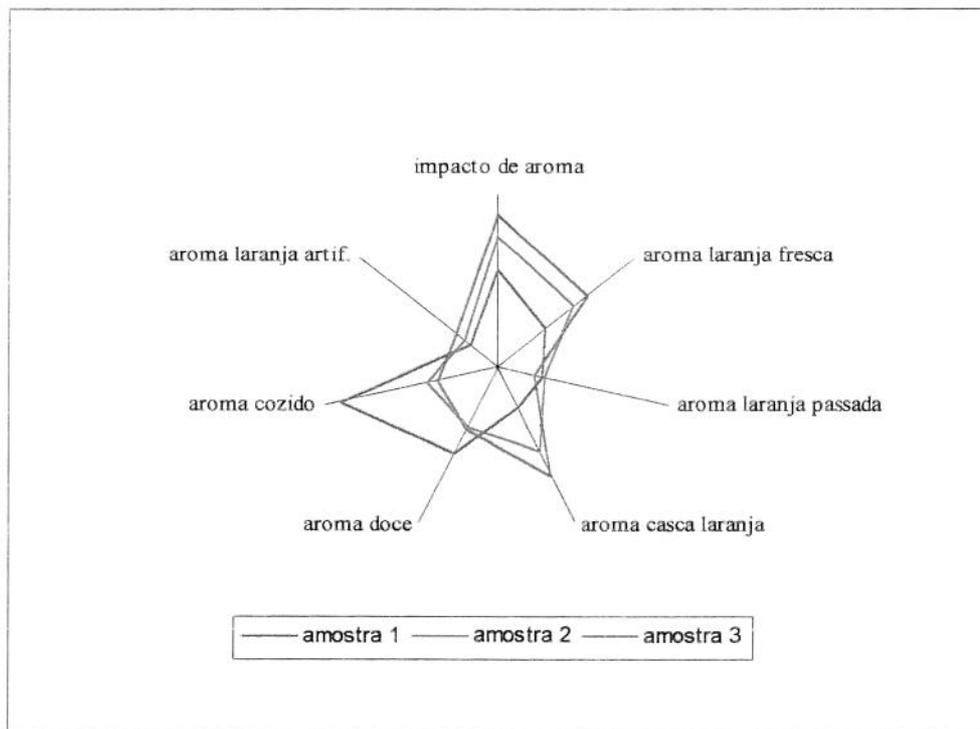


Figura 7: Perfil sensorial de aroma das amostras de suco de laranja (amostra 1= suco sem aromatização; amostra 2= suco aromatizado com 1,2 mL de fração coração/Kg de suco concentrado e amostra 3=suco aromatizado com 2,4 mL de fração coração/Kg de suco concentrado).

entanto, os resultados também evidenciaram que altos níveis dessa mesma fração, como aqueles utilizados na amostra 3 (2,4 mL de fração coração/Kg de suco concentrado), também conferiram ao suco um forte aroma de casca de laranja. A Figura 7 ainda mostra que as amostras aromatizadas com 1,2 (amostra 2) e 2,4 mL (amostra 3) de fração coração/Kg de suco concentrado apresentaram perfis muito semelhantes.

Esses resultados podem ser confirmados na Tabela 1, onde se verifica que essas amostras não apresentaram diferença significativa ($p \leq 0,05$) com relação a nenhum dos atributos julgados.

Tabela 1: Médias de intensidade de cada atributo de aroma presentes em amostras de suco de laranja concentrado.

Atributos de aroma	Amostras		
	1 (sem aromatização)	2 (1,2 mL fração coração/Kg de suco concentrado)	3 (2,4 mL fração coração/Kg de suco concentrado)
Impacto de aroma	3.42 ^c	5.05 ^{ab}	6.03 ^a
Laranja fresca	1.75 ^d	3.51 ^{bc}	4.22 ^{ab}
Laranja passada	1.11 ^a	1.20 ^a	0.72 ^a
Casca de laranja	1.09 ^d	3.41 ^{bc}	4.62 ^{ab}
Doce	3.43 ^a	2.05 ^c	2.26 ^{bc}
Cozido	6.22 ^a	2.23 ^{cde}	1.77 ^{def}
Laranja artificial	0.58 ^b	0.98 ^{ab}	1.40 ^a
Atributos de sabor			
Ácido	3.50 ^a	3.90 ^a	4.23 ^a
Doce	3.23 ^a	2.81 ^a	2.43 ^a
Amargo	1.60 ^c	3.35 ^{ab}	4.33 ^a
Laranja natural	2.32 ^c	3.72 ^b	4.45 ^{ab}
Laranja passada	0.95 ^a	0.69 ^a	0.85 ^a
Artificial	0.86 ^a	1.17 ^a	1.72 ^a
Cozido	5.95 ^a	2.42 ^{cd}	1.71 ^{def}
Casca de laranja	1.66 ^d	4.56 ^{abc}	5.30 ^a

Médias com letras em comum na mesma linha, não diferem significativamente entre si ($p \leq 0,05$).

Na Figura 8 é mostrado os perfis de sabor das três amostras de suco de laranja. Observa-se nessa figura que os perfis de sabor das amostras de suco de laranja apresentaram-se muito semelhantes aos respectivos perfis de aroma.

Nos perfis de sabor, a amostra sem aromatização (amostra 1) também caracterizou-se por apresentar intensos sabores cozido e doce, enquanto que as amostras

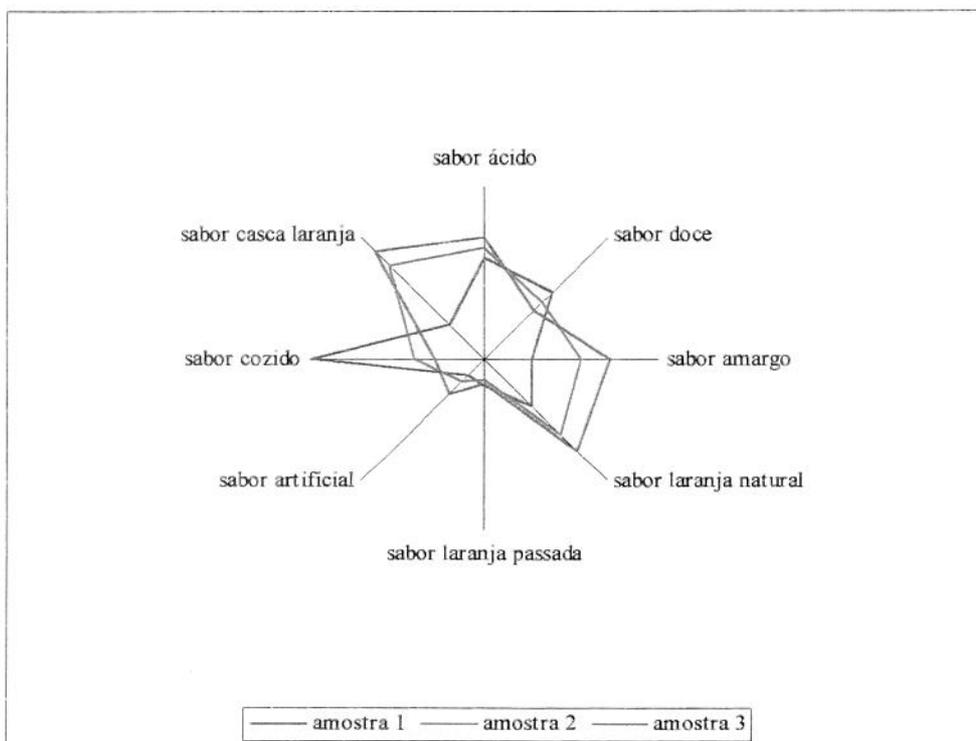


Figura 8: Perfil sensorial de sabor das amostras de suco de laranja (amostra 1= suco sem aromatização; amostra 2= suco aromatizado com 1,2 mL de fração coração/Kg de suco concentrado e amostra 3=suco aromatizado com 2,4 mL de fração coração/Kg de suco concentrado).

aromatizadas com a fração coração (amostras 2 e 3) caracterizaram-se pelos sabores ácido, amargo, laranja natural, artificial e casca de laranja. Esses resultados sugerem que a aromatização do suco de laranja com a fração coração é capaz de restaurar também o sabor de laranja natural, mascarando, ao mesmo tempo, o forte sabor de cozido do suco “pumpout”. No entanto, nessas mesmas condições é inferido ao suco, fortes sabores amargo e de casca de laranja. Esses dados podem ser confirmados pela Tabela 1, onde pode se observar que os valores numéricos encontrados para os atributos de sabor das amostras 2 e 3, são significativamente ($p \leq 0,05$) maiores que os da amostra 1 (sem aromatização), com exceção para os atributos sabores doce, cozido e laranja passada. As amostras 2 e 3, ambas

aromatizadas com a fração coração não apresentaram diferença significativa ($p \leq 0,05$) em nenhum dos atributos de sabor.

De um modo geral, os resultados indicaram que a fração coração possui importantes componentes voláteis capazes de inferir aroma e sabor de laranja a produtos.

CG-olfatometria

Para acessar a importância odorífera dos componentes voláteis presentes na fração coração, a Figura 9 apresenta o cromatograma da fração coração (Figura 9A) de forma comparativa ao correspondente aromagrama médio gerado pela equipe sensorial (Figura 9B). O aromagrama mostra que 42 compostos foram reportados e, comparando-se os resultados mostrados no cromatograma (Figura 9A) com aqueles apresentados através do aromagrama (Figura 9B) pode-se observar que os compostos de maior importância para o aroma e sabor do suco de laranja localizam-se a partir de 30 minutos de análise cromatográfica, região em que um maior número de voláteis odoríferos foram reportados pelos provadores. Nessa região, destacam-se os compostos aromáticos correspondentes aos picos de números 9, 10, 30, 36 e 37, que por exibirem altas intensidades de aroma, indicam que os mesmos são voláteis que conferem grande impacto odorífero no aroma e sabor do suco de laranja.

A Figura 9 evidencia que a importância odorífera de uma determinada substância volátil não mantém uma relação direta com a concentração do composto na amostra, ou seja, compostos que aparecem em alta concentração na amostra não representam, necessariamente, compostos de alto impacto no aroma percebido no efluente cromatográfico sob avaliação. Esse fato pode ser confirmado através do composto volátil nº 5, identificado por CG-MS e índice de Kovats como limoneno, o qual embora represente em termos quantitativos 91,37% da fração coração, mostra-se no aromagrama como um pico de intensidade média de aroma próxima a 5 numa escala de 9 cm. Assim, embora o limoneno seja sem dúvida, um composto de significância odorífera na fração coração do óleo essencial, era de se esperar um maior impacto odorífero deste composto, face à quantidade em que ele se apresenta nesta fração. Esses resultados vêm confirmar e oferecer

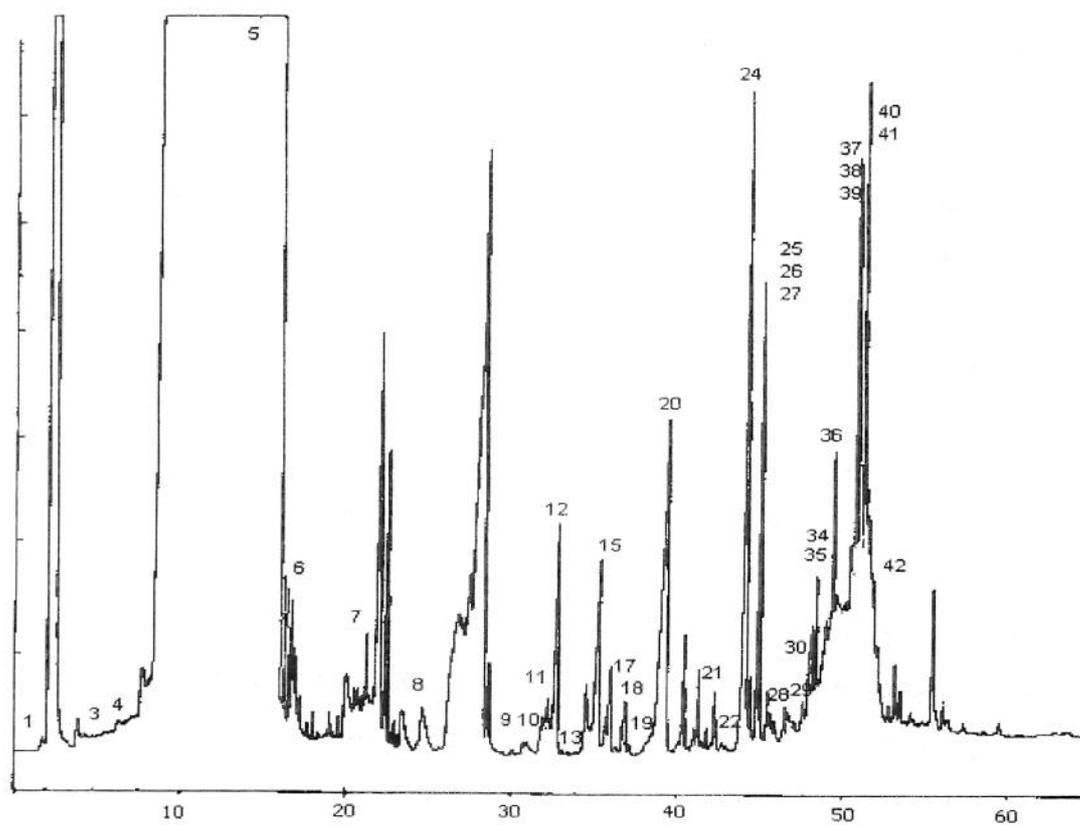
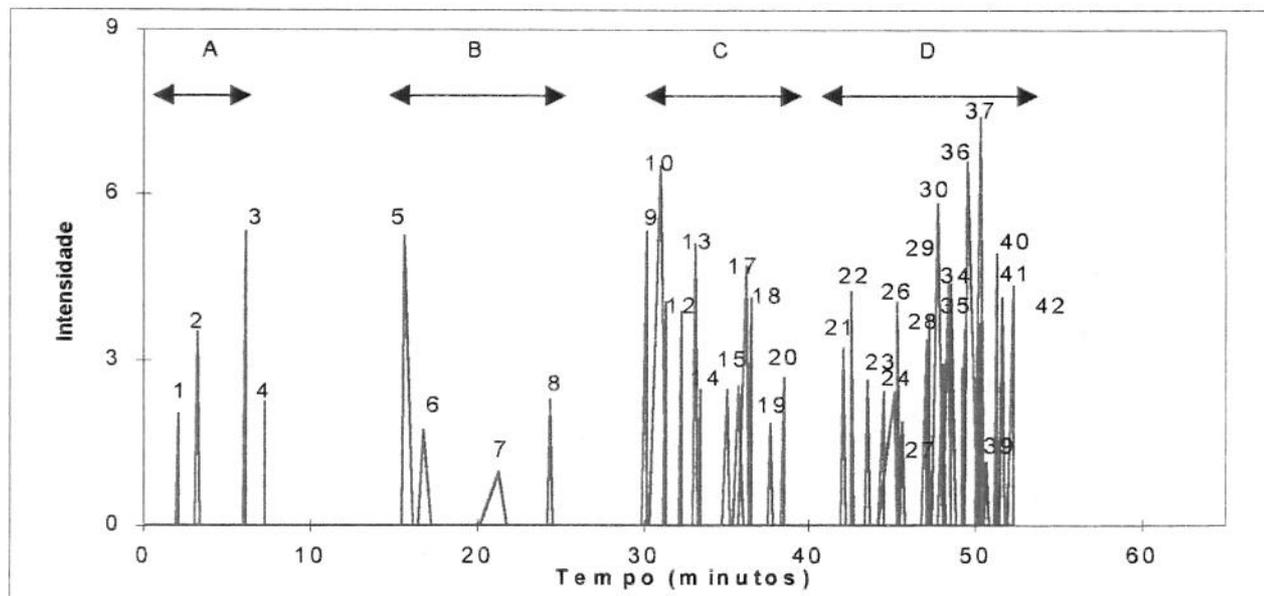
A**B**

Figura 9: Cromatograma (A) e respectivo aromagrama (B) da fração coração.

de forma clara a oportunidade de se visualizar, dados já reportados na literatura da área, os quais citam que o limoneno, apesar de ser encontrado em concentração superior a 95% no óleo essencial de laranja, atua mais como carreador de compostos voláteis que propriamente como um componente aromatizante "per se" (Pino, 1982; Redd and Hendrix, 1993; Gaffney et al., 1996), podendo inclusive ser precursor de off-flavors como o α -terpineol (Marin et al, 1992).

De forma semelhante, compostos correspondentes aos picos 15, 20, 24, 27 e 39, evidenciaram voláteis de baixa significância odorífera para o aroma e sabor do suco de laranja, muito embora estes tenham sido encontrados em grande concentração na fração coração.

Por outro lado, picos que no cromatograma sugerem compostos presentes em baixas concentrações, no aromagrama apresentam-se como compostos importantes para o aroma e sabor do suco de laranja como é o caso dos picos de números 3, 9, 10, 13, 17, 18, 21, 22, 28, 29 e 30.

O aromagrama mostrado na Figura 9B pode ser dividido em quatro regiões distintas: uma primeira, intitulada região A, composta por 10% do total de picos reportados (picos de 1 a 4) os quais se situam entre os tempos de retenção de 0 a 8 minutos; uma segunda região, denominada região B, composta por 10% dos picos de aroma detectados pela equipe, quais sejam, os picos de 5 a 8, com tempos de retenção variando entre 15 a 24 minutos, dentre os quais se inclui o limoneno; uma terceira região (região C), onde se encontram 29% do total de picos reportados, correspondente aos picos de 9 a 20, relativa a compostos que eluíram entre tempos de retenção de 30 a 39 minutos; e, finalmente, uma quarta região, intitulada região D, composta por 52% dos compostos detectados pela equipe sensorial e representada pelos picos de 21 a 42, os quais eluíram com tempos de retenção superior a 42 minutos.

A Tabela 2 mostra os picos odoríferos, seus tempos de retenção médios, intensidade máxima de aroma percebida, área e qualidade de aroma reportada pela equipe sensorial.

Tabela 2: Médias e desvios padrões de cada pico odorífero com seus respectivos tempos de retenção mínimos, médios e máximos, intensidades máximas, áreas médias e descrição de aroma gerados pela equipe sensorial, a partir da análise sensorial do efluente cromatográfico da fração coração do óleo essencial, através da técnica Osme.

Pico	T ret. (min.)	T ret. Médio (min.)	T ret máx. (min.)	I máx. ¹ (cm)	Área	Descrição
1	1.90 (0.15)	2.08 (0.04)	2.10 (0.04)	2.02 (0.38)	13.150,9 (2.708,9)	Flor limão(2)/flor laranja(2)/floral
2	3.11 (0.02)	3.26 (0.07)	3.35 (0.07)	3.49 (0.55)	61.882,1 (8.495,6)	Mato(2)/grama/doce/cidreira/limão/floral/flor laranja
3	6.05 (0.01)	6.15 (0.01)	6.22 (0.03)	5.33 (1.52)	72.710,5 (18.747,2)	Floral(2)/cítrico(2)/linalol
4	7.21 (0.005)	7.31 (0.02)	7.35 (0.005)	2.21 (0.48)	25.713,7 (8.660,6)	Gorduroso/óleo/laranja/doce/floral/ruim
5	15.46 (0.03)	15.62 (0.10)	16.15 (0.0)	5.25 (2.55)	129.057,2 (65.621,2)	Cítrico/doce(2)/floral(2)
6	16.53 (0.17)	16.84 (0.03)	17.28 (0.18)	1.72 (1.15)	19.302,4 (10.772,4)	Floral(2)
7	20.28 (0.12)	21.32 (0.11)	21.87 (0.02)	0.96 (0.62)	30.166 (21.438,5)	Floral/doce
8	24.28 (0.06)	24.40 (0.02)	24.59 (0.12)	2.27 (1.52)	50.873,1 (34.226,1)	Cidreira/linalol/menta(2)/hortelã/erva doce
9	29.86 (0.30)	30.25 (0.02)	30.31 (0.02)	5.31 (3.33)	246.673,1 (223.743,6)	Cidreira/cítrico/essência/mato/menta
10	30.45 (0.20)	31.11 (0.01)	31.31 (0.19)	6.53 (0.62)	208.978,9 (137.842,3)	Cítrico/cidreira/essência/floral(2)/Cebion(2)
11	31.23 (0.07)	31.31 (0.07)	31.40 (0.07)	4.05 (1.84)	38.456,3 (30.789,9)	Parafina/alc. graxo/cítrico/Redoxon/antran. metila/cidreira/limão/desinfetante
12	32.18 (0.005)	32.28 (0.05)	32.32 (0.07)	3.87 (1.40)	29.779,2 (23.660,8)	Cidreira/cítrico(2)/limão/vit. C/erva doce/doce/Cebion/alc. graxo
13	32.93 (0.27)	33.19 (0.02)	33.23 (0.03)	5.11 (1.50)	59.253,3 (42.378,8)	Erva doce/floral(2)/ranço/jasmim/talco/doce/hortelã/limão/cítrico/eucalipto(2)/
14	33.40 (0.06)	33.45 (0.02)	33.51 (0.005)	2.43 (0.56)	13.010 (3.300,5)	Gorduroso/cítrico/cidreira
15	34.81 (0.0)	35.12 (0.07)	35.23 (0.06)	2.44 (1.06)	45.204,6 (35.180,8)	Cidreira/hortelã/menta(2)/refrescante(2)/plástico
16	35.37 (0.02)	35.78 (0.24)	36.01 (0.05)	2.5 (0.08)	61.353 (15.398)	Tuti-fruti/plástico/erva doce
17	35.79 (0.28)	36.18 (0.08)	36.31 (0.09)	4.70 (1.73)	142.051,3 (95.074,7)	Menta/hortelã(3)/refrescante/erva doce
18	36.35 (0.03)	36.47 (0.04)	36.59 (0.15)	4.11 (1.45)	49.390,2 (13.461)	Óleo oxidado(3)/metálico/hortelã(2)/mato/cidreira(2)/floral/menta/plástico
19	37.50 (0.03)	37.68 (0.14)	37.82 (0.24)	1.83 (0.07)	15.908,3 (7.523,3)	Erva doce/cidreira/floral/plástico
20	38.35 (0.005)	38.45 (0.02)	38.5 (0.04)	2.66 (1.03)	29.251,9 (7.265,6)	Essência(2)/floral(2)/doce

21	41.86 (0.20)	42.10 (0.0)	42.18 (0.05)	3.20 (1.22)	70.141 (62.470)	Cidreira(2)/floral/óleo oxidado
22	42.57 (0.48)	42.50 (0.05)	42.67 (0.16)	4.24 (2.13)	84.743,4 (53.129,4)	Cidreira(2)/cítrico/floral(2)/doce/químico/antranilato de metila/oxidado/queimado/plástico/borracha/graxa/mau hálito/suor/naftalina
23	43.38 (0.04)	43.47 (0.04)	43.58 (0.06)	2.63 (1.44)	34.305,3 (21.025)	Cítrico(2)/cidreira(3)/tutifruiti/floral(2)/hortelã/limão/álc. graxo/estranho
24	44.14 (0.17)	44.44 (0.06)	44.44 (0.06)	2.40 (1.46)	49.162,9 (45.114,6)	Cítrico/floral/químico/plástico
25	44.09 (0.13)	45.16 (0.04)	45.20 (0.03)	2.24 (0.21)	41.969,8 (2.026,7)	Remédio/hospital/éter/cidreira/cítrico
26	45.24 (0.02)	45.31 (0.02)	45.38 (0.06)	4.05 (1.34)	52.404 (44.814,5)	Cebion/plástico/baunilha
27	45.47 (0.06)	45.65 (0.20)	45.80 (0.32)	1.85 (0.50)	10.138,4 (1.995,9)	Lar. passada/oxidado/Cebion/doce
28	46.66 (0.13)	47.09 (0.04)	47.13 (0.03)	3.36 (1.61)	52.458,1 (33.494,5)	Químico(3)/plástico(2)/Floral/metálico/cítrico(2)/Desinfetante/cidreira/Vick
29	47.00 (0.10)	47.22 (0.01)	47.27 (0.02)	3.79 (0.99)	111.994,2 (77.179,2)	Floral/plástico/manjeriçãoremédio/metálico/mentalar passada/limoneno/vit. C
30	47.45 (0.04)	47.72 (0.15)	48.01 (0.09)	5.83 (1.81)	87.261,5 (13.501,5)	Hortelã(2)/menta/alcaçuz/cítrico/Cebion/metálico
31	47.75 (0.31)	48.10 (0.05)	48.16 (0.01)	2.90 (1.99)	60.181,3 (53.709,7)	Menta/hortelã(2)/cidreira
32	48.14 (0.27)	48.42 (0.04)	48.49 (0.04)	4.36 (2.35)	78.844,8 (63.692,2)	Essência/limão/cítrico/ervadoce/Cebion/desinfetante
33	48.43 (0.08)	48.54 (0.01)	48.78 (0.21)	4.36 (2.22)	70.841,7 (75.110,9)	Eucalipto/oxidado(2)/madeira/Cebion(2)/químico/plástico(2)/cidreira/hortelã/laranja/gorduroso
34	49.13 (0.03)	49.18 (0.02)	49.23 (0.02)	2.83 (1.1)	16.563,7 (3.822)	Lar. passada/ervadoce(2)/doce//floral/Cebion
35	49.09 (0.01)	49.24 (0.005)	49.27 (0.02)	3.55 (0.37)	42.792,3 (3.154,2)	Cítrico/Cebion/eucalipto/floral/desinfetante(2)/oxidado
36	49.38 (0.06)	49.54 (0.008)	50.12 (0.08)	6.59 (2.58)	142.554,2 (61.080,8)	Cidreira/essência abacaxi/cítrico(2)/limão/floral/desinfetante/metálico
37	49.95 (0.12)	50.21 (0.02)	50.38 (0.05)	7.38 (0.15)	96.271,7 (74.737,1)	Floral(2)/cítrico/hortelã/desinfetante/eucalipto/menta
38	50.18 (0.05)	50.35 (0.005)	50.31 (0.08)	3.65 (1.12)	24.764,5 (5.152)	Doce/erva doce/queimado/cidreira(2)/essência abacaxi
39	50.49 (0.02)	50.53 (0.04)	50.80 (0.29)	1.12 (0.41)	8.919 (5.349)	Cítrico/doce/menta
40	51.10 (0.02)	51.21 (0.04)	51.29 (0.04)	4.92 (3.25)	76.515,2 (42.011)	Sauna/desinfetante/baunilha/ruim/eucalipto/menta/floral/plástico(2)/químico/Cebion/oxidado/álc. graxo
41	51.45 (0.09)	51.58 (0.06)	51.74 (0.20)	4.13 (2.25)	62.310,7 (59.445,7)	Vit. C/Cebion/ervadoce/citral/cítrico/limão/hortelã/menta(2)/mau hálito/óleo oxidado

42	51.92 (0.07)	52.17 (0.03)	52.24 (0.06)	4.35 (1.48)	161.295,8 (128.294,3)	Cidreira/cítrico/floral/alc. graxo/hortelã/menta(2)/ eucalipto/plástico/gorduroso/ desinfetante/químico
----	-----------------	-----------------	-----------------	----------------	--------------------------	--

1: 1= fraco, 4=moderado, 9= forte

Como pode ser observado pela Tabela 2, os compostos voláteis que apresentaram grande impacto odorífero no aroma e sabor do suco de laranja (picos 9, 10, 36 e 37) foram descritos como cítrico, cidreira, limão, floral, tuti-fruti, hortelã e menta. No restante, a grande maioria dos voláteis odoríferos apresentaram, segundo os provadores, uma nota cítrica, descrita como laranja, limão, erva-doce, erva cidreira, menta ou hortelã. Para alguns compostos, como os picos 3, 5, 6, 7, 20 e 34 houve um consenso da equipe em classificá-los como aromas de qualidade agradável descritos consensualmente como fruta/floral/doce. Entretanto, descrições não consensuais da qualidade de aroma percebidas pela equipe sensorial, estão presentes em grande parte dos picos, onde odores estranhos como químico, álcool graxo, remédio, hospital, metálico, oxidado, gorduroso, plástico, parafina, naftalina, borracha, graxa, desinfetante, eucalipto, mau hálito e suor foram citados por um ou mais provadores enquanto os demais, descreveram o aroma dos mesmos compostos como aroma cítrico, floral, erva cidreira, etc.

Entre as justificativas para as diferentes descrições da qualidade de aroma de um mesmo volátil, pode-se relacionar aquelas ligadas a diferenças de natureza psicológica e/ou fisiológica entre os indivíduos, tais como: sensibilidade para odores (threshold), memória olfativa, nível de atenção e concentração do provador no momento do teste, entre outros fatores (Stevens et al., 1988; O'Connell et al, 1989; Pangborn, 1981; Stevens, 1991). Diferenças individuais na descrição de qualidade de aroma podem ser ocasionadas por qualquer tipo de alteração nos receptores sensoriais e redes neurais, de modo que podem, tanto a qualidade quanto a intensidade do aroma serem percebidas de formas distintas por provadores diferentes (O'Connell, 1991; Goldstein, 1989). Uma outra explicação para a diferença de percepção entre provadores pode também estar relacionada à coeluição de compostos. A provável presença das formas cis e trans, as quais não apresentam necessariamente, a mesma qualidade de aroma, são um caso particular dessa ocorrência

(Gaffney et al., 1996). Por outro lado, a concentração do composto na amostra também influi na qualidade do aroma percebida pelo provador: a qualidade de um volátil em baixa concentração pode ser diferente daquela em concentração mais alta. Alguns compostos, exibem inclusive uma característica pungente quando presentes em altas concentrações (Shaw, 1987).

A Tabela 3 mostra os picos de maior importância odorífera no efluente cromatográfico, suas respectivas porcentagens de área no cromatograma e aromagrama e correspondentes descrições de qualidade de aroma.

Tabela 3: Picos de maior importância odorífera no efluente cromatográfico, suas respectivas porcentagens de área no cromatograma e aromagrama e descrição da qualidade de aroma reportadas pela equipe sensorial.

Pico	Porcentagem de área no cromatograma	Porcentagem de área no aromagrama	Descrição da qualidade de aroma
3	0,004	2,62	Floral/cítrico/linalol
5	91,36	4,64	Floral/cítrico/doce
9	0,004	8,88	Cítrico/cidreira/essência/mato/menta
10	0,022	7,52	Cítrico/cidreira/floral/Essência/Cebion
13	0,114	2,13	Cítrico/limão/erva doce/floral/jasmim/doce/talco/hortelã, eucalipto, ranço
30	0,008	3,14	Cítrico/alcaçuz/menta/Hortelã/Cebion/metálico
36	0,048	5,13	Cítrico/cidreira/limão/floral/Essência abacaxi/Desinfetante/metálico
37	0,042	3,46	Cítrico/floral/hortelã/menta/Eucalipto/desinfetante

Considerando-se como um dos critérios de determinação da importância odorífera de um volátil a área de seu pico reportada no aromagrama, pode ser facilmente observado através da Tabela 3 que, de fato, compostos voláteis que apresentaram grande impacto para

o aroma e sabor do suco de laranja, encontraram-se em baixas concentrações na fração coração. Dentre eles, destacam-se os compostos correspondentes aos picos de números 9, 10 e 36 e em seguida, os compostos referentes aos picos 3, 13, 30 e 37. De forma oposta, conforme comentado anteriormente, o composto 5, correspondente ao limoneno (91,37%), perfaz somente 4,64% do aromagrama total, não apresentando impacto tão intenso, como esperado, para o aroma e sabor do suco de laranja.

As Figuras 10A e 10B mostram os aromagramas médios de cada provador que avaliou o efluente cromatográfico da fração coração. Pode-se observar pelas Figuras 10A e 10B, que apesar dos provadores terem sido treinados, diferentes números de compostos odoríferos foram identificados por cada provador. Essas diferenças, embora indesejáveis, são de ocorrência normal entre indivíduos, tendo sido justificadas anteriormente neste estudo. A despeito das diferenças observadas entre os aromagramas de cada provador é possível detectar similaridades entre os provadores 1 e 2 e os provadores 3 e 4.

As Tabelas 4, 5, 6 e 7 mostram, para cada provador, os tempos de retenção médios, intensidades máximas observadas para cada composto odorífero, áreas médias sob os picos de odor e descrição de cada pico de aroma identificado. Conforme pode ser observado, o número de substâncias odoríferas identificadas pelos provadores variou entre 25 e 45. O provador 1 identificou o menor número de substâncias aromáticas (25), enquanto o provador 2 encontrou o maior, 45. Os provadores 3 e 4 identificaram, 40 e 35 substâncias voláteis, respectivamente. Embora o número de substâncias identificadas pelos provadores tenha sido diferente, observa-se que todos os indivíduos reportaram um maior número de compostos odoríferos à partir de trinta minutos de análise.

As Figuras 10A e 10B e as Tabelas de 4 a 7 mostram que além da diferença no número de picos reportados, os provadores apresentaram variabilidade com relação às intensidades reportadas para cada pico. A falta de uma referência de intensidade de aroma que permitisse ao provador um padrão para as categorias “fraco”, “médio” e “forte” da escala de intensidade utilizada, pode ter colaborado para as diferenças de intensidades reportadas pelos provadores para cada composto percebido no efluente cromatográfico (Tuorila, 1996; Goldstein, 1989). Em complementação, é comum, mesmo entre provadores

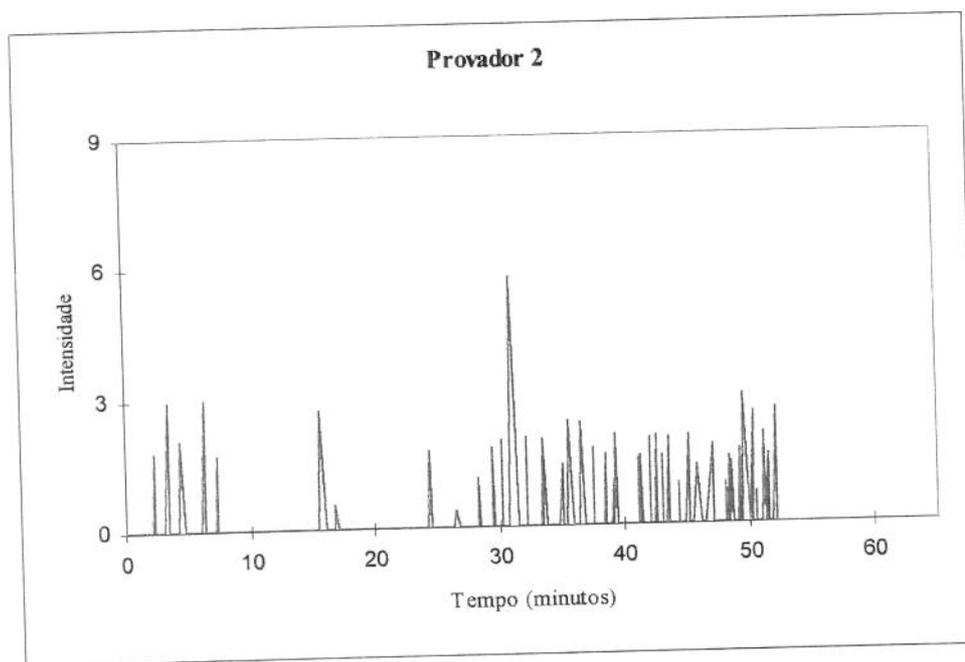
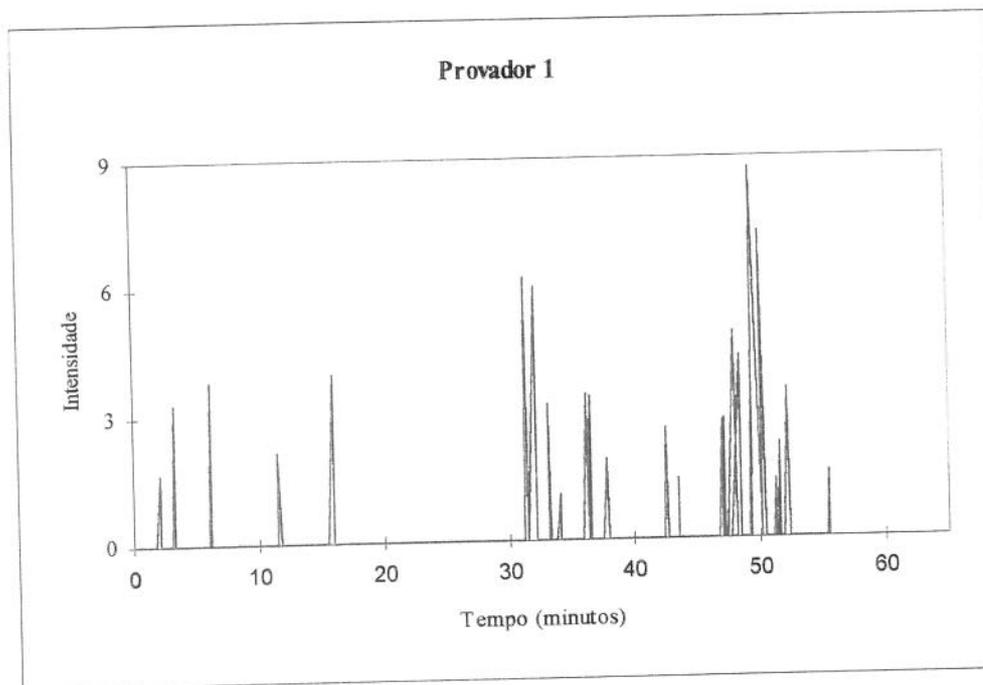


Figura 10A: Aromagramas médios dos provadores 1 e 2 que avaliaram o efluente cromatográfico da fração coração através da técnica Osme.

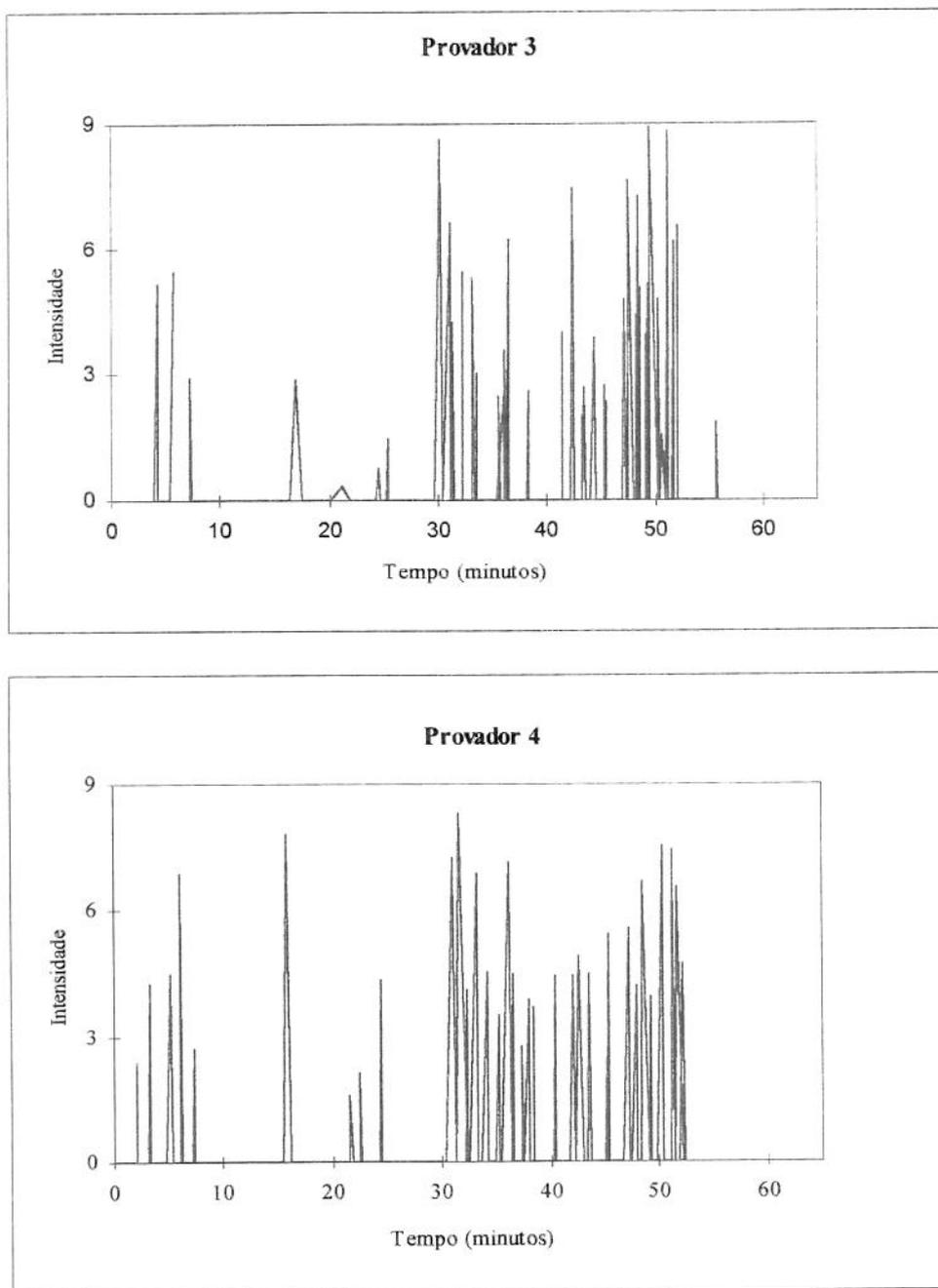


Figura 10B: Aromagramas médios dos provadores 3 e 4 que avaliaram o efluente cromatográfico da fração coração através da técnica Osme.

Tabela 4: Tempos de retenção médios, intensidades máximas, áreas médias e descrição dos picos de aroma gerados pelo provador 1, a partir da análise sensorial do efluente cromatográfico da fração coração do óleo essencial, através da técnica Osme.

T ret. Médio (min.)	I máx. média (cm)	Área média	Descrição de aroma
2.03 (0.02)	1.65 (0.36)	10.442 (7.082)	Flor limão/Flor laranja
3.19 (0.03)	3.26 (0.41)	50.176,3 (28.384,7)	Floral/Flor laranja
6.16 (0.04)	3.82 (1.44)	53.963,3 (31.792,7)	Floral/cítrico/linalol
11.49 (0.09)	2.12 (0.57)	24.681,5 (16.088,5)	Floral/plástico
16.01 (0.005)	3.95 (1.36)	44.440 (23.146,5)	Floral/flor laranja/linalol
31.35 (0.03)	6.21 (0.21)	81.551,5 (5.390,5)	Desinfetante
32.15 (0.09)	5.98 (1.00)	207.999,5 (56.421,5)	Desinfetante
33.16 (0.02)	3.20 (0.81)	36.151,5 (25.669,5)	Limão/talco/jasmim/floral/cítrico
34.16 (0.0)	1.07 (0.24)	10.096 (3.766)	Floral/plástico/cítrico
36.28 (0.03)	3.41 (0.40)	107.557,5 (34.152,5)	Menta/hortelã/refreshante
36.48 (0.03)	3.38 (0.60)	59.695 (41.148,3)	Floral/menta/hortelã/plástico
37.81 (0.24)	1.86 (0.95)	23.431,5 (11.720,5)	Floral/plástico
42.53 (0.01)	2.59 (1.83)	43.301,3 (39.775,3)	Floral/plástico/mau hálito/suor
43.49 (0.03)	1.41 (0.29)	10.168,5 (2.673,5)	Floral/cítrico/limão
47.03 (0.005)	2.73 (0.54)	22.077,5 (6.300,5)	Cítrico/plástico/químico/desinfetante
47.21 (0.04)	2.80 (0.23)	34.815 (1.768)	Floral/plástico/manjeriço/remédio/metálico/menta
48.05 (0.04)	4.88 (0.44)	113.891 (8.684)	Menta/hortelã
48.47 (0.005)	4.27 (0.89)	162.305,5 (96.121,5)	Desinfetante
49.24 (0.04)	3.18 (0.44)	39.638 (9.176)	Desinfetante
49.53 (0.03)	8.72 (0.21)	211.501,7 (7.212,8)	Desinfetante/metálico/floral
50.19 (0.11)	7.23 (0.87)	171.008,7 (51.855,7)	Floral/cítrico
51.18	3.29	48.539,7	Floral/plástico

(0.02)	(0.96)	(20.057,7)	
51.55 (0.04)	2.19 (1.04)	26.574 (18.852)	Limão/mau hálito/hortelã
52.20 (0.05)	3.51 (0.78)	79.674.3 (34.775.3)	Floral/plástico/desinfetante
55.38 (0.01)	1.55 (0.05)	14.112,5 (5.864,5)	Floral/cítrico

Tabela 5: Tempos de retenção médios, intensidades máximas, áreas médias e descrição dos picos de aroma gerados pelo provador 2, a partir da análise sensorial do efluente cromatográfico da fração coração do óleo essencial, através da técnica Osme.

T ret. Médio (min.)	I máx. média (cm)	Área média	Descrição do aroma
2.27 (0.01)	1.78 (0.48)	25.613 (16.795)	Cidreira/limão
3.35 (0.09)	2.97 (0.02)	65.391,3 (28.878)	Mato/doce/cidreira/limão
4.43 (0.13)	2.06 (0.67)	41.972 (36.546,8)	Tuti-fruti/doce/cidreira
6.29 (0.0)	3.00 (0.0)	67.482 (12.690)	Eucalipto/citrico
7.32 (0.04)	1.73 (0.05)	17.053 (1.803)	Doce/floral/óleo
15.52 (0.05)	2.70 (0.30)	63.436 (28.722)	Citrico/doce/floral
16.81 (0.30)	0.57 (0.41)	8.530 (4.059)	Floral
24.43 (0.07)	29.72 (0.08)	81.063,5 (1.082,5)	Menta
26.50 (0.07)	0.39 (0.27)	12.669,5 (10.252,5)	-
28.33 (0.10)	1.11 (0.18)	5.608 (1.383)	Menta/refrescante/citrico
29.47 (0.06)	1.78 (0.67)	8.560,5 (307,5)	Cidreira
30.23 (0.03)	1.97 (1.01)	22.929,5 (15.239,5)	Essência/mato/menta
31.11 (0.06)	5.69 (1.16)	254.855,7 (52.408)	Citrico/cidreira/essência/ floral/Cebion
32.21 (0.03)	2.03 (0.0)	6.562 (720)	Limão/citrico
33.43 (0.02)	1.87 (0.56)	16.310,5 (2.109,5)	Cidreira
33.55 (0.03)	2.00 (0.42)	6.521,5 (2.003,5)	Cidreira/óleo/ranço
35.05 (0.02)	1.38 (0.08)	10.023,5 (6.693,5)	Menta/refrescante/plástico
35.54 (0.06)	2.42 (0.58)	76.751 (74.192)	Tuti-fruti/plástico
36.52 (0.07)	2.34 (0.46)	32.190,3 (4.005)	Hortelã/mato/cidreira
37.54 (0.02)	1.76 (0.99)	8.385 (5.718)	Erva doce/cidreira
38.46 (0.04)	1.63 (0.53)	21.986,3 (12.841,4)	Essência artif. fruta/ floral/doce
39.13 (0.005)	0.92 (0.03)	3.283 (65)	Ranço/floral
39.37	1.90	25.516,5	Químico/doce/cidreira

(0.02)	(0.19)	(2.536,5)	
41.11 (0.01)	1.51 (0.25)	7.668,7 (2.701,7)	Cidreira
41.27 (0.02)	1.57 (1.00)	17.746,7 (20.098,7)	Cidreira
42.10 (0.03)	1.98 (0.98)	7.671 (3.607)	Cidreira
42.50 (0.04)	2.04 (0.72)	23.718,7 (14.495,2)	Borracha/cidreira
43.10 (0.05)	1.58 (0.61)	6.260,8 (6.260,2)	Menta
43.50 (0.04)	2.00 (0.80)	17.020,3 (11.098,0)	Cidreira/estranho
44.37 (0.04)	1.03 (0.07)	4.048,3 (1.799,5)	Cítrico/químico/floral
45.19 (0.02)	2.03 (0.48)	43.996,5 (27.774,5)	Remédio/hospital/éter
45.84 (0.27)	1.20 (0.23)	12.134,3 (6.524,6)	Cebion/doce
47.10 (0.02)	1.78 (0.48)	36.174,7 (14.317,8)	Cidreira/químico/vick
48.14 (0.02)	0.91 (0.32)	6.521,5 (3.575,5)	Cidreira/hortelã
48.40 (0.02)	1.52 (0.27)	12.459,5 (7.407,5)	Essência/limão/cítrico
48.55 (0.04)	1.37 (0.24)	10.008,7 (4.010,9)	Cidreira/hortelã
49.16 (0.03)	1.73 (0.40)	12.741,7 (5.491,6)	Erva doce/doce/floral
49.55 (0.03)	2.95 (0.95)	63.014 (8.102,6)	Cidreira/essência abacaxi/cítrico/limão
50.34 (0.17)	2.52 (0.48)	19.612,5 (10.339,5)	Essência abacaxi/cidreira
50.49 (0.02)	0.71 (0.13)	3.570 (2.933)	Cítrico/doce/menta
51.20 (0.04)	1.60 (0.34)	22.848,7 (2.696,5)	Sauna/desinfetante/ ruim/eucalipto
51.52 (0.01)	1.58 (0.0)	13.143 (4.492)	Menta
52.16 (0.04)	2.62 (0.63)	46.623,7 (25.114,1)	Menta/eucalipto

Tabela 6: Tempos de retenção médios, intensidades máximas, áreas médias e descrição dos picos de aroma gerados pelo provador 3, a partir da análise sensorial do efluente cromatográfico da fração coração do óleo essencial, através da técnica Osme.

T ret. Médio (min.)	I máx. média (cm)	Área média	Descrição do aroma
4.23 (0.06)	5.16 (3.84)	21.059,5 (17.200,5)	Álc. graxo/cidreira
5.64 (0.43)	5.43 (3.58)	35.927,5 (21.967,5)	Casca de laranja/erva doce
7.13 (0.07)	2.91 (0.09)	7.029 (5.804)	Cidreira/Cebion
16.87 (0.23)	2.86 (2.55)	32.074,7 (10.332,5)	Floral
21.21 (0.07)	0.34 (0.03)	51.604,5 (27.603,5)	-
24.40 (0.03)	0.76 (0.63)	3.012 (890)	Erva doce
25.41 (0.02)	1.44 (1.08)	5.756,5 (1.554,5)	Lar. passada
30.27 (0.10)	8.64 (0.46)	470.416,7 (272.323,5)	Cidreira/alc. graxo/cítrico
31.13 (0.03)	6.67 (2.33)	21.960,5 (3.720,5)	-
31.37 (0.008)	4.23 (1.89)	22.306 (1.876,7)	Parafina/alc.graxo/ cítrico/Redoxon/ antranilato de metila
32.29 (0.02)	5.42 (1.73)	20.566,7 (7.313,7)	Erva doce/alc. Graxo/ vit. C/Cebion
33.20 (0.0)	5.28 (2.38)	22.912 (5.912)	Eucalipto
33.47 (0.01)	2.98 (0.02)	9.709,5 (3.762,5)	Gorduroso/cítrico
35.53 (0.02)	2.50 (0.48)	15.905 (9.173)	Cítrico/hortelã
36.02 (0.02)	2.59 (0.42)	45.955 (16.645)	Erva doce
36.15 (0.05)	3.55 (2.63)	46.753 (45.137)	Hortelã/erva doce
36.40 (0.04)	6.26 (1.93)	40.597,3 (19.283,1)	Óleo oxidado/metálico/óleo
38.26 (0.06)	2.59 (1.68)	24.862,5 (5.983,5)	Álc. Graxo
41.41 (0.03)	3.97 (3.74)	11.903,5 (9.817,5)	-
42.41 (0.06)	7.43 (2.14)	118.660 (32.237,1)	Naftalina/antranilato de metila/graxa
43.29 (0.005)	2.02 (0.50)	6.663,5 (1.638,5)	-
43.40 (0.04)	2.66 (1.74)	26.211,5 (16.939,5)	Erva cidreira/alc. Graxo
44.46	3.87	94.277,5	Plástico

(0.04)	(1.09)	(82.722,5)	
45.29 (0.02)	2.71 (0.42)	7.589,5 (2.477,5)	Baunilha
45.45 (0.01)	2.35 (0.29)	8.142,5 (2.116,5)	Lar. Passada/oxidado
47.24 (0.01)	4.78 (0.64)	189.173,3 (231.776,9)	Vitamina C/limoneno/ lar. Passada
47.36 (0.02)	1.75 (1.29)	5.897 (4.852)	Álc. Graxo
47.57 (0.005)	7.63 (1.37)	100.763 (31.407)	Hortelã/menta/alcaçuz
48.26 (0.04)	4.40 (3.51)	30.947,5 (29.260,5)	Doce/alcaçuz/erva doce
48.38 (0.01)	7.28 (1.72)	49.769,5 (22.381,5)	Erva doce/Cebion
48.52 (0.03)	5.06 (1.30)	25.846 (14.576,6)	Laranja/plástico/gorduroso/ oxidado/Cebion
49.19 (0.02)	3.93 (0.16)	12.195 (2.745)	Lar. Passada/erva doce/ Cebion
49.34 (0.02)	5.16 (3.27)	62.536,3 (59.878,5)	Erva doce/cidreira/ oxidado/lar. Passada
49.54 (0.05)	8.89 (0.11)	153.147 (35.963)	Cítrico/erva cidreira
50.35 (0.08)	4.76 (4.24)	29.916,5 (29.915,5)	Doce/erva doce/ Queimado/cidreira
50.57 (0.03)	1.53 (0.94)	14.268 (5.995)	-
51.17 (0.02)	8.82 (0.25)	123.005 (21.533,8)	Álc. Graxo/baunilha/ Plástico
51.68 (0.31)	6.19 (1.95)	54.079,7 (25.838,9)	Vit. C/ Cebion/ erva doce/citral
52.13 (0.01)	6.58 (1.71)	37.511,5 (12.031,5)	Erva doce/gorduroso/ álc. Graxo
55.53 (0.02)	1.83 (0.99)	5.649 (1.539)	-

Tabela 7: Tempos de retenção médios, intensidades máximas, áreas médias e descrição dos picos de aroma gerados pelo provador 4, a partir da análise sensorial do efluente cromatográfico da fração coração do óleo essencial, através da técnica Osme.

T ret. Médio (min.)	I máx. média (cm)	Área média	Descrição do aroma
2.10 (0.02)	2.40 (0.29)	15.859,7 (5.995,2)	Limão/laranja/floral
3.24 (0.02)	4.24 (0.80)	70.078,7 (49.502,9)	Mato/grama/graxa
5.17 (0.0)	4.49 (0.91)	73.721,5 (20.969,5)	Laranja/cítrico/hortelã
6.14 (0.01)	6.85 (0.34)	91.457,7 (12.054,8)	Floral/cítrico
7.29 (0.02)	2.69 (0.29)	34.374,3 (17.415,5)	Gorduroso/laranja/ruim
15.71 (0.03)	7.79 (0.12)	194.678,3 (38.198,2)	Floral/doce
21.42 (0.03)	1.58 (0.02)	8.727,5 (2.069,5)	Floral/doce
22.48 (0.03)	2.10 (0.10)	17.908,5 (3.818,5)	Laranja/gorduroso
24.38 (0.01)	4.35 (0.30)	68.548,7 (7.499,7)	Cidreira/linalol/ menta/hortelã
31.10 (0.06)	7.21 (0.97)	350.120,5 (157.494,5)	Floral/Cebion
31.22 (0.01)	1.72 (0.30)	11.511,5 (2.393,5)	Cidreira/limão
31.51 (0.09)	8.32 (0.21)	481.889 (41.452)	Floral/Cebion
32.33 (0.03)	4.12 (0.74)	62.269 (24.336,1)	Cidreira/cítrico/doce
33.20 (0.005)	6.86 (0.46)	118.696,5 (9.567,5)	Erva doce/floral/doce/ hortelã/eucalipto/ranço
34.12 (0.05)	4.52 (1.52)	92.858 (60.774)	Cítrico/óleo
35.18 (0.0)	3.50 (1.33)	80.385 (30.231)	Cidreira/hortelã/ menta/refrescante
36.10 (0.02)	7.15 (0.48)	271.843,5 (34.282,5)	Hortelã
36.48 (0.005)	4.47 (1.72)	65.068 (23.834)	Cidreira/oxidado
37.36 (0.03)	2.74 (0.16)	26.978,5 (333,5)	Doce/cítrico/floral
38.01 (0.01)	3.85 (0.35)	49.597 (12.281)	Cítrico/cidreira/ floral/oxidado
38.43 (0.02)	3.68 (0.73)	36.517,5 (10.819,5)	Essência/floral
40.34 (0.03)	4.43 (0.41)	106.458 (73.827,6)	Cidreira/floral/ óleo oxidado
42.10 (0.05)	4.41 (0.07)	132.611 (106.287)	Cidreira/floral/ óleo oxidado

42.54 (0.03)	4.91 (0.90)	153.293,7 (51.689,3)	Cidreira/cítrico/floral/doce/ químico/oxidado/queimado
43.50 (0.05)	4.46 (0.32)	58.821 (24.902)	Cítrico/cidreira/tuti- fruti/floral/hortelã
45.12 (0.07)	2.44 (1.34)	39.943 (33.096)	Cidreira/cítrico
45.31 (0.01)	5.39 (1.16)	97.218,5 (42.084,5)	Cebion/Plástico
47.13 (0.01)	5.56 (1.76)	99.122 (55.570,2)	Químico/plástico/ metálico/cítrico/floral
47.86 (0.21)	4.18 (0.37)	73.760 (16.486,8)	Hortelã/cítrico/ Cebion/metálico
48.55 (0.03)	6.66 (0.37)	176.670,3 (42.758,9)	Eucalipto/oxidado/Cebion madeira/químico/plástico
49.23 (0.03)	3.91 (1.14)	45.946,5 (98.545)	Cítrico/ /Cebion/eucalipto/ floral/desinfetante/oxidado
50.22 (0.03)	6.53 (1.33)	21.534,6 (65.040,7)	Floral/desinfetante/ Eucalipto/hortelã/menta
51.27 (0.0)	7.28 (0.15)	111.667,5 (6.200,5)	Menta/químico/ Oxidado/Cebion
51.55 (0.02)	6.54 (0.96)	161.730 (140.497)	Cítrico/menta/ Óleo oxidado
52.18 (0.04)	6.45 (0.83)	143.771 (91.804,1)	Cidreira/cítrico/hortelã/ Menta/químico

treinados com referências de intensidade, a utilização de diferentes porções da escala para expressar uma mesma percepção (Meilgaard et al., 1988; Stone and Sidel, 1993).

As Figuras 10A e 10B e as Tabelas de 4 a 7 mostram também que a duração de percepção de cada aroma no efluente cromatográfico foi diferente para cada provador. Independente da intensidade percebida, os provadores reportaram que alguns aromas eluíram muito rapidamente, enquanto outros eram percebidos por um tempo mais prolongado. Esse fato pode estar relacionado com a potência odorífera de cada composto na amostra, associada à maior ou menor sensibilidade de cada provador a cada composto (Tucker, 1963; Schneider et al., 1966; Goldstein, 1989; Da Silva, 1992). Considerando-se o tempo de eluição no efluente cromatográfico, compostos mostrando maiores valores de áreas sob os picos representam ou compostos odoríferos presentes em maior concentração na fração odorífera e/ou mais potentes que aqueles que possuem menor área, apresentando assim, alta importância odorífera no aroma (Da Silva, 1992).

Os resultados apresentados nas Tabelas de 4 a 7, indicam que de um modo geral, os provadores foram bastante reprodutíveis e consensuais em suas análises olfativas com relação ao tempo de retenção dos voláteis odoríferos, uma vez que os desvios padrões dos tempos de retenção médios encontrados foram pequenos. A maior variação ocorreu na intensidade máxima observada para cada pico de aroma, o que é uma ocorrência normalmente associada a qualquer análise sensorial (Pangborn, 1981; O'Connell et al., 1989; Stevens and O'Connell, 1991; Da Silva et al., 1994).

CG-MS

Através da análise CG-MS (Figura 11) e índice de Kovats foi possível identificar 15 compostos voláteis presentes na fração coração. A baixa resolução dos picos na porção final do cromatograma (tempo de retenção ≥ 48 minutos) dificultou a identificação dos compostos nessa região. A Tabela 8 reporta os voláteis identificados, seus respectivos Índices de Kovats teórico e aqueles obtidos nesse experimento, bem como os íons majoritários resultantes da fragmentação por espectrometria de massas.

Como pode ser observado na Tabela 8, cinco classes de compostos foram tentativamente identificadas na fração coração do óleo essencial, quais sejam: hidrocarbonetos terpênicos, álcool, aldeído, óxido e cetona. Com probabilidades de comprovação dos compostos que variaram entre 85 a 97%, foram identificados por CG-MS e Índice de Kovats α -pineno, sabineno, β -mirceno, limoneno, 1-octanol, linalol, trans-carveol, cis-carveol, citronelal, decanal, perilaldeído, óxido de limoneno, dióxido de limoneno e carvona.

A Tabela 9 mostra algumas das descrições reportadas por diferentes autores a cada um dos compostos identificados. Pode-se perceber, que os dados obtidos através de CG-olfatometria, revelam maior riqueza nas descrições dos aromas, comparativamente a outros métodos de avaliação de qualidade odorífera de voláteis.

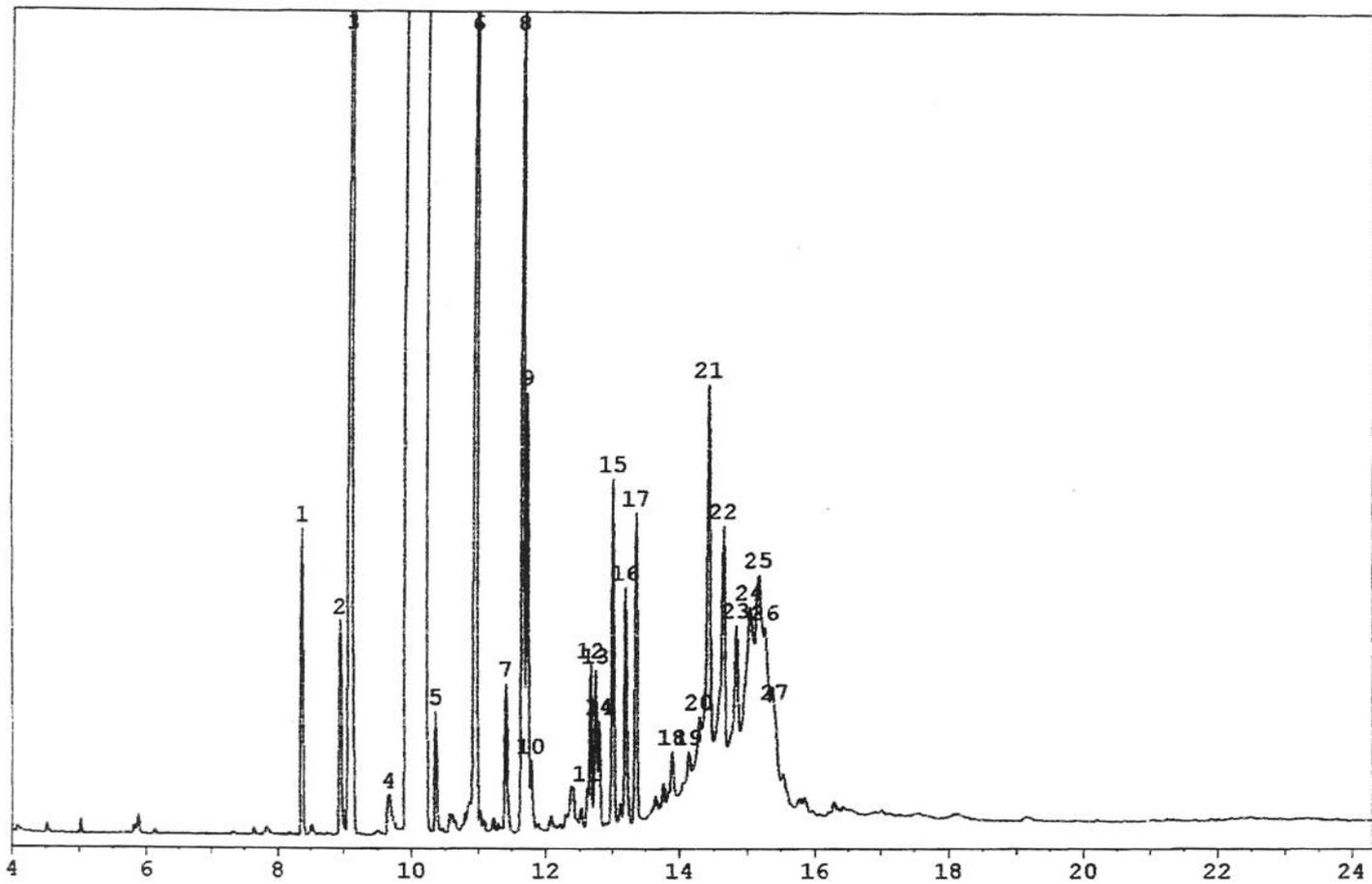


Figura 11: Cromatograma da fração coração obtido através da análise de CG-MS.

Tabela 8: Índice de Kovats e íons majoritários obtidos na fragmentação por espectrometria de massas dos compostos voláteis tentativamente identificados da fração coração do óleo essencial de laranja.

Nome do Composto	Probabilidade de comprovação do composto (%)	Índice de Kovats (teórico)*	Índice de Kovats (obtidos no experimento)	Íons Majoritário (M/Z) Abundância relativa (%)
α - pineno	96	1037,1039, 1040	1036	93 91 77 41 79 39 94 136 69 80 100 42 41 36 30 22 13 13 12 12
Sabineno	94	1130,1136	1040	93 91 92 77 79 41 39 43 67 80 100 41 38 31 25 23 21 11 10 10
β -mirceno	85	1151, 1156, 1162, 1171	1152	93 41 69 39 91 43 79 67 77 53 100 93 86 47 31 29 26 25 24 20
Limoneno	89	1178, 1206, 1208, 1213, 1029	1170	68 93 94 79 39 41 92 53 136 107 100 58 45 45 43 41 39 37 35 33
1-octanol	97	1365, 1386, 1393	1370	56 41 55 43 70 69 42 84 57 83 100 94 86 75 64 60 59 37 35 33
Linalol	95	1145, 1151	1188	71 41 43 55 93 69 80 39 67 83 100 88 83 73 73 51 35 29 25 17
Óxido de limoneno	89	NR	1443	43 67 41 39 109 79 93 55 81 71 100 60 50 35 31 30 27 24 24 23
Dióxido de limoneno	85	NR	1449	43 67 94 41 79 39 81 108 93 55 100 47 39 35 29 26 26 26 24 18
Citronelal	93	1465, 1477	1469	41 69 55 95 39 56 67 43 121 71 100 72 41 31 25 24 23 20 14 12
Decanal	96	1485, 1500	1504	41 43 57 55 44 70 71 56 68 82 100 99 95 65 65 44 41 40 40 40
Perilaldeído	87	1768	1778	43 67 41 39 79 68 107 91 77 93 100 33 30 28 27 25 22 20 19 18
Trans-carveol	94	1790	1794	109 84 41 55 39 83 43 91 69 56 100 64 55 46 39 37 35 33 33 22
Cis-carveol	95	1820	1824	84 41 55 109 39 134 83 43 69 91 100 66 62 55 50 48 47 46 46 37
Carvona	97	1715, 1749, 1750	1730	82 54 39 13 108 41 53 107 58 79 100 52 34 28 26 23 16 15 14 13

NR= não reportado

* Sugisawa et al. 1989; Jennings and Shibamoto, 1980; Swigar and Silversterin, 1981.

Tabela 9: Descrições do aroma encontradas na literatura para os voláteis identificados neste experimento por CG-MS.

Composto	Referências Bibliográficas	Métodos de avaliação sensorial do composto	Descrição de aroma pelo autor
Limoneno	Shaw, 1991	NR	Fraco aroma cítrico
	Huet, 1991	NR	Doce, herperidina
	Manual Aldrich, 1991-1992	NR	Cítrico, laranja, limão, suave
	Kimball, 1991	NR	Óleo queimado
	Bazemore, 1996	CGO- Osme	Folha, casca de limão, óleo cozido (conc.); fresco, cítrico, casca de laranja/limão, medicinal, sujo, solvente fraco (dil.)
	Cortelazzi, 1995	CGO- Sniffing	Erva doce/chá, menta/hortelã, casca de laranja, cidreira
	Lista de IK (Internet)	NR	Limão
Mirceno	Shaw, 1991	NR	Cítrico, herbáceo/doce/balsâmico pungente, amargo (conc.)
	Bazemore, 1996	CGO- Osme	Madeira, pinho, sujo, casca de limão, empoeirado (dil.), pinho, sujo (conc.)
	Cortelazzi, 1995	CGO- Sniffing	Laranja verde
		Lista de IK (Internet)	NR
Sabineno	Bauer and Garbe, 1985	NR	Terebentina
	Cortelazzi, 1995	CGO- Sniffing	Mato/folha, leite de manga, mamão verde, gerânio
		Lista de IK (Internet)	NR
α -pineno	Furia and Bellanca, 1971	NR	Pinho
	Bazemore, 1996	CGO-Osme	Pinho, madeira, mau cheiro (conc.); casca de pinho, gorduroso, madeira, folha, cola, tinta (dil.)
	Cortelazzi, 1995	CGO- Sniffing	Pinho, folha verde, bom, amargo, adstringente
		Lista de IK (Internet)	NR
Linalol	Bauer and Garbe, 1985	NR	Odor floral fresco, "recordativo a vale"
	Manual Aldrich (1991-1992)	NR	Floral, cítrico, limão, laranja, refrescante
	Lista de IK (Internet)	NR	Limão
	Miranda-Lopez et al., 1992b	CGO- Osme	Floral, fruta, pêssego, cereja
	Bazemore, 1996	CGO- Osme	Madressilva, rosa, perfume, cítrico, casca de laranja, mato/grama, sabão (dil.) floral/flor de

			laranja, frutado, mandarin, lima forte (conc.)
	Cortelazzi, 1995	CGO- Sniffing	Perfume, floral, verde, casca de laranja, mamão papaya
1-octanol	Bazemore, 1996	CGO-Osme	Vegetais cozidos, óleo vegetal, mofado, cítrico, laranja enlatada, casca de lima, metálico, solvente, maçã podre (avaliado na essência); floral, laranja gordurosa, grama, fruta, alcoólico, solvente, lima, solução de limpeza, mofado (padrão diluído)
	Lista de IK (Internet)	NR	Químico
Decanal	Furia and Bellanca, 1971	NR	Odor gorduroso desenvolvendo característica floral quando diluído
	Bauer and Garbe, 1985	NR	Odor forte que desenvolvendo aroma cítrico fresco, quando diluído
	Manual Aldrich, 1991-1992	NR	Penetrante, floral, cítrico
	Lista de IK (Internet)	NR	Sabão
	Huet, 1991	NR	Flor de laranja, fraco
	Cortelazzi, 1995	CGO- Sniffing	Folha, bom, ardido, ruim
	Bazemore, 1996	CGO-Osme	Floral, medicinal, casca de lima, praia (na essência aquosa); casca de laranja/lima, laranja espremida, verde, solvente, praia (diluído)
Citronelal	Furia and Bellanca, 1971	NR	Limão intenso
	Bauer and Garbe, 1985	NR	Odor refrescante
	Lista de IK (Internet)	NR	Gorduroso
	Huet, 1991	NR	Citronela, rosa
	Cortelazzi, 1995	CGO- Sniffing	Eucalipto, limão, sauna, pinho
Perilaldeído	Lista de IK (Internet)	NR	Gorduroso
	Manual Aldrich 1991-1992	NR	Verde, oleoso, cereja
	Cortelazzi, 1995	CGO- Sniffing	Ranço, óleo queimado, óleo estragado, desagradável
Carvona	Lista de IK (Internet)	NR	Herbáceo
	Bazemore, 1996	CGO-Osme	Hortelã, menta, floral
Cis-carveol	Lista de IK (Internet)	NR	Solvente

NR= não reportado

Dentre os hidrocarbonetos identificados por CG-MS e índice de Kovats na fração coração do óleo essencial de laranja, o limoneno foi o maior constituinte. No óleo essencial ele ocorre em concentrações que variam de 150 a 220 ppm (Carter, 1990) e 135 a 180 ppm (Shaw, 1991; Moshonas and Shaw, 1994).

Conforme observado, o limoneno é um volátil de significância odorífera em suco de laranja sendo descrito como apresentando aroma fresco, cítrico, doce, folha, casca de lima, medicinal e solvente (Shaw, 1991; Huet, 1991; Moshonas and Shaw, 1994). Em concentrações acima de 190 ppm, o limoneno pode inferir ao suco sabor de óleo queimado e amargo (Niesperos-Carriedo and Shaw, 1990b; Kimball, 1991; Bazemore, 1996).

Mirceno é o segundo terpeno mais abundante no óleo essencial de laranja, apresentando em concentrações inferiores a 10 ppm, aroma levemente cítrico e sabor doce/balsâmico/herbáceo. Em altas concentrações, o mirceno pode inferir característica pungente e amarga ao suco, contribuindo negativamente para o aroma e sabor do produto (Pino, 1982; Shaw, 1991). Avaliando essência aquosa de laranja através da técnica Osme, Bazemore (1996) qualificou o aroma do mirceno como madeira, pinho, sujo, jornal, empoeirado, metálico, casca de lima e cânfora. Cortelazzi (1995) descreveu o mirceno como laranja verde. Pino (1982) ao avaliar compostos voláteis de óleo de laranja através de uma equipe sensorial treinada determinou que linalol e β -mirceno, quando combinados, contribuem positivamente para o aroma e sabor do suco.

Sabineno e α -pineno foram considerados como contribuintes positivos do aroma e sabor do suco de laranja por Niesperos-Carriedo e Shaw (1990a) e Shaw (1991). Alfa-pineno possui notas aromáticas descritas como pinho, folha verde, amargo, adstringente e madeira (Bazemore, 1996). Bauer e Garbe (1985) e Cortelazzi (1995) também atribuíram ao sabineno notas aromáticas de mato, folha verde, leite de manga, mamão verde, gerânio e terebentina.

O linalol tem sido reportado como um dos álcoois mais importantes para o aroma e sabor do óleo essencial de laranja em combinação com outros compostos voláteis (Shaw, 1991; Moshonas and Shaw, 1994). Ele apresenta notas aromáticas florais (madressilva, rosa, flor de laranja) e de fruta (pêssego, laranja, limão, lima, cereja). Pode apresentar ainda notas aromáticas de sabão e gorduroso (Huet, 1991; Miranda-Lopez et al., 1992a; Bazemore, 1996) em função de sua concentração no ar ou produto. Quando associado ao α -terpineol, confere ao suco características amargas (Swift, 1961).

Ao 1-octanol tem sido atribuído as notas aromáticas de óleo, metálico, solvente, químico, cítrico (casca de laranja/lima), estragado, mofado e desagradável quando avaliado na forma concentrada. Quando diluído, o 1-octanol foi descrito como vegetal cozido e óleo vegetal (Bazemore, 1996).

Os aldeídos são considerados os compostos voláteis mais importantes para o aroma e sabor fresco do suco de laranja (Shaw, 1991; Moshonas and Shaw, 1994). De uma forma geral, em soluções diluídas como o suco, os aldeídos alifáticos de cadeia reta, saturada e curta, como o decanal, exibem notas aromáticas descritas como verde, vegetal, doce, fresco, floral, cítrico (laranja e/ou casca de laranja), gorduroso e cera (Shaw, 1987; Maarse, 1991; Gaffney et al., 1996). Através da técnica Osme, Bazemore (1996) e uma equipe de experts em avaliação de aroma identificou o decanal como sendo floral, medicinal e casca de lima. Em altas concentrações os mesmos podem exibir características pungentes e penetrantes, contribuindo negativamente para o aroma e sabor do suco de laranja (Ahmed et al., 1978; Shaw, 1987). Cortelazzi (1995) qualificou o aroma do decanal como folha e ardido.

O citronelal também tem sido considerado um composto volátil de grande importância para o aroma e sabor do suco de laranja (Vora et al., 1983). Por ser um aldeído terpênico exibe características odoríferas descritas como gorduroso quando concentrado e odor refrescante cítrico, citronela, limão intenso e rosa quando diluído (Furia and Bellanca, 1971; Bauer and Garbe, 1985; Shaw, 1987; Huet, 1991). Cortelazzi (1995) qualificou o aroma do citronelal como eucalipto, limão, sauna e pinho.

O perilaldeído foi reportado em óleo essencial de laranja por Shaw e Coleman (1974), Wilson III e Shaw (1984), Vora et al. (1983), entre outros. As notas aromáticas do perilaldeído foram descritas como de ranço, óleo queimado, óleo estragado e desagradável (Cortelazzi, 1995), verde, oleoso e cereja (Manual Aldrich, 1991-1992).

Óxido e dióxido de limoneno tem sido encontrados por muitos autores em óleo essencial de laranja e são considerados como produtos de oxidação do limoneno (Wolford et al., 1965; Wolford and Attaway, 1967; Shaw and Coleman, 1974).

Carvona e carveol (cis e trans) são compostos comumente encontrados em óleo essencial de laranja, principalmente naqueles armazenados por tempo prolongado, uma vez que são considerados como produtos de degradação (Buckholtz and Daun, 1978; Shaw, 1979; Moshonas and Shaw, 1990; Pino et al., 1992). Bazemore (1996) citou que a carvona possui notas aromáticas de hortelã, menta e floral.

Assim, todos os compostos odoríferos identificados por CG-MS e índice de Kovats na fração coração, representam voláteis anteriormente reportados por outros autores como importantes para o aroma e sabor do suco de laranja. Uma vez que estudos anteriores revelaram ser a fração coração aquela que apresenta impacto positivo na aceitação por consumidores do suco de laranja concentrado, dentre os compostos voláteis que compõem essa fração encontram-se os compostos mais importantes para a boa aceitação do suco de laranja entre consumidores brasileiros. Estudos futuros, que permitam a correlação dos dados de espectrometria de massas aos dados CG-olfatométricos permitirão a identificação exata desses compostos.

CONCLUSÕES

O perfil sensorial de suco de laranja aromatizado com diferentes níveis da fração coração do óleo essencial, mostrou que a fração coração é capaz de mascarar o aroma e sabor de cozido e doce do suco “pumpout”, ao mesmo tempo que confere notas aromáticas de laranja fresca e artificial e, de sabores laranja natural, amargo e artificial. Segundo a equipe treinada que participou do presente estudo, essa mesma fração, pode conferir

também ao suco fortes notas aromáticas de casca de laranja quando utilizada na concentração de 2,4 mL de fração/Kg de suco concentrado.

O aromagrama gerado a partir da avaliação sensorial da fração coração através da técnica Osme (CGO) comprovou ser um meio fácil de se acessar a importância odorífera de voláteis presentes na amostra.

Através da técnica Osme, foram reportadas 42 diferentes regiões do cromatograma, identificando compostos de significância odorífera para a fração coração. Consensualmente os descritores de aroma mais comuns reportados pela equipe para descrever as regiões odoríferas do efluente cromatográfico foram: laranja, limão, erva-doce, cidreira, menta/hortelã. No entanto, termos menos comuns a suco de laranja como floral, químico/naftalina, gorduroso/graxa, plástico/borracha e desinfetante/eucalipto também foram reportados. Os provadores envolvidos nessa análise mostraram-se bastante reprodutíveis e consensuais em suas análises olfativas com relação ao tempo de retenção dos voláteis odoríferos.

Os resultados desse estudo indicaram que a região da fração coração mais rica em compostos voláteis de maior significância para o aroma e sabor do suco se encontra após a saída do limoneno. Isso nos sugere que uma outra fração destilada do óleo essencial pode ser obtida otimizando-se o processo de destilação fracionada de forma a se coletar compostos de pesos moleculares superiores que o limoneno. Essa nova fração, além de apresentar maior potência odorífera para a aromatização do suco de laranja, deve também inferir ao suco um aumento da sua qualidade sensorial.

Compostos voláteis de significância odorífera na fração coração foram: α -pineno, sabineno, β -mirceno, limoneno, linalol, 1-octanol, decanal, citronelal, perilaldeído, carvona, trans-carveol, cis-carveol, óxido de limoneno e dióxido de limoneno. Dentre esses compostos, o limoneno, composto presente em maior concentração do óleo essencial, mostrou-se com moderada importância odorífera para a fração coração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACREE, T.E. and BARNARD, J. 1994. Gas chromatography-olfactometry and Charm Analysis™. In: *Trends in Flavor Research* (H. Maarse and D.G. van der Herg, eds.), pp. 211-220, Elsevier Science B.V. Amsterdam, The Netherlands.
- ACREE, T.E., BARNARD, J. and CUNNINGHAM, D.G. 1984. A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. *Food Chem*, 14, 273-286.
- AHMED, E.M.; DENNISON, R.A. and SHAW, P.E. 1978. Effect of selected oil and essence volatile components on flavor quality of pumpout orange juice. *J. Agric. Food Chem.*, 26(2), 368- 372.
- ALDRICH CHEMICAL COMPANY, 1991-1992. Flavor and Fragrances. Milwaukee. EUA (catálogo).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1981. *Guidelines for the selection and training of sensory panel members*. ASTM Sp. Tech. Publ. n. 758, Philadelphia, EUA.
- AMERINE, M.A.; PANGBORN, R.M. and ROSSLER, E.B. 1965. Principles of sensory evaluation of food. In: *Food Science and Technology*, pp. 602, Academic Press. Inc., New York, EUA.
- BAUER, K and GARBE, D. 1985. *Common fragrance and flavor materials: preparation, properties and uses*, (V.C.H. Weinhein, ed.), 213 p., New York, EUA.
- BAZEMORE, R.A. 1996. Osme and sensory analysis of aqueous orange essence. Master of Science Thesis, Oregon State University, Corvallis, OR, pp. 100.

- BETTINI, M.F.M. 1995. Estudo de aromas através de métodos sensoriais, cromatográficos e espectroscópicos. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, Brasil, 277 p.
- BOOT, E.W. and SCHÖTTLER, J.W. 1989. Centrifuges, decanters and processing lines for citrus industry. In: Technical Scientific Documentation n° 14, (Westfalia Separator AG, ed.), pp.46, Oelde, Germany.
- BUCKHOLTZ, L.L. and DAUN, H. 1978. Instrumental and sensory characteristics of orange oil oxidation. *Journal of Food Science*, 43, 535-539.
- CARTER, R.D. 1990. Florida citrus juice from concentrated production, packing and distribution, Tech. Manual, Florida Dept. of Citrus. Lake Alfred, Fla.
- CORTELAZZI, T.D., 1995. Composição de voláteis e qualidade de aroma do óleo d-limoneno. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, pp. 105.
- CUNNINGHAM, D.G., ACREE, T.E. and BARNARD, J. 1986. Charm analysis of apple volatiles. *Food Chem.*, 19, 137-147.
- Da SILVA, M. A .A . 1992. Flavor properties and stability of a corn-based snack: aroma profiles by gas chromatography (GC), GC-olfactometry, mass spectrometry, and descriptive sensory analysis. Ph.D. Thesis. Oregon State University, Corvallis, OR, pp. 157.
- Da SILVA, M.A.A.P.; LUNDHAL, D.S.; McDANIEL, M.R. 1994. The capability and psychophysics of Osme: a new GC-olfactometry technique. In: *Trends in Flavor Research* (H. Maarse and D.G. van der Herg, eds.), pp. 191-209, Elsevier Science B.V. Amsterdam, The Netherlands.

- FURIA, T.E. and BELLANCA, N. 1971. *Fenaroli's handbook of flavor ingredients*, (T.E. Furia and N. Bellanca, eds.), 803p., Cleveland, EUA.
- GAFFNEY, B.M.; HAVEKOTTE, M.; JACOBS, B. and COSTA, L. 1996. Charm analysis of two citrus sinensis peel oil volatiles. *Perfumer and Flavorist*, 21, 1-5.
- GOLDSTEIN, E.B. 1989. The chemical senses. In: *Sensation and Perception* (Wadsworth Publishing Company Ed.), pp. 496-525.
- HUET, R. 1991. Los aceites esenciales de los citricos. *Fruits*, 46(4), 501-513.
- JENNINGS, W.S. and SHIBAMOTO, T. 1980. Quantitative analysis of flavour and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography. New York, Academic Press.
- KIMBALL, D. 1991. Citrus oils, aromas, and essences. In: *Citrus Processing*, (V. N. Reinhold, ed.), pp. 73-101, AVI Publishing, New York, EUA.
- MAARSE, H. 1991. In: *Volatiles Compounds in Food and Beverages*, (H. Maarse, ed.), Food Science and Technology Series 44, pp. 1-39, Marcel Dekker, Inc., New York, EUA.
- MARIN, A. B., ACREE, T.E. and BARNARD, J. 1988. Variation in odor detection thresholds determined by Charm analysis. *Chem. Senses*, 13, 435-444.
- MARIN, A.B.; ACRESS, T.E.; HOTCHKISS, J.H. and NAGY, S. 1992. Gas chromatography-olfactometry of orange juice to assess the effects of plastics polymers on aroma character. *J. Agric. Food Chem*, 40, 650-654
- McDANIEL, M.R., MIRANDA-LOPEZ, R., WATSON, B.T., MICHEALS, N.J. and LIBBEY, L.M. 1990. Pinot Noir aroma: a sensory/gas chromatographic approach. In: *Flavor and Off-flavors*, (G. Charalambous, ed.), pp. 23-36, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

- MEILGAARD, M.; CIVILLE, G.V. and CARR, B.T. 1988. *Sensory Evaluation Techniques*. (CRC Press, ed.), pp. 119-126, Florida, USA.
- MIRANDA-LOPEZ, R., LIBBEY, L.M., WATSON, B.T. and McDANIEL, M.R. 1992a. Identification of additional odor-active compounds in Pinot Noir wines. *Am. J. Enol. Vitic*, 43, 90-92.
- MIRANDA-LOPEZ, R.; LIBBEY, L.M.; WATSON, B.T. and McDANIEL, M.R. 1992b. Odor analysis of Pinot Noir wines from grapes of different maturities by a gas chromatography-olfactometry technique (Osme). *Journal of Food Science*, 57(4), 985-1019.
- MOSHONAS, M.G. & SHAW, P.E. 1986. Quantitative on of volatile flavor components in aqueous orange essence in fresh orange juice. *Food Techn. Nov*, pp. 100-102.
- MOSHONAS, M.G. and SHAW, P.E. 1990. Flavor and compositional comparision of orange essences and essence oils produced in the United States and in Brazil Ambersweet orange hybrid: compositional evidence for variety classification. *J. Agric. Food Chem.*, 38(3), 799- 801, 1990.
- MOSHONAS, M.G. and SHAW, P.E. 1994. Quantitative determination of 46 volatiles constituents in fresh, unpasteurized orange juices using dynamic headspace gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, 42, 1525- 1528.
- MOSKOWITZ, H.R. 1983. *Product, Testing and Sensory Evaluation of Foods*, (H.R. Moskowitz, ed.), pp. 229-230, Food and Nutrition Press, Inc. , Westport.
- NISPEROS-CARRIEDO, M. O. and SHAW, P.E. 1990a. Comparison of volatiles flavor components in fresh and processed orange juices. *J. Agric. Food Chem.*, 38(4), 1048-1052.
- NISPEROS-CARRIEDO, M. O. and SHAW, P.E. 1990b. Volatile flavor components of

- fresh and processed orange juices, *Food Technology*, 134-138.
- O'CONNELL, R.J. 1991. Specific anosmias: implications for the physiological mechanisms of quality discrimination. In: *Sensory Science: Theory and Applications in Foods*, (H.T. Lawless and B.P.Klein, eds.), pp. 125-150, Marcel Dekker, Inc., New York, EUA.
- O'CONNELL, R.J., STEVENS, D.A., AKERS, R.P., COPPOLA, D.M. and GRANT, A.J. 1989. Individual differences in the quantitative and qualitative responses of human subjects to various odors. *Chem. Senses*, 14, 293-302.
- PANGBORN, R.M. 1981. A critical review of threshold, intensity and descriptive analysis in flavor research. In: *Flavour '81*, (P. Schreier, ed.), pp. 3-32, New York, EUA.
- PIGGOTT, J.R. 1990. Relating sensory and chemical data to understand flavor. *Journal of Sensory Studies*, 4, 261-272.
- PINO, J. 1982. Correlations between sensory and gas-chromatographic measurements on orange volatiles. *Acta Alimentaria*, 11(1), 1-9
- PINO, J.; SÁNCHEZ, M.; SÁNCHEZ, R. and RONCAL, E. 1992. Chemical composition of orange oil concentrates. *Die Nahrung*, 36, 539-542.
- RANGANNA, S; GOVINDARAJAN, V.S. and RAMANA, K.V.R. 1981. Citrus fruits: varieties, chemistry, technology and quality evaluation. Part II. Chemistry, technology and quality evaluation. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 18(4): 313-386.
- REDD, J.B. and HENDRIX, C.M. 1993. Processing of natural citrus oils and flavor. In: *Fruit Juice Processing Technology*. (Nagy, S.; Chen, C.S.; Shaw, P.E., eds.) pp. 83-109, Agscience. Inc. Aubundale, Florida, USA.

- REDD, J.B.; HENDRIX, D.L. and HENDRIX, C.M., Jr. 1992. *Quality Control Manual for Citrus Processing Plants*, v. 2, Agscience, Inc. Aubundale, Florida, EUA
- SANCHES, N.B., LEDERER, C.L., NICKERSON, G.B., LIBBEY, L.M. and McDANIEL, M.R. 1992. Sensory and analytical evaluation of beers brewed with three varieties of hops and an unhopped beer. In: *Food Science and Human Nutrition*, (G. Charalambous, ed.), pp. 403-426, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- SAS® (1996) Statistical Analytical System, SAS® Institute Inc., SAS Campus Drive, Cary, North Carolina, USA. Version 6.12.
- SCHIEBERLE, P. and GROSCH, W. 1987. Evaluation of the flavour of wheat and rye bread by aroma extract dilution analysis. *Z. Lebensm. Unters. Forsch*, 185, 111-113.
- SCHIEBERLE, P. and GROSCH, W. 1988. Identification of potent flavor compounds formed in an aqueous lemon oil/citric acid emulsion. *J. Agric. Food. Chem.*, 36, 797-800.
- SCHNEIDER, R.A.; SCHMIDT, C.E. and COSTOLOE, J.P. 1966. Relation of odor flow rate and duration to stimulus intensities needed for perception. *J. Appl. Physiol.*, 21, pp. 10-14.
- SHAW, P.E. 1979. Review of quantitative analyses of citrus essential oils. *J. Agric. Food Chem.*, 27(2), 246- 257.
- SHAW, P.E. 1987. Organoleptic properties of aliphatic aldehydes. *Perfumer & Flavorist International*, 12, 31-43.
- SHAW, P.E. 1991. Essencial oils. In: *Volatile Compounds in Foods Beverages*. (H. Maarse, ed.), Marcell Dekker, Inc. New York, Chap. 9, 305-326.
- SHAW, P.E. and COLEMAN, R.L. 1974. Quantitative composition of cold-pressed orange

- oils. *J. Agric. Food Chem.*, 22(5), 785- 787.
- STEVENS, D. A. 1991. Individual differences in taste and smell. In: *Sensory Science Theory and Applications in Foods*, (H.T. Lawless, B.P. Klein, eds.), pp. 295-316, Marcel Dekker, Inc., New York, EUA.
- STEVENS, D.A and O'CONNELL, R.J. 1991. Individual differences in thresholds and quality reports of human subjects to various odors. *Chem. Senses*, 16, 57-67.
- STEVENS, J.C., CAIN, W.S. and BURKE, R.J. 1988. Variability of olfactory treshold. *Chem. Senses*, 13, 643-653.
- STONE, H. and SIDEL, J.L. 1993. In: *Sensory Evaluation Practices*, (H. Stone and J.L. Side, eds.), Academic Press, Inc., Boston, EUA.
- STONE, H.; SIDEL, S., OLIVIER, S.; WOOLSEY, A and SINGLETON, R.C. 1974. Sensory evaluation by quantitative description analysis. *Food Tech.*, 28(11), 24.
- SUGISAWA, H.;YAMAMOTO, M.; TAMURA, H. and TAKAGI, N. 1989. The comparision of volatile components in peel oil from four species of Navel orange. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 36(6), pp. 455-462.
- SWIFT, L.J. 1961. Determination os linalool and alfa-terpineol in Florida orange products. *J. Agric. Food Chem.*, 9(4), 298- 301.
- SWIGAR, A.A. and SILVERSTEIN, R.M. 1981. Monoterpenes: infrared, mass ¹H NMR, and ¹³C NMR spectra, and Kovats Indices. Milwaukee, Aldrich Chemical Company, 130 p.
- TUCKER, D. 1963. Physical variables in the olfactory stimulation process. *J. Gen. Physiology*, 46, 453-489.

- TUORILA, H. 1996. Hedonic responses to flavor and their implications for food acceptance. *Trends in Food Science & Technology*, 7, pp. 453-456.
- VORA, J.D.; MATTHEWS, R.F.; CRANDALL, P.G., COOK, R. 1983. Preparation and chemical composition of orange oil concentrates. *Journal of Food Science*, 48(4), 1197-1199.
- WILSON III, C.W. SHAW, P.E. 1984. Quantitation of individual and total aldehydes in citrus cold-pressed oils by fused silica capillary gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, 32, 399-401.
- WOLFORD, R.W.; ATTAWAY, J.A. and BARABAS, L.J. 1965. The systematic analysis of volatile flavor components in orange juice. *Florida State Horticultural Society*, pp. 268-274.
- WOLFORD, R.W. and ATTAWAY, J. A. 1967. Analysis of recovered natural orange flavor enhances materials using gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, 15, 369-377.

CAPÍTULO V
CONCLUSÕES GERAIS

CONCLUSÕES GERAIS

Vinte e sete diferentes formulações de suco de laranja aromatizadas com as frações destiladas de óleo essencial, quais sejam cabeça, coração e cauda, foram avaliadas por consumidores do produto. Os resultados obtidos através da Análise de Superfície de Resposta (RSM) e Mapa de Preferência Interno (MDPREF), mostraram que a fração cauda não influenciou significativamente ($p < 0,10$) sobre a aceitação do suco de laranja, enquanto a fração cabeça, nas concentrações utilizadas nesse estudo, promoveu um efeito significativamente negativo ($p < 0,10$) sobre a aceitação do suco. Os resultados ainda mostraram que a adição da fração coração em níveis que variaram entre 0,9 e 1,9 mL de fração/Kg de suco concentrado contribuiu positivamente ($p < 0,10$) para a aceitação do produto, elevando os valores de aceitação próximo a 6, correspondendo ao termo “gostei ligeiramente” na escala.

Através da técnica MDPREF, pode-se visualizar claramente que 62% dos consumidores envolvidos nesse experimento, preferiram amostras com menores níveis da fração cabeça. O efeito positivo da fração coração foi verificado através da RSM, mas não pode ser visualizado através da técnica MDPREF, uma vez que amostras com altos níveis dessa fração estão distribuídos igualmente entre todos os provadores.

Os resultados obtidos nos sugerem que, longe de serem excludentes, as técnicas RSM e MDPREF são complementares, devendo ser aplicadas conjuntamente sobre dados de aceitação pois cada uma das técnicas mencionadas geram análises diferentes e complementares.

O impacto das frações destiladas do óleo essencial sobre o perfil sensorial do suco de laranja também foi investigado. Os resultados obtidos através de metodologia fundamentada em princípios da Análise Descritiva Quantitativa (ADQ[®]) e da Análise de Componentes Principais (ACP), mostraram que a aromatização do suco de laranja concentrado com frações destiladas do óleo essencial (cabeça, coração e cauda), em diferentes níveis de adição, confere ao suco diferentes perfis de aroma e sabor.

A fração cabeça, nas concentrações de 0,4 e 0,6 mL de fração/kg de suco concentrado, não se mostrou eficiente para mascarar o aroma e sabor de laranja passada e cozido do suco. A fração coração demonstrou ser importante para a restituição do aroma de laranja fresca ao suco. No entanto, essa mesma fração em níveis mais elevados, conferiu ao suco sabor e aroma de casca de laranja e amargo. A fração cauda, mostrou uma tendência de aumentar o aroma de laranja fresca e sabor de laranja natural, apesar da sua potência de aromatização ter sido inferior à fração coração.

Ao avaliar a fração coração através da técnica Osme (CGO), uma equipe sensorial treinada, reportou 42 regiões diferentes do cromatograma identificando compostos de significância odorífera. Consensualmente os descritores de aroma mais comuns reportados pela equipe para descrever as regiões odoríferas do efluente cromatográfico foram: laranja, limão, erva-doce, cidreira, menta/hortelã. No entanto, termos menos comuns a suco de laranja como floral, químico/naftalina, gorduroso/graxa, plástico/borracha e desinfetante/eucalipto também foram reportados. Os provadores envolvidos nessa análise mostraram-se bastante reprodutíveis e consensuais em suas análises olfativas com relação ao tempo de retenção dos voláteis odoríferos.

Os resultados desse estudo indicaram que a região da fração coração mais rica em compostos voláteis de maior importância para o aroma e sabor do suco se encontra após a saída do limoneno. Compostos voláteis de significância odorífera identificados através de CG-MS e índice de Kovats foram: α -pineno, sabineno, β -mirceno, limoneno, linalol, 1-octanol, decanal, citronelal, perilaldeído, carvona, trans-carveol, cis-carveol, óxido de limoneno e dióxido de limoneno. Dentre esses compostos, o limoneno, composto presente em maior concentração no óleo essencial, mostrou-se com moderada importância odorífera para a fração coração.

As conclusões acima indicam que a fração coração do óleo essencial constitui num importante flavorizante para o suco de laranja, uma vez que restaura atributos de aroma e sabor característicos da fruta fresca ao produto concentrado. Além disso, os resultados ainda sugerem que uma nova fração do óleo essencial, pode ser obtida otimizando-se o processo de destilação fracionada, de forma a se coletar compostos com pesos moleculares

superiores ao do limoneno. Essa nova fração, além de apresentar maior potência odorífera para a aromatização do suco, deve também inferir ao suco um aumento de sua qualidade sensorial.

Tendo em vista a falta de um número significativo de estudos envolvendo consumidores de suco de laranja e verificando a validade da técnica Osme (CGO) aliada à técnicas descritivas para estimar a importância odorífera e o perfil sensorial de compostos voláteis presentes na fração coração do óleo essencial, acreditamos ser recomendáveis pesquisas adicionais envolvendo outras frações aromáticas de laranja, como essência aquosa e essência oleosa. A determinação da potência odorífera de cada uma das frações, associadas à do óleo essencial, constituirá numa importante ferramenta para a indústria cítrica brasileira, no que diz respeito à melhoria da qualidade do suco de laranja concentrado congelado.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE