



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
MESTRADO ACADÊMICO EM RECURSOS NATURAIS**



**ANA CAROLINA DE OLIVEIRA NOBRE**

**ANÁLISE DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DA FIBRA DO CAJU E DE SEUS  
COPRODUTOS**

**FORTALEZA – CEARÁ  
2015**

ANA CAROLINA DE OLIVEIRA NOBRE

ANÁLISE DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DA FIBRA DO CAJU E DE SEUS  
COPRODUTOS

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Recursos Naturais do Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais.

Área de concentração: Aproveitamento de Recursos Naturais.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Deborah dos Santos Garruti.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Estadual do Ceará

Sistema de Bibliotecas

Nobre, Ana Carolina de Oliveira .

Análise dos compostos voláteis da fibra do caju e de seus coprodutos [recurso eletrônico] / Ana Carolina de Oliveira Nobre. - 2015.

1 CD-ROM: il.; 4 ¼ pol.

CD-ROM contendo o arquivo no formato PDF do trabalho acadêmico com 83 folhas, acondicionado em caixa de DVD Slim (19 x 14 cm x 7 mm).

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia, Mestrado Acadêmico em Recursos Naturais, Fortaleza, 2015.

Área de concentração: Aproveitamento de Recursos Naturais.

Orientação: Prof.<sup>a</sup> Dra. Deborah dos Santos Garruti.

1. Processamento do caju. 2. Perfil volátil. 3. Aroma. I. Título.



## ATA - DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata de Defesa de Dissertação da aluna ANA CAROLINA DE OLIVEIRA NOBRE. Aos quatro dias do mês de fevereiro do ano de dois mil e quinze, às 09:00 horas, reuniu-se a Banca de Defesa de Dissertação composta pelas Doutoradas Deborah dos Santos Garruti, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Presidente, Janice Ribeiro Lima, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária e Professora Doutora Selene Maia de Moraes, Universidade Estadual do Ceará, perante a qual ANA CAROLINA DE OLIVEIRA NOBRE, aluna regularmente matriculada no Curso de Mestrado Acadêmico em Recursos Naturais, defendeu, para preenchimento do requisito de Mestre, sua Dissertação intitulada "Análises dos compostos voláteis da fibra de caju e de seus coprodutos.". A defesa da referida Dissertação ocorreu, das 09:00 horas às 11:00 horas, tendo a mestranda sido submetido à sabatina, dispondo cada Membro da Banca do tempo para tal. Finalmente, a Banca reuniu-se em separado e concluiu por considerar a mestranda aprovada por sua Dissertação e sua defesa terem, por unanimidade, recebido o conceito 9,0.

Eu, Deborah dos Santos Garruti, que presidi a Banca de Dissertação, assino a presente Ata, juntamente com os demais membros e dou fé. Em Fortaleza, 04 de Fevereiro 2015.

*Deborah dos Santos Garruti*

Profª. Drª. Deborah dos Santos Garruti – EMBRAPA

(Orientadora)

*Janice Ribeiro Lima*

Profª. Drª. Janice Ribeiro Lima – EMBRAPA

(Examinadora)

*Selene Maia de Moraes*

Profª. Drª. Selene Maia de Moraes – UECE

(Examinadora)

*Dou fe'a esse  
documentos  
04.02.15  
Deborah dos Santos Garruti*

A Deus, por ser a luz de minhas conquistas.  
Aos meus pais, Zélia Maria e Nirvando, pelo apoio e incentivo em todas as fases de minha vida. A minha avó, Zélia de Jesus (em memória) pelos ensinamentos de infância.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por me guiar e fortalecer em todos os caminhos da vida, sempre me orientando, protegendo e incentivando a seguir. A Ele meus eternos agradecimentos!

A Nossa Senhora de Fátima, a quem sou devota, por me envolver com seu manto protetor em todos os momentos.

A CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

A Universidade Estadual do Ceará, pela oportunidade de realizar graduação e mestrado.

A Embrapa Agroindústria Tropical, pela oportunidade de realizar todos os experimentos da minha dissertação e por fornecer a matéria-prima para o processamento.

A minha querida orientadora Deborah dos Santos Garruti por seu apoio, carinho e dedicação a este trabalho e por ser essa pessoa admirável, exemplo de profissionalismo, humanismo e amparo. Muito obrigada!

Ao Dr. Fernando Antonio Pinto de Abreu, pelos ensinamentos prestados para o processo do caju.

Aos membros da banca examinadora – os pesquisadores Dra. Janice Ribeiro Lima, Dr. Men de Sá Filho e Dr. Kirley Marques Canuto pelas valiosas colaborações e sugestões.

À Dra. Janice Ribeiro Lima, por me propiciar o início na vida científica, pela sua orientação na graduação e pelos ensinamentos prestados para os processos do caju.

Aos meus pais – Zélia Maria e Francisco Nirvando – por seus constantes incentivos, apoios, orações em momentos bons e ruins de minha vida. Vocês representam a realização deste sonho! Amo vocês!

Aos meus irmãos, Alexandre, Alana e Andréa, por sempre vibrarem com meu sucesso, ajudando quando preciso.

Ao meu noivo, Antonio Marcelo, por sua ajuda e compreensão e por ter me dado forças, erguendo-me nas derrotas, bem como por incentivar as vitórias. Amo você!

A minha amiga Nágila Freitas, por se mostrar disposta a me ajudar em todos os momentos e por sua amizade sincera. Obrigada!

A turma de mestrado que sempre se fez presente como irmãos, auxiliando mutuamente: Alexandre Barros, Allyson Queiroz, Ana Clarice Azevedo, Ana Lúcia Feitosa, Carlos Souza, Claita Carneiro, Lidiane de Aguiar, Nigéria Gonçalves, Pablito Augusto e Soraya Marques.

À Claita Carneiro, por sua amizade e apoio quando mais precisei, sempre prestativa no papel de representante da turma. Muito obrigada!

Aos colegas de mestrado Alexandre, Allyson e Pablito, pelo auxílio nas disciplinas cursadas e pela amizade conquistada.

Ao querido Coordenador, Prof. Dr. Carlucio Roberto Alves, pela sua dedicação aos alunos do Mestrado Acadêmico em Recursos Naturais, propiciando melhorias ao curso.

Aos amigos do Laboratório de Análise Sensorial da Embrapa: Ana Paula, Áfia, Darline, Flávia e Renier pelo apoio mútuo e momentos de alegria e descontração.

Ao analista Hilton César Magalhães, por seu auxílio nas análises cromatográficas e orientação prestada.

À supervisora do Laboratório de Análise Sensorial da Embrapa, Ídila Araújo, por seu auxílio na análise sensorial e bom humor contagiante.

À supervisora do Laboratório Processos Agroindustriais da Embrapa, Adna Lucianne Girão Modesto, por seu auxílio nos processamentos do caju e na colheita do fruto.

A todos que tive a oportunidade de conviver durante esse período e que contribuíram para minha formação.

“O Senhor é meu pastor, nada me faltará  
Deitar-me faz em verdes pastos, guia-me  
mansamente a águas tranquilas  
Refrigera a minha alma, guia-me pelas veredas  
da justiça, por amor do seu nome  
Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da  
morte, não temeria mal algum, porque Tu estás  
comigo, a tua vara e o teu cajado me consolam  
Preparas uma mesa perante a mim na presença  
dos meus inimigos, unges a minha cabeça com  
óleo, o meu cálice transborda  
Certamente que a bondade e a misericórdia me  
seguirão todos os dias da minha vida, e  
habitarei na casa do Senhor por longos dias.”

(Salmo 23)

## RESUMO

Este estudo teve como objetivo determinar o perfil volátil de coprodutos do processamento do suco de caju, utilizados como matérias-primas, para verificar quais compostos podem ser responsáveis pelo indesejado aroma residual em produtos como barras de cereais, hambúrgueres vegetais e corantes alimentícios. A partir da prensagem inicial do pedúnculo, foram obtidos o suco e a fibra de caju. O primeiro processo, realizado a fim de subsidiar a desodorização do bagaço de caju, decorreu com cinco lavagens sucessivas da fibra. No segundo processo, para obter o extrato bruto concentrado, a fibra foi lavada duas vezes e prensada em quatro etapas seguidas (sem lavagens). Os compostos voláteis foram analisados por microextração em fase sólida (HS-SPME) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), utilizando a coluna DB-5. A análise sensorial também foi realizada a fim de comparar a intensidade do aroma do caju das fibras e dos extratos brutos com o suco. Uma fração de voláteis de 14 (primeiro processo) e 18 (segundo processo) odoríferos foi selecionada para aplicação na Análise de Componentes Principais (ACP). Observou-se que os dois processos originaram coprodutos com rica fração de compostos voláteis. No primeiro processo, foram detectados 80 compostos em todas as amostras. Dentre esses, os odoríferos octanoato de etila,  $\gamma$ -dodecalatona, (*E*) 2-decenal, copaeno e cariofileno foram responsáveis pelo aroma de caju perceptível após cinco lavagens da fibra. Devido à similaridade do perfil de voláteis e da intensidade de aroma entre os grupos de amostras, o primeiro processo deve ser finalizado na segunda lavagem, a fim de economizar água, energia, tempo e custos operacionais. Ao todo, o segundo processo propiciou a detecção de 88 picos, dos quais os odoríferos copaeno,  $\alpha$ -cubebeno, (*E*) 2-decenal e  $\gamma$ -dodecalactona permaneceram até as últimas prensagens. Entre os extratos brutos, os ésteres foram majoritários, mas reduziram com o decorrer do processamento. Os terpenos aumentaram na concentração do extrato, sendo responsáveis pelo aroma do caju nas amostras finais. Este trabalho contribuiu para o conhecimento de quais voláteis desempenham papel significativo no aroma e sabor de caju, auxiliando futuros projetos científicos.

**Palavras-chave:** Processamento do caju. Perfil volátil. Aroma.

## ABSTRACT

This study aimed to determine the volatile profile of co-products from the processing of cashew apple juice, used as raw materials, to see which compounds may be responsible for unwanted residual aroma in products such as cereal bars, vegetable burgers and food colors. From the initial pressing of stems were obtained juice and cashew fiber. The first process, undertaken in order to subsidize the deodorization of cashew bagasse was held with five successive washes the fiber. In the second case, to obtain the concentrated crude extract, the fiber was pressed and washed twice in four successive steps (without washing). The volatile compounds were analyzed by solid phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) using a DB-5 column. Sensory analysis was also performed to compare the intensity of cashew aroma of fibers and crude extracts with the juice. A volatile fraction of 14 (first process) and 18 (second process) odor was selected for implementation in the Principal Component Analysis (PCA). It was observed that both processes yielded byproducts fraction rich in volatile compounds. In the first process, compounds were detected in all 80 samples. Among these, the odorous octanoate,  $\gamma$ -dodecalactone, (E) 2-decenal, copaene and caryophyllene were responsible for the noticeable cashew aroma after five washes the fiber. Due to the similarity of the volatile profile and flavor intensity between the sample groups, the first process should be finalized in the second washing in order to save water, energy, time and operating costs. In all, the second process allowed the detection of 88 peaks, of which the odorous copaene,  $\alpha$ -cubebeno, (E) 2-decenal and  $\gamma$ -dodecalactone remained until the last pressings. Among the crude extracts, esters were majority, but decreased with the course of processing. Terpenes increased the concentration of the extract, being responsible for the cashew flavor in the final samples. This work contributed to the knowledge of which play a significant role in the volatile aroma and cashew flavor, helping future scientific projects.

**Keywords:** Cashew processing. Volatile profile. Aroma.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Alternativas tecnológicas para o processamento do pedúnculo de caju.....	20
Figura 2 – Representação esquemática das áreas responsáveis pela percepção do aroma	24
Figura 3 – Dispositivo da fibra de microextração em fase sólida (SPME).....	28
Figura 4 – Mecanismo de exposição da fibra de SPME no <i>headspace</i> .....	29
Figura 5 – Esquema geral de cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas	30
Figura 6 – Espectro de massas do octanoato de etila.....	31
Figura 7 – Etapas do 1º Processo: obtenção da fibra de caju lavada.....	36
Figura 8 – Ilustração das etapas do 1º Processo.....	36
Figura 9 – Etapas do 2º Processo: obtenção do extrato bruto de caju.....	37
Figura 10– Ilustração das etapas do 2º Processo.....	38
Figura 11– Isolamento de compostos voláteis por SPME.....	39
Figura 12– Dessorção térmica dos voláteis diretamente no injetor cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas a partir da fibra de SPME.....	40
Figura 13– Fichas para análise sensorial de intensidade de aroma.....	42
Figura 14– Julgadores na análise sensorial de intensidade de aroma.....	42
Figura 15– Área relativa dos compostos voláteis no suco de caju, por classes químicas...	45
Figura 16– Contagem de área do cromatograma, por classes químicas, das fibras reincidentes das lavagens do caju.....	45
Figura 17– Análise de Componentes Principais (ACP) dos compostos voláteis odoríferos do <i>headspace</i> do suco de caju e dos coprodutos.....	50
Figura 18– Área relativa dos compostos voláteis no suco de caju, por classes químicas...	54
Figura 19– Contagem de área do cromatograma, por classes químicas, dos coprodutos das prensagens do 2º Processo.....	54
Figura 20– Análise de Componentes Principais (ACP) dos compostos voláteis odoríferos do <i>headspace</i> no suco de caju e extratos brutos.....	60

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Compostos voláteis detectados no suco de caju e coprodutos (1° Processo)...	46
Tabela 2 – Média do painel sensorial de aroma de caju nas fibras lavadas.....	51
Tabela 3 – Compostos voláteis detectados no suco de caju e coprodutos (2° Processo)...	55
Tabela 4 – Média do painel sensorial de aroma de caju nos extratos brutos.....	60

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACC	Amêndoa de Castanha de Caju
ACP	Análise de Componentes Principais
°C	Grau célsius
C <sub>8</sub>	Alcano (Carbono 8)
C <sub>24</sub>	Alcano (Carbono 24)
CG	Cromatografia Gasosa
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
CG-O	Cromatografia Gasosa acoplada à Olfatometria
Cm	Centímetros
DB-5	5% fenil, 95% dimetil polisiloxano
DB-WAX	Carbowax 20M (Polietileno Glicol – PEG)
DES	Destilação-Extração Simultânea
eV	Eletrovolts
G	Gramas
GCHR	Cromatografia Gasosa de Alta Resolução
HS-SPME	Microextração em Fase Sólida do <i>headspace</i>
Kg	Quilogramas
Mg	Miligramas
mL	Milímetros
NIST	National Institute of Standards and Technology
pH	Potencial Hidrogeniônico
SPME	Microextração em Fase Sólida
T	Tonelada
trad.	Tradutor
µm	Micrometros

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	Alfa
$\beta$	Beta
$\Delta$	Delta
$\gamma$	Gama
%	Porcentagem

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>19</b>
2.1	GERAL.....	19
2.2	ESPECÍFICOS.....	19
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>20</b>
3.1	CAJU.....	20
<b>3.1.1</b>	<b>Aspectos Gerais.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Processamento do pedúnculo de caju.....</b>	<b>21</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Agronegócio do caju.....</b>	<b>23</b>
3.2	COMPOSTOS VOLÁTEIS.....	24
<b>3.2.1</b>	<b>Aroma e sabor.....</b>	<b>24</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Compostos voláteis em alimentos.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Métodos de isolamento de compostos voláteis.....</b>	<b>27</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Separação e identificação dos compostos voláteis por cromatografia gasosa e espectrometria de massas.....</b>	<b>30</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Compostos voláteis do caju.....</b>	<b>33</b>
<b>4.</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>36</b>
4.1	MATÉRIA-PRIMA.....	36
4.2	PROCESSAMENTOS DO PEDÚNCULO DE CAJU.....	36
<b>4.2.1</b>	<b>Primeiro Processo: Obtenção dos coprodutos fibrosos de caju lavados.....</b>	<b>36</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Segundo Processo: Obtenção dos extratos brutos de caju.....</b>	<b>38</b>
4.3	EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS.....	39
<b>4.3.1</b>	<b>Extração dos voláteis do suco e dos extratos brutos de caju.....</b>	<b>39</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Extração dos constituintes voláteis das fibras de caju.....</b>	<b>40</b>
4.4	SEPARAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS.....	40
4.5	IDENTIFICAÇÃO DO PERFIL DE VOLÁTEIS.....	41
4.6	ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	41
4.7	ANÁLISE SENSORIAL DE INTENSIDADE DE AROMA.....	42
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>44</b>
5.1	PRIMEIRO PROCESSO.....	44
<b>5.1.1</b>	<b>Composição volátil do suco e das fibras do caju.....</b>	<b>44</b>

<b>5.1.2</b>	<b>Análise de Componentes Principais (ACP).....</b>	<b>50</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Análise Sensorial de intensidade de aroma.....</b>	<b>52</b>
<b>5.2</b>	<b>SEGUNDO PROCESSO.....</b>	<b>53</b>
<b>5.2.1</b>	<b>Composição volátil do suco e dos extratos brutos do caju.....</b>	<b>53</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Análise de Componentes Principais (ACP).....</b>	<b>59</b>
<b>5.2.3</b>	<b>Análise Sensorial de intensidade de aroma.....</b>	<b>61</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>62</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>63</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>70</b>
	<b>ANEXO A – Comprovante de aceite do artigo científico (Revista Molecules).....</b>	<b>71</b>
	<b>ANEXO B – Artigo aceito acerca do assunto abordado (Revista Molecules).....</b>	<b>72</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O processamento de frutas é um ramo da economia que movimentava o agronegócio brasileiro. A fruticultura vem representando esse setor agropecuário de forma intensa, por meio de um processo de profissionalização, exploração de áreas mais extensas, utilização de irrigação e pelo incremento de novas tecnologias, visando a elevadas e qualitativas produções de frutos. Paralelamente, muitas empresas vêm investindo no processamento de frutos tropicais, visando o aproveitamento completo do produto.

Dentre as frutas tropicais, o caju possui especial destaque, devido ao seu aroma e sabor exóticos (SAMPAIO et al., 2013). A utilização industrial do pedúnculo de caju é direcionada principalmente ao mercado interno com a produção de sucos e doces, gerando resíduos conhecidos popularmente como bagaço de caju, que, em geral são reaproveitados para enriquecimento da ração animal ou descartados por falta de incentivo de seu uso na alimentação humana (PINHO et al., 2011).

A elaboração e consumo de produtos obtidos a partir do resíduo do pedúnculo de caju proporcionam alternativas de aproveitamento, além da possibilidade de diversificação da dieta da população (LIMA, 2008). A utilização do bagaço de caju, como fonte de fibras e vitamina C, na formulação de produtos tradicionais, já consagrados no mercado, apresenta-se como opção no combate ao desperdício dessa importante matéria-prima (BARROS et al., 2012).

O bagaço de caju pode ser utilizado na elaboração de diversificados produtos, como hambúrgueres, bolos, doces, barras de cereais, dentre outros. O estudo do perfil de voláteis pode subsidiar o desenvolvimento de produtos da fibra de caju com diferentes intensidades de sabor e aroma, dependendo de sua aplicação na indústria alimentícia.

Além deste coproduto, o processamento do pedúnculo propicia a obtenção de outra matéria-prima. Com a microfiltração da água de lavagem dessa fibra obtém-se um extrato bruto, fonte de pigmento amarelo, também caracterizado por retenção de voláteis dessa fruta tropical. A elevada concentração de constituintes voláteis ainda residentes nestes materiais remete ao desequilíbrio sensorial nos alimentos, prejudicando sua possível inserção no mercado.

A exploração de fontes de corantes naturais, como carotenoides em caju, assume importância na indústria de alimentos porque a cor desperta o interesse do consumidor, desempenhando papel mercadológico (BARBOSA, 2010). A utilização de carotenoides do caju como pigmento alimentício remete também aos benefícios nutricionais destes compostos.

Pesquisas envolvendo compostos antioxidantes oriundos de fontes naturais têm sido desenvolvidas em diferentes centros devido à sua importância na prevenção do desencadeamento das reações oxidativas, tanto nos alimentos como no organismo animal (BROIZONI et al., 2007).

O estudo dos constituintes voláteis dos coprodutos resultantes dos processamentos do pedúnculo é indispensável para a obtenção de matérias-primas livres desses compostos, em diferentes graus, a fim de inseri-las no desenvolvimento de novos alimentos – que requerem intensidades diferentes do aroma e sabor de caju.

Assim, este trabalho teve como objetivo determinar o perfil volátil de fibras e extratos brutos do caju para verificar quais compostos ainda estão presentes após lavagens e prensagens sucessivas do bagaço em dois processos utilizados a fim de obter coprodutos com sabor e aroma reduzidos do fruto, com o objetivo de tornar as matérias-primas mais viáveis na formulação de produtos alimentícios.

Com isso, a pesquisa propicia inovação na indústria de alimentos, através de novos produtos e melhoria dos existentes. Paralelamente, o estudo tecnológico propõe economia de água e energia durante o processamento do pedúnculo, pois é necessária menor quantidade de prensagens e lavagens nos processos do que as comumente utilizadas. O trabalho contribui ainda para ampliar a área de ciência de alimentos, já que o estudo de voláteis da fibra e do extrato bruto é original na academia científica.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

- a) Determinar o perfil volátil de dois coprodutos do processamento do suco de caju utilizados como matérias-primas, a fibra e o extrato bruto, para identificar os compostos que podem ser responsáveis por seu aroma indesejado.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- a) Analisar a composição de voláteis do suco de caju;
- b) Analisar o perfil volátil das fibras do caju de cinco sucessivas lavagens na prensa *expeller*;
- c) Avaliar as substâncias voláteis dos extratos brutos de seis prensagens contínuas do seu processo de obtenção;
- d) Relacionar os constituintes voláteis e a intensidade de aroma do suco com as fibras e com os extratos brutos, verificando o conjunto de moléculas odoríferas, segundo a literatura, comuns aos produtos analisados.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 CAJU

##### 3.1.1 Aspectos Gerais

O cajueiro (*Anacardium occidentale*, L.), planta xerófila e rústica, é típica do clima tropical. Adaptada às condições adversas, sempre foi cultivado de forma natural. Portanto, é uma planta com enorme potencial de desenvolvimento em sistemas agroecológicos com base na sustentabilidade ambiental (ANDRADE, 2013). O nome do caju é de origem tupi, “acá-ju”, que significa fruto amarelo (LIMA, 1988).

Pertence à família *Anacardiaceae* e na natureza é encontrado em dois tipos: o comum (ou gigante) e o anão. O tipo comum pode atingir entre 5 e 12 metros de altura, mas em condições muito propícias pode chegar a 20 metros. O cajueiro anão é de porte baixo, altura inferior a 4m, diâmetro do caule e envergadura inferiores ao do tipo comum, inicia o florescimento entre 6 e 18 meses enquanto que o comum tem sua primeira floração entre o terceiro e quinto ano (CHITARRA, CHITARRA, 2006).

O cajueiro se desenvolve em qualquer tipo de solo, porém, os solos profundos, arenosos, bem-drenados, com baixo teor de alumínio trocável e pH variando entre 4,5 e 6,5 são os mais indicados (RIBEIRO et al., 2009). A condição ideal de chuvas para o cajueiro é que ocorra mais de 800 mm por ano, sendo a produção afetada mais fortemente quando chove menos de 500 mm no ano. Quanto à temperatura do ar, até 40°C é considerada regular para o cajueiro que não suporta frio abaixo de 15°C (COSTA, 2011).

O verdadeiro fruto do cajueiro é a castanha de onde é extraída a amêndoa com 2,5 a 3,0 cm de comprimento, 2,5cm de largura e coloração marron-acizentado. Após o desenvolvimento da amêndoa o pedúnculo alongado intumescce para formar um pseudofruto chamado “maçã de caju”, de formato piriforme e rombóide com 5-10 cm de comprimento, 4-8 cm de largura, possui uma casca fina e cerosa de cor vermelho, amarelo ou vermelho e amarelo. A polpa é amarelo pálido, macia, fibrosa, suculenta, adstringente e ácida e subácida, apresenta aroma característico (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

Diversas partes do cajueiro são utilizadas. A raiz pode ser usada como purgante, ou mesmo como suporte para facilitar o transporte de mercadorias pelos trabalhadores. Quando cozidas, as cascas do tronco liberam uma substância tintorial avermelhado-escura, que foi muito utilizada pelos pescadores para tingir roupas, redes e linhas de pesca, com isto adquirem maior durabilidade (LIMA, 1988). O fruto e o pedúnculo podem ser consumidos em diferentes formas e originar produtos variados.

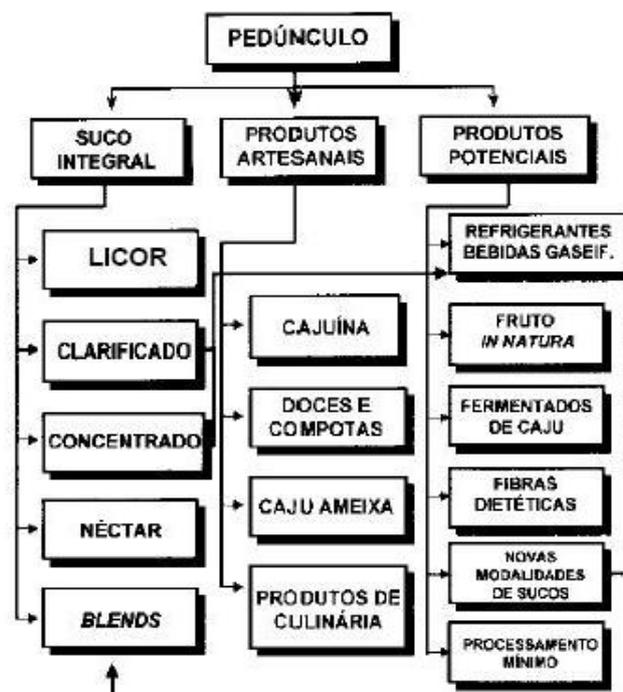
### 3.1.2 Processamento do pedúnculo de caju

O pedúnculo floral hipertrofiado, pedicelo, hipocarpo ou pseudofruto do cajueiro é a parte polposa, correspondente a cerca de dez vezes o peso da castanha. Apresenta alto valor nutritivo, é um dos frutos mais ricos em vitamina C com cerca 156 – 387 mg/100 g. A quantidade de açúcar não redutor é muito pequena enquanto que o redutor é encontrado em maiores quantidades. É rico em minerais como cálcio, ferro e fósforo, além de compostos fenólicos principalmente taninos, carotenoides e antocianinas, pigmentos naturais responsáveis por coloração característica, amarelo ou vermelho presentes principalmente na película (OLSON, 2003; AGUIAR et al., 2000).

A partir do processamento do pedúnculo, que corresponde à cerca de 90% do peso do caju, são obtidos diversos produtos, como: polpa congelada, suco clarificado, vinho, sucos concentrados e prontos para beber, refrigerantes, doces, conservas, dentre outros (Figura 1).

A elaboração de produtos tradicionais derivados do pedúnculo de caju ainda é uma área pouco explorada. Para utilizar o potencial do fruto ao máximo, é necessário oferecer alternativas de consumo (BARROSO; MOURA, 2014).

Figura 1 – Alternativas tecnológicas para o processamento do pedúnculo de caju.



Fonte: SILVA NETO, 2000.

Como fruto de mesa, o consumo do pseudofruto é crescente a cada safra, sendo bastante significativo à região Nordeste. Apesar do aumento do consumo in natura, e de o caju ser uma importante fonte de nutrientes do Nordeste no Brasil, o mesmo representa grande quantidade de matéria-prima perdida anualmente. Estima-se que 80% do pedúnculo é desperdiçado, valores que chegam a quase 1,5 milhões de toneladas (PINHO, 2009).

Dentre os fatores que influenciam o elevado desperdício estão o curto período de pós-colheita associado à pequena capacidade de aproveitamento pela indústria, curto período de safra e a inexistência de métodos econômicos de preservação da matéria-prima (PAIVA et al., 2000). O contato direto com a palma da mão no momento da colheita também deve ser evitado por elevar a temperatura da polpa, acelerando a deterioração (ANDRADE, 2013).

O processamento do suco integral é o mais representativo e gera como resíduo a fibra ou bagaço do pedúnculo, além do extrato bruto a ser utilizado como corante (AGUIAR et al., 2000). Os resíduos industriais são muitas vezes utilizados como ração animal ou na forma de fertilizantes. O custo da secagem, armazenagem e transporte de coprodutos são fatores que economicamente limitam o seu aproveitamento (KOBORI, 2005).

Estudos direcionam a utilização do resíduo (fibra de caju) no desenvolvimento de novos produtos a serem inseridos na indústria de alimentos. Lima (2008) avaliou a composição e aceitação sensorial de hambúrgueres elaborados a base de caju, reportando que o alimento apresentou, em média, menor pH e menores teores de proteína e gordura do que os comerciais (a base de proteína animal e vegetal encontrados no mercado) sendo a aceitação sensorial 6,0 na escala de 9,0.

Ao realizar testes sensoriais com o bagaço de caju, Matias et al. (2005) concluíram que o subproduto possui as seguintes características: cor amarelo escuro, aspecto fibroso e aroma típico de caju. O aroma intenso de caju do pedúnculo é decorrente da presença de taninos, que pode ser um fator limitante na aceitação do fruto, este constituinte, entre outros, contribui para atividade antioxidante, capaz de prevenir doenças cardiovasculares e câncer, abrindo perspectivas para um melhor aproveitamento dos resíduos resultantes do processamento do pedúnculo (BROIZINI et al., 2007).

O consumo de carotenoides no mercado é crescente, singularmente através de pigmentos naturais. Por ser considerado uma importante fonte de polifenóis e carotenoides, o extrato bruto resultante do processamento de caju possui alto valor agregado, especialmente por estes constituintes apresentarem propriedades funcionais, além do poder corante dos carotenoides.

Dentre os carotenoides mais proeminentes, está o  $\beta$ -caroteno, empregado por muitos anos como corante de alimentos. O mercado de  $\beta$ -caroteno foi calculado em mais de \$ 242 milhões em 2004, um aumento de \$ 30 milhões comparado a 1999 (GUZMAN, 2005). Uma rota viável de obtenção é o resíduo da indústria de suco de caju.

Azeredo e colaboradores (2006) estudaram a extração de compostos carotenoides a partir do bagaço do pedúnculo do caju, na indústria de sucos, por adição de pectinases ao bagaço. Concluíram que o extrato do resíduo era uma boa fonte de carotenoides. Já Barreto e colaboradores (2007), ao avaliar a presença de compostos bioativos no mesmo extrato retentado, concentrado e bruto, observou que o nível de fenóis totais, carotenoides totais e atividade antioxidante livre foram significativamente maiores que no suco de caju.

### **3.1.3 Agronegócio do caju**

O sucesso do agronegócio brasileiro é considerado vital para o desenvolvimento sustentável do país e, dentre os setores econômicos, o processamento de frutas é um dos mais importantes. O Brasil é considerado um dos maiores produtores mundiais de frutas especialmente as frutas tropicais, as quais vêm recebendo forte impulso com a instalação dos pólos de agricultura irrigada no nordeste brasileiro (CARIOCA et al., 2006). Dentre as frutas tropicais, o caju apresenta grande potencial a ser explorado pela indústria brasileira de sucos, pois, devido ao seu aroma e sabor exóticos, possui alta receptividade no mercado nacional e internacional (SAMPAIO, 2007).

A planta é de grande importância socioeconômica para o país, uma vez que a exploração de aproximadamente 758.085 hectares de cajueiros mobiliza no campo 300 mil pessoas e proporcionam uma produção relevante de castanha e pedúnculo. Em 2009 esta produção foi de 220.505 t de castanha e 1.592.530 t de pedúnculo (IBGE, 2011). Em 2008 apresentou um volume de exportação de 4.019 kg de castanha de caju, fresca ou seca, sem casca. A região Nordeste do Brasil responde por mais de 95% da produção nacional, sendo os estados do Ceará, Piauí, Rio Grande do Norte e Bahia os principais produtores (IBRAF, 2011).

A cajucultura cumpre importante função na economia rural nordestina: a de complementar a renda do agricultor com um fluxo monetário na fase do ano na qual praticamente não existe outra produção. O caju produz na seca, de agosto a dezembro, época

normalmente de entressafra, criando um pilar na economia rural onde antes cumpria o algodão (BANCO DO NORDESTE, 2009).

Outro fato que confere à cadeia do caju importância social é sua capacidade de geração de empregos na entressafra das demais explorações agropecuárias. A cadeia do caju emprega aproximadamente 200 mil trabalhadores, dos quais 180 mil no campo e o restante na indústria (FRANÇA et al., 2008). Conclui-se, então, que a importância econômica e social da produção do caju é irrefutável.

Dentre os eixos de beneficiamento da cadeia produtiva deste fruto destacam-se, primeiramente, as indústrias de beneficiamento da castanha, que conferem ao mercado interno brasileiro e para o estado do Ceará respectivamente R\$ 72 milhões e R\$ 150 milhões, com o comércio da amêndoa de castanha de caju (ACC).

A indústria de suco de caju e os produtos derivados do pedúnculo, como doces, geleias, rapadura, caju-ameixa, ração, entre outros, também lideram o patamar de comercialização do fruto. No entanto, a ausência de variabilidade no desenvolvimento de novos produtos e processos aliado à baixa competitividade das empresas limitam o empreendedorismo neste ramo.

Atualmente, ações estão sendo implementadas visando o desenvolvimento de tecnologias e processos que possibilitem o aproveitamento integral do caju. Neste aspecto, sobressaem-se as ações voltadas para o desenvolvimento de produtos diferenciados com boa agregação de valor, tornando o processamento do pedúnculo de caju uma oportunidade de aumento de renda e redução nos custos de produção dos pequenos produtores (OLIVEIRA e IPIRANGA, 2009).

## 3.2 COMPOSTOS VOLÁTEIS

### 3.2.1 Aroma e sabor

O homem apresenta uma característica peculiar de sensações sensoriais acerca do que irá consumir. A associação da aparência e do aroma é percebida antes do consumo e gera uma impressão inicial do alimento. O sabor, no entanto, é observado somente após a ingestão. É, por sua vez, uma resposta integrada aos estímulos gustativos e olfativos.

A sensação do gosto é devida à presença de compostos não voláteis, sendo classificada em cinco categorias básicas: doce, amargo, salgado, ácido e umami. Já o aroma, dado pela presença de compostos voláteis que impressionam os receptores gustativos, é uma

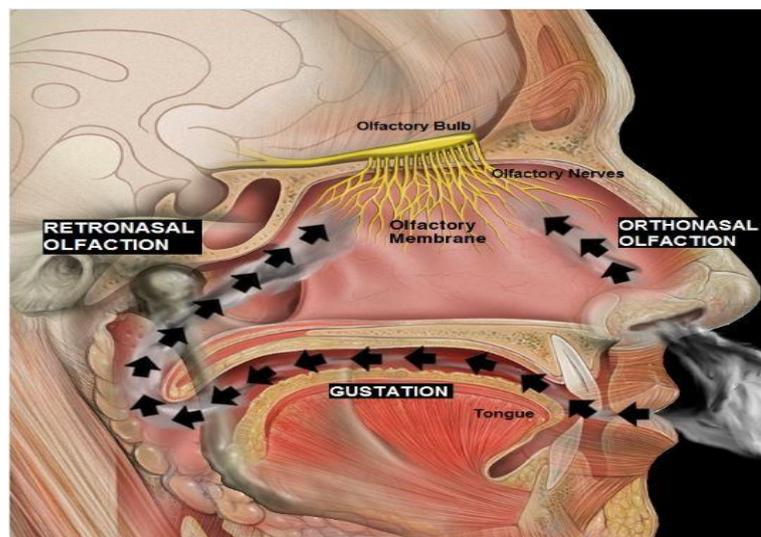
sensação bem mais complexa, pois o olfato pode discriminar milhares de compostos (GARRUTI, 2001). As sensações provocadas pelo gosto e pelo aroma dos alimentos, além de sensações táteis e térmicas percebidas na boca constituem o sabor (FRANCO e JANZANTTI, 2003).

A palavra aroma provém das palavras em grego e latim “aroma” o que significa respectivamente nas duas línguas: especiaria e perfume, no século XII o termo toma unicamente o sentido de perfume, sendo esse emitido por essências vegetais ou de outra substância volátil (FERREIRA, 2011).

Diversas substâncias químicas são responsáveis pela formação do aroma de um alimento, dentre elas, ésteres, cetonas, aldeídos, pirazinas, álcoois que podem, sozinhos, lembrar a qualidade do aroma, sendo assim chamados compostos caráter-impacto, ou atuarem de forma conjunta para representar o aroma pleno do alimento, sendo assim chamados compostos contribuintes (LEMOS, 2014).

O aroma é detectável de duas formas: 1. Por via nasal ou ortonasal, quando os aromas penetram diretamente no nariz, ou 2. Por via retronasal, quando o aroma atinge os órgãos olfativos através da boca, subindo através de ductos respiratórios até as fossas nasais (MARTINS, 2009), de acordo com a Figura 2.

Figura 2 – Representação esquemática das áreas responsáveis pela percepção do aroma.



Fonte: PENHA, 2014

Quando o epitélio olfativo é atingido por um limiar de percepção, o aroma traduz a sensação recebida pelo cérebro. Para que o limiar de percepção ocorra, pelo menos 50% dos

providores de um júri devem produzir um pequeno estímulo detectado por uma sensação olfativa. Ao identificarem o odor, os provedores constataam o limiar de reconhecimento. No entanto, se verificarem qualquer alteração mínima de estímulo sensorial, os participantes da análise observam um limiar de diferença.

### **3.2.2 Compostos voláteis em alimentos**

Os compostos voláteis responsáveis pelo aroma e sabor de alimentos estão presentes em quantidades diminutas, e contribuem para o sabor da fruta. Podem variar de acordo com o estágio de maturação, a cultivar e as condições climáticas, entre outros fatores. O cultivo orgânico e convencional pode também afetar a qualidade dos frutos (WILLER et al., 2008).

O sabor característico do alimento é dado por compostos voláteis que impressionam os receptores olfativos através das narinas, antes da ingestão, e através da cavidade retro-nasal, que liga a boca à cavidade olfativa, durante a mastigação e deglutição (PENHA, 2014).

O aroma é uma das características que contribui largamente para aceitação de alimentos e bebidas pelos consumidores. Tal percepção é dependente de dois tipos de compostos voláteis: os compostos de impacto e os contribuintes. Os primeiros caracterizam um alimento, enquanto os segundos são os demais componentes, os quais conferem o sabor completo do produto.

A percepção do aroma não depende de um único composto, mas sim do balanço global entre eles. Nenhum constituinte individual é totalmente responsável pelo aroma característico de um alimento, mas em alguns produtos existem um ou mais componentes que, sozinhos, lembram o seu aroma, e estes são chamados de compostos caráter-impacto. Os demais compostos são os contribuintes que são responsáveis para se obter o sabor característico de um alimento (FRANCO e JANZANTTI, 2004).

De forma geral, os frutos e derivados apresentam uma composição bastante complexa de constituintes voláteis. É sabido que apenas uma fração dos compostos voláteis está envolvida diretamente na qualidade do aroma e sabor das frutas, dentre estes, apresentando impactos odoríferos distintos. O conhecimento da composição de voláteis associada às ferramentas sensoriais permite selecionar os compostos importantes para descrever a qualidade de um determinado fruto. Este segmento de pesquisa apresenta

particular relevância, pois tem auxiliado na seleção de cultivares, denominação de origem, no manejo pré e pós-colheita, bem como no beneficiamento de frutas (WANG et al., 2009; DAMIANI et al., 2009; WELDEGERGIS et al., 2010; SOUZA GALVÃO et al., 2011).

Adicionalmente, certos resíduos de processamentos de frutos ainda não foram explorados neste quesito, sendo analisados apenas quanto às características físicas, químicas, microbiológicas ou de compostos bioativos, como o bagaço e pigmento de caju.

Devido à complexidade da composição dos constituintes do aroma de um alimento, a pesquisa do sabor torna-se bastante complexa, exigindo instrumentação moderna e sofisticada. A pesquisa de compostos voláteis tem início com uma etapa de isolamento e concentração da fração volátil através de um método de extração, seguida por uma análise cromatográfica, onde ocorre separação, quantificação e identificação dos analitos, e a última etapa consiste no processamento dos dados (FERRÃO, 2012).

### **3.2.3 Métodos de isolamento de compostos voláteis**

A pesquisa dos constituintes voláteis deve ser criteriosa, especialmente por estas substâncias apresentarem diferentes propriedades químicas e serem instáveis e termolábeis. Qualquer aumento mínimo de temperatura poderá alterar a composição original da amostra, através de reações químicas tais como rearranjos, hidrólises, ciclizações, oxidações, entre outras.

A escolha da técnica de extração dos mesmos da matriz alimentícia deve levar em conta a seletividade, a sensibilidade e notadamente a reprodutibilidade do método utilizado (BIASOTO et al., 2012). Dessa forma, os métodos de isolamento devem ser eficientes e brandos (devido à quantidade, estabilidade e volatilidade dos referidos compostos), simples, rápido e de baixo custo, compreendendo, se possível, uma única etapa que separe os componentes voláteis da matriz do alimento ao mesmo tempo em que concentre e com a menor manipulação possível (GARRUTI, 2001).

Conforme FRANCO e JANZANTTI (2004), há duas técnicas para o isolamento dos voláteis de um alimento: Análise Total (análise de todos os componentes voláteis de uma matriz alimentícia) e Análise do *Headspace* (análise dos compostos voláteis presentes na fase gasosa em equilíbrio sobre a amostra líquida ou sólida). A análise do *headspace* representa fielmente o que é percebido pelo olfato.

A Análise Total dos compostos voláteis, realizada pelo emprego da unidade de destilação-extração simultânea desenvolvida por NICKERSON e LIKENS (1966), apresenta baixa variabilidade (WAGNER, 2008). No entanto, existem desvantagens na aplicação deste método: muito trabalhoso, necessita de um grande volume de amostra, além de afetar o número e a proporção relativa dos compostos voláteis.

Com a mesma abordagem, o método desenvolvido por BERGER et al. (2003) e denominado *Thin Layer High Vacuum Distillation* (TLHVD) visa a extração de compostos do aroma em produtos com elevado teor de gordura. Nessa técnica, a amostra é colocada em um sistema fechado, onde os voláteis do *headspace* são arrastados pelo vácuo e condensados em três armadilhas a baixa temperatura (água-gelo/acetona-gelo seco/nitrogênio líquido) dispostas em série. Os condensados aquosos obtidos são posteriormente extraídos com solvente (JALES et al., 2006).

A análise do *headspace* compreende as técnicas de *headspace* estático ou dinâmico. Na técnica do *headspace* ou *headspace* estático, a fase de vapor onde estão concentrados os compostos voláteis, deve ser coletada com auxílio de uma seringa após ocorrer o equilíbrio da fase gasosa com a fase sólida ou líquida das amostras, e injetada diretamente no cromatógrafo. Desta maneira, há pouco manuseio da amostra e a perda dos voláteis é minimizada. No entanto, compostos de alto ponto de ebulição e encontrados apenas em traços não são, por esta técnica, captados com facilidade (PIETROWSKI, 2011).

No procedimento de *headspace* dinâmico ou “*purge and trap*” existe uma coleta contínua dos constituintes voláteis, realizada por um sistema a vácuo ou pela passagem de um gás inerte. As moléculas voláteis são concentradas e coletadas através de uma armadilha formada com material adsorvente. Posteriormente, os compostos voláteis são eluídos da armadilha por um solvente orgânico adequado, ou então dessorvidos termicamente (WAGNER, 2008).

Outra técnica utilizada é o princípio de extração líquido-líquido, o qual consiste na distribuição da amostra entre dois solventes imiscíveis, em que o analito e a matriz têm diferentes solubilidades. As principais vantagens desta técnica são a ampla disponibilidade de solventes, e o uso de aparelhos de baixo custo (HARRISON et al., 2003).

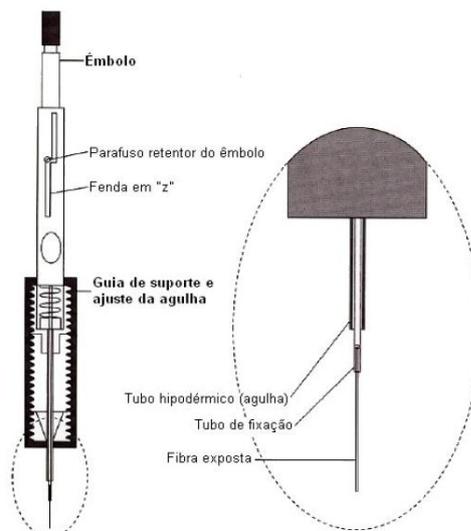
Um método empregado recentemente em pesquisas científicas de compostos voláteis em alimentos é a microextração em fase sólida (MEFS ou *Solid Phase Microextraction*, SPME). De acordo com Sabino et al. (2012) é uma técnica de extração não exaustiva, desenvolvida por Arthur e Pawliszyn no início dos anos 1990. Dentre as vantagens

apresentadas, tem-se a rapidez, simplicidade de uso, dispensa o uso de solventes, possui alta sensibilidade e baixo custo, além de utilizar pequeno volume de amostra.

O princípio da técnica é a partição do analito entre a amostra matriz e um micro-componente extrator, o qual consiste de uma fase polimérica líquida ou sólida que recobre a fibra de sílica fundida. Devido à fragilidade destas fibras extratoras, elas são retraídas para dentro de um tubo hipodérmico durante as operações, para não danificá-las (LOLI, 2004).

A figura 3 ilustra uma fibra comercial com filme extrator, os quais apresentam espessuras variáveis entre 7µm a 100 µm e volumes de 0,03 µL a 0,7µL. Ao se realizar amostragem em um frasco, o êmbolo é empurrado para cima. Quando a agulha fura o septo de borracha, o êmbolo é empurrado para baixo, expondo a fibra à amostra. Os analitos extraídos pelo recobrimento da fibra são então dessorvidos e analisados por instrumentação analítica.

Figura 3 – Dispositivo da fibra de microextração em fase sólida (SPME)



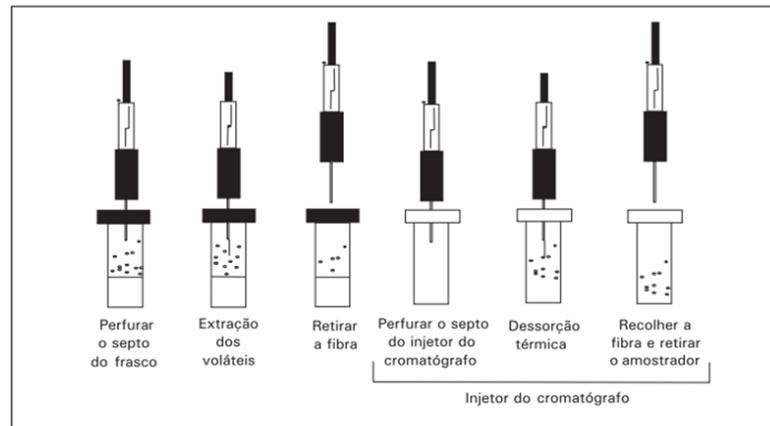
Fonte: BELO, 2009

A técnica de SPME compreende dois tipos de processos de amostragem: a amostragem direta e a por *headspace*. A amostragem direta é aplicada para análise de gases e amostras líquidas relativamente limpas, já que a fibra é exposta em contato direto com o analito. Como já descrito anteriormente, a análise por *headspace* é utilizada para detecção de substâncias voláteis ou semivoláteis.

Em sistema fechado, o analito libera os voláteis até estabelecimento de um equilíbrio entre as concentrações de substâncias na amostra e no espaço superior acima da mesma (*headspace*). Em seguida, a fibra é exposta para que adsorva os voláteis do *headspace*. O tempo de exposição é determinado assim que ocorrer novamente um equilíbrio, agora entre

o *headspace* e a fibra exposta. Terminado o tempo de exposição, a fibra é recolhida ao interior do seu suporte (*holder*) e retirada do sistema. As moléculas adsorvidas são, então, expostas diretamente em um cromatógrafo a gás, inserindo-se a fibra no injetor, no qual elas são desorvidas termicamente (PENHA, 2014), como pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 – Mecanismo de exposição da fibra de SPME no *headspace*



Fonte: CANUTO et al., 2011.

### 3.2.4 Separação e identificação dos compostos voláteis por cromatografia gasosa e espectrometria de massas

A separação da fração volátil de um alimento deve ser bem criteriosa, devido à mistura de substâncias observadas. As técnicas devem ser bastante seletivas, sensíveis e eficientes, exigências respondidas pela cromatografia gasosa de alta resolução (GCHR), atualmente bastante empregada na pesquisa de componentes do aroma de alimentos. Dentre as diversas possíveis, cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) tem sido a mais empregada por todos os laboratórios (SOUSA et al., 2014).

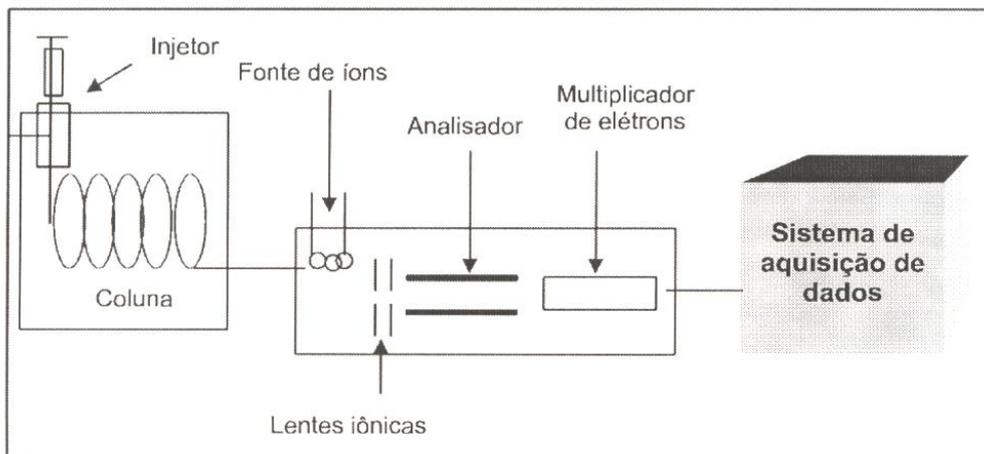
A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) é uma combinação de duas poderosas ferramentas analíticas: a cromatografia gasosa para uma eficiente separação em fase gasosa dos componentes de uma mistura complexa e a espectrometria de massas para a confirmação da identidade desses componentes bem como para a identificação de compostos desconhecidos (SILVA, 2010).

Os primeiros sistemas de CG-EM foram introduzidos em 1970, com analisadores de massas quadripolos. A baixa sensibilidade não permitia a aplicação da análise de voláteis em alimentos. Além disso, colunas empacotadas dificultavam o acoplamento direto com o

espectrômetro de massas, devido à necessidade de alto fluxo de carreamento de gás. Através da introdução de colunas capilares, as quais levam todo o analito à fonte de ionização do espectrômetro de massas, foi possível adotar o acoplamento CG-EM.

Conforme representado na Figura 5, o sistema CG-EM é descrito por uma coluna capilar, uma interface para ligação de dois sistemas, uma câmara de ionização, uma câmara mantida sob vácuo e um sistema para detecção de íons e interpretação de dados. Nesse sistema, a coluna capilar é introduzida diretamente na fonte de íons do espectrômetro de massas, o qual funciona como um detector, ou seja, detecta, quantifica e identifica cada uma das substâncias que estão eluindo da coluna cromatográfica (FACUNDO, 2009).

Figura 5 – Esquema geral de cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas



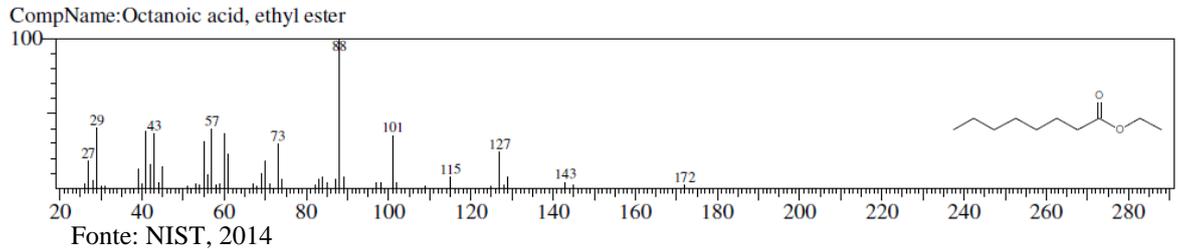
Fonte: VIOLA, 2008

Os espectrômetros de massas são aparelhos modernos e sofisticados, com boa estabilidade e sensibilidade para análise de compostos voláteis. Após a dessorção dos constituintes voláteis presentes no *headspace* da amostra no injetor do cromatógrafo, ocorre a formação de moléculas no estado gasoso. Estas são ionizadas em regiões de alto vácuo (10<sup>-8</sup> atm) produzindo íons e fragmentos de íons que são encaminhados para um analisador de massa/carga e finalmente coletados pelo detector. Os dados são, então, representados no espectro de massas.

Um espectro de massas é um gráfico contendo as massas dos fragmentos carregados positivamente (incluindo ou não o íon molecular) nas suas intensidades relativas. O pico mais intenso do espectro, chamado pico base, tem arbitrariamente a intensidade de 100% (SILVERSTEIN et al., 2007). As intensidades dos demais picos aparecem como frações do pico base. O pico do íon molecular pode ser também o pico base, o mesmo que possui massa mais alta, sem contar com os picos de isótopos. A Figura 6 apresenta o espectro

de massas de um composto volátil presente em amostras derivadas do pedúnculo de caju – octanoato de etila.

Figura 6 – Espectro de massas do octanoato de etila



Com o desenvolvimento dos sistemas de análise de dados por computadores, os cromatogramas e espectros de massas podem ser armazenados para pós processamento. A incorporação de programas específicos habilita o computador a rastrear e ajustar as condições instrumentais ótimas durante toda a análise cromatográfica, facilita os cálculos, processa os dados experimentais e os confronta com os dados da biblioteca inserida no sistema, informando rapidamente os possíveis resultados com certo grau de certeza (FRANCO e JANZANTTI, 2004).

O espectro de massas de uma substância desconhecida é, muitas vezes, insuficiente para determinar sua identidade, devido ao elevado grau de similaridade que existem entre os espectros. Uma alternativa auxiliar é utilizar a técnica de índices de retenção, como forma de aumentar a confiabilidade na identificação dos compostos, fornecendo informações sobre a sequência de eluição dos voláteis em função da fase estacionária (coluna capilar).

Entre os índices de retenção, o mais empregado é o Índice de Kovats, que descreve o comportamento de retenção de um composto comparativamente ao de uma mistura de alcanos de diferentes números de átomos de carbono. Esse índice pode ser determinado usando-se um gráfico que relaciona o número de carbonos saturados normais com o logaritmo dos tempos de retenção ajustados desses alcanos, ou pelo cálculo da seguinte equação:

$$I = 100z + 100 \left[ \frac{\log t'_{Rx} - \log t'_{Rz}}{\log t'_{R(z+1)} - \log t'_{Rz}} \right]$$

$t'_{Rx}$  = tempo de retenção ajustado do composto x

$t'_{Rz}$  e  $t'_{R(z+1)}$  = tempos de retenção ajustados dos alcanos de cadeia normal,

sendo que  $t'_{Rx}$  é intermediário a  $t'_{Rz}$  e  $t'_{R(z+1)}$ .

### 3.2.5 Compostos voláteis do caju

Por seu aroma e sabor agradáveis, o caju é uma fruta bastante utilizada na culinária brasileira. O perfil químico destas características é conferido aos compostos voláteis presentes no pedúnculo e em seus subprodutos. Ao longo de mais de 20 anos, constituintes químicos do pedúnculo do caju de diferentes procedências e tipos de processamento foram avaliados por alguns pesquisadores (MACLEOD e TROCONIS, 1982; MACIEL et al., 1986; BICALHO et al., 2000; VALIM et al., 2003; GARRUTI et al., 2003; GARRUTI et al., 2006; GARRUTI et al., 2010; SAMPAIO et al., 2011; SAMPAIO et al., 2012; SOUSA e BRITO, 2013).

Macleod e Troconis (1982), quando realizaram a primeira publicação sobre voláteis do pedúnculo de caju, observaram que o grupo de compostos predominante em cajus frescos da Venezuela foi o dos hidrocarbonetos terpênicos (38%), seguido de cinco aldeídos correspondentes a 26% dos voláteis totais. Hidrocarbonetos terpênicos apresentam importante relevância para produção de aromas e fragrâncias, por serem caracterizados metabólitos secundários de origem vegetal e possuírem aroma agradável. Os compostos cariofileno, limoneno,  $\alpha$ -selineno e  $\alpha$ -terpineno foram descritos pelos julgadores no teste sensorial com as notas “frutal”, “doce”, “floral”, “verde” e “cítrico”.

Alguns autores analisaram os constituintes voláteis dos sucos de caju processados e não processados oriundos da Universidade de Pernambuco por *headspace* e CG-EM. Verificaram que os componentes principais eram ésteres, como hexanoato de etila, butanoato de etila e 3-metil butanoato de etila. Também foram encontrados os terpenos limoneno,  $\gamma$ -terpineno e cariofileno. O álcool odorífero octanol foi detectado apenas no suco processado, além de serem observados outros álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e lactonas (MACIEL et al., 1986).

Utilizando a técnica de destilação-extração simultânea (DES), por adsorção dos compostos, foi estudada a composição de voláteis livres e ligados do caju por CG-EM. Para os compostos livres, a classe química majoritária foi a de ésteres, seguida de terpenos, hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, aldeídos, álcoois, lactonas e cetonas. Dentre os constituintes ligados, foram observados grande quantidade de álcoois conjugados e cinâmicos, além de aromáticos (BICALHO et al., 2000).

Garruti e colaboradores (2001), ao analisarem perfil volátil do *headspace* de pseudofrutos de cajueiro anão precoce irrigado do clone CP76, por cromatografia gasosa de alta resolução e cromatografia gasosa-espectrometria de massas, detectaram 63 compostos,

dos quais 51 foram identificados. O CP76 caracterizou-se por uma elevada quantidade de metil e etil ésteres, responsáveis pelo aroma doce, frutal e de caju.

Em 2003, alguns pesquisadores compararam a formação volátil de dois tipos de néctar do caju, usando GC-EM e CG-Olfatometria, a fim de detectar os odoríferos mais importante para o aroma de néctar pausterizado e reconstituído. Os compostos ácido butírico, 3-metil butirato de etila, ácido acético, (*E*) 2-nonenal e  $\delta$ -dodecalatona estavam entre os de aroma mais intensos. Os autores concluíram que trinta e quatro componentes eram responsáveis pelo aroma ativo em ambas as amostras (VALIM et al., 2003).

Utilizando as colunas DB-WAX e DB-5, verificou-se a presença de voláteis odoríferos em suco de caju, tais como: hexanal, nonanal, acetato de isoamila, isovalerato de etila, (*E*) 3-hexenoato de etila, etilbenzeno,  $\delta$ -octalactona, linalol, ácido acético, dentre outros (BIASOTO et al., 2012). Apenas através da coluna VA-WAX, foi constatado a presença destes e de outros odoríferos em suco de caju com o uso da técnica OSME (por cromatografia gasosa e olfatometria). As substâncias descritas foram discriminadas entre álcoois, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos, lactonas, terpenos, ácidos carboxílicos e vários ésteres (GARRUTI et al., 2003).

Ao avaliar o perfil de voláteis de algumas frutas tropicais por SPME e GC, Cardeal e colaboradores (2005) observaram a elevada frequência de ácidos carboxílicos, ésteres e terpenos no suco de caju. Aldeídos foram encontrados em menor quantidade. Dentre os ésteres detectados, tem-se butanoato, pentanoato e hexanoato de etila – igualmente vistos por Carasek e Pawliszyn (2006).

Empregando a análise por CG-MS a técnica Osme por CG-olfatometria (CG-O), Garruti e pesquisadores (2006) identificaram 41 substâncias voláteis em bebida fermentada de caju, entre eles compostos iguais aos deste trabalho, tais como o estireno, descrito com aroma de “plástico”, “PVC”, “solvente”; o aldeído nonanal com os descritores “doce”, “perfume”, “óleo de nozes” e “plástico”; os ésteres 3-metil pentanoato de etila como “caju”, “doce”, “frutal”; butanoato de etila como “doce”, “caju”, “frutal”, “éster”; além de octanoato de etila descrito por “frutal”, “coco” e “floral”. O ácido acético foi avaliado pelos julgadores por “fermentação do fruto”, não fazendo parte do perfil de voláteis, sendo proveniente apenas da fermentação incipiente do suco de caju.

Paralelamente, ao estudar o efeito da acidez sobre a formação de compostos voláteis a partir de glicosilados de caju, estudiosos encontraram 23 compostos na fração de voláteis livres e 49 na de glicosilados. Através da técnica OSME, por CG-olfatometria (CG-O), os julgadores identificaram 25 voláteis odoríferos no efluente cromatográfico, cujas

intensidades de odor variavam entre 0,9 e 9,6. Os compostos considerados produtos de degradação de carotenoides foram: naftaleno (aroma “floral/frutal”), o-xileno (“frutal/verde”) e 5-etil-p-xileno e p-cimeno com os descritores “grama verde” e “frutal”, respectivamente (ZEPKA et al., 2009).

Analisando o perfil de voláteis em suco de caju do clone CCP 76, Garruti e pesquisadores (2010) detectaram 58 compostos voláteis, sendo os ésteres a principal função orgânica. Utilizando a técnica Osme de CG-olfatometria, também foram determinados compostos odoríferos responsáveis pelo aroma característico do caju, sendo que os ésteres do início do cromatograma, principalmente 3-metilbutanoato de metila, 3-metilbutanoato de etila, butanoato de metila, butanoato de etila, (E)-2-butenato de etila, 3-metil pentanoato de metila e alguns terpenos não identificados foram associados aos descritores “caju”, “doce” e “frutal”.

Em 2011, foram identificados 71 voláteis no suco de caju, dos quais 47 apresentaram odor ativo, sendo os principais os ésteres 2-hidroxihexanoato de etila, (E)-2-butenato de etila, 2-metilbutanoato de etila, 3-metilbutanoato de etila e octanoato de etila, descritos com aroma “frutal”, “doce” e de “caju”. Os álcoois possuíam maior área total do cromatograma (42%), apresentando um aroma de grama verde aos provadores. Ésteres como 2-hidroxi-hexanoato de etila, (E) 2-butenato de etila e 2-metil butanoato de metila tinham aroma frutal de caju, concluindo 21% da área do cromatograma (SAMPAIO et al., 2011). Os pesquisadores concluíram que os ácidos 3-metil butanoico e 2-metil butanoico tiveram maior impacto no estudo das amostras em fase aquosa.

Sampaio e demais estudiosos, em 2012, analisaram a composição de voláteis em suco de caju e observaram 70 compostos, sendo ésteres a classe química majoritária. Desses voláteis, 30 foram caracterizados como odoríferos pela técnica Osme, dos quais 21 eram ésteres, 2 aldeídos, 2 álcoois, 2 cetonas, um terpeno e um hidrocarboneto. Assim, os ésteres representaram a classe química de maior impacto odorífero, com os descritores “frutal” e “doce”.

Na tentativa de desodorizar suco de caju clarificado, Sousa e Brito (2013) testaram resinas macroporosas e verificaram as mudanças físico-químicas e no perfil de voláteis do suco. Após inserir as diferentes resinas nas amostras do suco de caju, os julgadores descreveram alguns compostos odoríferos comuns a este trabalho: hexanal como “verde”, “gramado”, “plantas”; (E) 2-butenato de etila com os descritores “caju”, “doce”, “maduro”, “frutal”; 2-metil butanoato de etila por “caju”, “doce”, “floral”, “frutal” e “de

caju”; 3-metil butanoato de etila como “caju”, “doce”, “frutal” e “fruta madura”; hexanoato de etila como “frutal”, “doce”, “caju”, “menta”.

Apesar de frequentes estudos sobre o caju e seus derivados, ainda há baixa incidência de pesquisas científicas sobre fração de voláteis dos coprodutos do processamento do pedúnculo. Barbosa (2010) obteve bagaço e extrato do bagaço por maceração enzimática e prensagem. No entanto, o estudo deteve-se à quantificação de carotenoides e flavonoides nas duas amostras, não relacionando com o perfil químico em ciência de alimentos.

## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1 MATÉRIA-PRIMA**

Os pedúnculos de caju (30kg) foram colhidos no Campo Experimental da Embrapa Agroindústria Tropical em Pacajus-CE, oriundos de uma mistura de variedades de clones e transportados em caixas apropriadas para o Laboratório de Processos Agroindustriais da referida Unidade da Embrapa, em Fortaleza-CE, onde foram acondicionados em câmara fria (a 5°C) até a manhã seguinte para posterior processamento.

### **4.2 PROCESSAMENTOS DO PEDÚNCULO DE CAJU**

Após a extração do suco e obtenção da fibra do caju, foram realizados dois processos, um para obtenção dos coprodutos fibrosos (fibra lavada) e outro para o extrato bruto. O detalhamento de cada processo é descrito a seguir.

#### **4.2.1 Primeiro Processo: Obtenção dos coprodutos fibrosos de caju lavados**

Os pedúnculos foram higienizados por imersão em tanque com água clorada (80 mL de Cl<sub>2</sub> 10% dissolvidos em 80 L de água), durante 30 minutos e posteriormente lavados em imersão aquosa (Figura 8a). Inicialmente, 30,5 kg de pedúnculos foram processados em prensa tipo *expeller* (Figura 8b) para a obtenção do suco de caju (Figura 8c) e da fibra (Figura 8d). Em seguida, foram realizadas mais cinco prensagens sucessivas (Figura 7), através do estiramento contínuo de mola com 21,07 cm de comprimento, com adição de água (lavagem) na mesma quantidade do peso do bagaço obtido da prensagem anterior, iniciando com 4,5 kg,

passando para 2,0 kg até 710 g na última lavagem. Em cada prensagem, a fibra e o extrato bruto eram separados: o extrato armazenado em garrafas pet, e o bagaço processado novamente. Para este processo foram obtidos: suco, seis fibras e cinco extratos brutos, os quais foram submetidos ao congelamento ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) em freezer tipo Brastemp no laboratório de Análise Sensorial para posterior análise dos constituintes voláteis (Figura 8e).

Figura 7 – Etapas do 1º Processo: obtenção da fibra de caju lavada

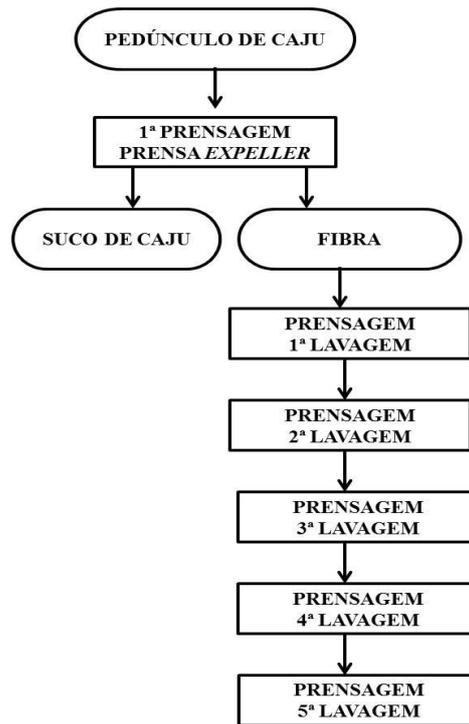


Figura 8 – Ilustração das etapas do 1º Processo

a) Higienização dos pedúnculos

b) Prensa tipo *expeller*

c) Suco de caju



d) Fibra de caju



e) Armazenamento das amostras



#### 4.2.2 Segundo Processo: Obtenção dos extratos brutos de caju

Primeiramente, houve higienização dos pedúnculos de caju e dos tanques, nas mesmas condições do primeiro processo (Figura 10a). Os pedúnculos foram pesados (34,33 kg) e prensados em prensa tipo *expeller* (Figura 10b) com a obtenção do suco de caju e da fibra. O suco foi armazenado e o bagaço pesado (5,55 kg), adicionando-se água destilada na mesma quantidade (5,55 L). Em seguida, realizou-se mais uma prensagem, obtendo-se uma mistura extrato-bagaço (Figura 10d) – a qual não foi separada, apenas processada continuamente (sem adição de água) com mais cinco prensagens (Figura 9), retirando-se uma amostra do extrato a cada prensagem.

O processo decorreu-se através do estiramento contínuo de mola com 21,07 cm de comprimento, obtendo-se, ao final das prensagens, um total de 3,27 kg de extrato bruto de caju. Foram obtidos no 2º Processo: suco, seis extratos brutos (Figura 10e) e a fibra final, os quais foram submetidos a congelamento (-20°C) em freezer tipo Brastemp no laboratório de Análise Sensorial para posterior análise dos constituintes voláteis.

Figura 9 – Etapas do 2º Processo: obtenção do extrato bruto de caju

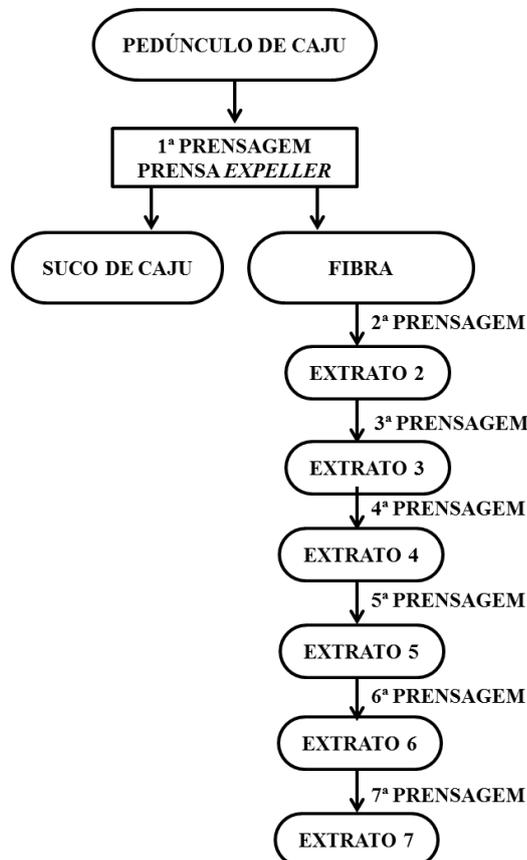


Figura 10 – Ilustração das etapas do 2º Processo

a) Higienização dos pedúnculos



b) 1ª prensagem do pedúnculo



c) Fibra processada



d) Mistura extrato-bagaço



e) Extratos brutos obtidos



### 4.3 EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS

Os compostos voláteis foram extraídos da matriz (suco, fibra e extrato bruto) por micro-extração em fase sólida do *headspace* (HS-SPME – *solid phase microextraction*). A fibra empregada foi PDMS, de 100  $\mu\text{m}$  de espessura de filme e 1 cm de comprimento. As análises foram realizadas em triplicata.

#### 4.3.1 Extração dos voláteis do suco e dos extratos brutos de caju

Para o suco de caju e extratos brutos, 5 mL foram pesados em *vial* de 20 mL com adição de 1g de cloreto de sódio. A amostra foi disposta em aquecimento de 30° C em banho-maria, com tempo de equilíbrio de 5 minutos, com agitação. Posteriormente, a fibra de PDMS foi exposta no *headspace* por 30 minutos (Figura 11).

### 4.3.2 Extração dos constituintes voláteis das fibras de caju

A fibra de caju foi inicialmente submetida à pesagem (2 g) em balança analítica. Em seguida, foram acrescentados 1 g de cloreto de sódio ao *vial*. O equilíbrio da mistura deu-se em 5 minutos, sem agitação do sistema. Utilizou-se agitador magnético, com imersão do *vial* em banho-maria a 30°C. O tempo de exposição da fibra PDMS foi de 30 minutos.

Figura 11 – Isolamento de compostos voláteis por SPME



### 4.4 SEPARAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS

Após a extração dos voláteis, a fibra de SPME foi colocada no injetor do cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-2010 (Kyoto, Japão) equipado com espectrômetro de massas (GC-MS) Shimadzu QP-2010, para dessorção térmica dos compostos no modo *splitless* de 01 minuto a 200 °C (Figura 12).

Uma coluna DB-5MS (J&W, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm de espessura do filme) foi utilizada na separação. Utilizou-se hélio como gás carreador, com fluxo de 1,5 mL/min (pressão da coluna: 13 psi). A temperatura inicial foi de 35°C permanecendo durante 5 minutos, alcançando 60°C com taxa de 4 °C/min, e posteriormente, 200 °C a 15°C/ min – com permanência de 5 minutos.

Figura 12 – Dessorção térmica dos voláteis diretamente no injetor do cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas a partir da fibra de SPME.



#### 4.5 IDENTIFICAÇÃO DO PERFIL DE VOLÁTEIS

A identificação dos compostos foi realizada utilizando um detector de massas quadrupolo a uma tensão de ionização de 70 eV, comparando o espectro obtido com outros presentes no banco de dados do programa, provenientes do National Institute of Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, MD, USA) e por comparação dos índices de retenção (índices de Kovats) àqueles descritos na literatura.

Calculou-se o índice de retenção através da introdução de uma série homóloga de alcanos ( $C_8$  a  $C_{24}$ ) no GC-MS, realizando-se os cálculos segundo a equação do índice de Kovats citada anteriormente.

#### 4.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

A partir das áreas dos picos dos compostos voláteis no cromatograma de cada replicata, foi calculada uma média, a qual foi utilizada em uma tabela com todos os compostos identificados e todos os produtos de cada processo. Alguns dados foram também apresentados na forma de histograma. Foram ainda escolhidos alguns compostos voláteis, por serem odoríferos de acordo com a literatura, para compor uma matriz que foi analisada pela técnica multivariada Análise de Componentes Principais (ACP) com o programa estatístico XLSTAT-MX Excel software (versão 2011.4.01).

#### 4.7 ANÁLISE SENSORIAL DE INTENSIDADE DE AROMA

A intensidade do aroma de caju das amostras dos dois processos foi comparado com o aroma do suco de caju (amostra padrão) por meio de escala não estruturada de 9 cm, sendo 0 = nenhuma intensidade percebida e 9 = intensidade igual ao padrão (Figura 13). A análise foi realizada com julgadores previamente selecionados, pertencentes ao banco de julgadores da Embrapa Agroindústria Tropical, em triplicata.

As amostras foram avaliadas em taças de vidro tampadas e codificadas com algarismos 3 dígitos, sendo o suco codificado como “Padrão”. A ordem de apresentação foi balanceada, entretanto as amostras foram servidas em 2 sessões, sempre com o padrão (suco de caju). Os julgadores foram solicitados a sentir primeiro o aroma da taça identificada como padrão e depois das outras amostras (Figura 14).

Figura 13 – Fichas para análise sensorial de intensidade de aroma. A: Ficha para análise sensorial dos coprodutos do primeiro processo; B: Ficha para análise sensorial dos coprodutos do segundo processo.

<div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: right;">P _____</p> <p style="text-align: center;"><b>ANÁLISE SENSORIAL DE BAGAÇO DE CAJU (TESTE DE INTENSIDADE)</b></p> <p>Nome: _____          Data: ____/____/____ SESSÃO: _____ Repetição: _____</p> <p>Por favor, avalie as amostras de bagaço de caju utilizando a escala abaixo para comparar a intensidade do aroma do bagaço com o do suco (amostra padrão). Marque na escala de nove centímetros a intensidade do aroma sentido, onde os limites: "zero" indica mínima intensidade de aroma e "nove", máxima intensidade de aroma.</p> <p>Amostra: _____</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; text-align: center;">0</td> <td style="width: 50%; text-align: center;">9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Nenhum</td> <td style="text-align: center;">Iguar</td> </tr> </table> <p>Amostra: _____</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; text-align: center;">0</td> <td style="width: 50%; text-align: center;">9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Nenhum</td> <td style="text-align: center;">Iguar</td> </tr> </table> <p>Amostra: _____</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; text-align: center;">0</td> <td style="width: 50%; text-align: center;">9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Nenhum</td> <td style="text-align: center;">Iguar</td> </tr> </table>	0	9	Nenhum	Iguar	0	9	Nenhum	Iguar	0	9	Nenhum	Iguar	<div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: right;">P _____</p> <p style="text-align: center;"><b>ANÁLISE SENSORIAL DE PIGMENTO DO CAJU (TESTE DE INTENSIDADE)</b></p> <p>Nome: _____          Data: ____/____/____ SESSÃO: _____ Repetição: _____</p> <p>Por favor, avalie as amostras de pigmentos do caju utilizando a escala abaixo para comparar a intensidade do aroma do extrato com o do suco (amostra padrão). Marque na escala de nove centímetros a intensidade do aroma sentido, onde os limites: "zero" indica mínima intensidade de aroma e "nove", máxima intensidade de aroma.</p> <p>Amostra: _____</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; text-align: center;">0</td> <td style="width: 50%; text-align: center;">9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Nenhum</td> <td style="text-align: center;">Iguar</td> </tr> </table> <p>Amostra: _____</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; text-align: center;">0</td> <td style="width: 50%; text-align: center;">9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Nenhum</td> <td style="text-align: center;">Iguar</td> </tr> </table> <p>Amostra: _____</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; text-align: center;">0</td> <td style="width: 50%; text-align: center;">9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Nenhum</td> <td style="text-align: center;">Iguar</td> </tr> </table>	0	9	Nenhum	Iguar	0	9	Nenhum	Iguar	0	9	Nenhum	Iguar
0	9																								
Nenhum	Iguar																								
0	9																								
Nenhum	Iguar																								
0	9																								
Nenhum	Iguar																								
0	9																								
Nenhum	Iguar																								
0	9																								
Nenhum	Iguar																								
0	9																								
Nenhum	Iguar																								

Figura 14 – Julgadores na análise sensorial de intensidade de aroma



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PRIMEIRO PROCESSO

#### 5.1.1 Composição volátil do suco e das fibras do caju

O processamento do pedúnculo de caju para obtenção da fibra como matéria-prima propiciou a extração do suco integral (produto líquido resultante da primeira prensagem), da fibra original (bagaço resultante da primeira prensagem) e de cinco bagaços (fibras) lavados. A técnica HS-SPME, seguida da análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), possibilitou a detecção de um total de 80 compostos voláteis nas amostras analisadas (Tabela 1), sendo 37 presentes originalmente no suco de caju. Destes, 35 foram identificados, correspondendo a 99,4% da área do cromatograma. Observou-se, que a maioria era de ésteres (13 compostos, correspondendo a 80,2% da área), seguidos de terpenos (8 compostos, 5,6% área), hidrocarbonetos (5 compostos, 1,1%), álcoois (5 compostos, 5,8%) aldeídos (4 compostos, 1,9% de área) e, em minoria, ácidos carboxílicos, os quais constituíam 5 compostos, correspondendo somente a 5,2% da área do cromatograma (Figura 15).

O suco de caju analisado no presente trabalho apresentou perfil semelhante aos descritos na literatura, sendo os ésteres a principal classe química. No entanto, o número de compostos detectados foi muito menor, o que pode ser explicado por vários fatores, como a diferença na matéria-prima, o método de extração, a coluna e as condições cromatográficas utilizadas.

Garruti e colaboradores (2010), através da técnica de isolamento por enriquecimento dos constituintes voláteis do *headspace* por sucção em polímero Porapak, eluição com acetona e separação em coluna VA-WAX, detectaram a presença de 58 voláteis no suco de pedúnculos do clone CCP 76, dos quais os ésteres foram a classe química predominante, assim como na presente pesquisa. As demais classes encontradas foram aldeídos, ácidos carboxílicos, alcoóis, cetonas, hidrocarbonetos, lactonas e terpenos.

Macleod e Troconis (1982) observaram que a classe química dos terpenos foi a principal constituinte em extrato de suco de caju fresco, correspondendo a 38% da área total do cromatograma. Dentre os terpenos, os autores encontraram compostos importantes como cariofileno, limoneno,  $\alpha$ -selineno e  $\alpha$ -terpineno – também detectados no suco de caju deste trabalho.

Ao estudar os compostos voláteis presentes na fase aquosa resultante da concentração do suco de caju (*water phase*) extraídos com diclorometano e separados por CG-MS, Sampaio e colaboradores (2011) identificaram 71 compostos, com predominância de ésteres (27), como nos presentes dados, álcoois (21), seguidos por ácidos carboxílicos (11), aldeídos (4), cetonas (4), lactonas (3) e hidrocarboneto (1). Conforme ilustra a Figura 15, os ésteres também foram a principal função orgânica.

Em outro trabalho com suco de caju, realizaram a identificação por CG-MS e quantificação dos compostos voláteis do *headspace* de suco de caju concentrado isolados por sucção em polímero Porapak, com uso de acetona para dessorção. Os autores reportaram 70 compostos, com os ésteres em maior quantidade (90% da massa total de voláteis), seguidos por aldeídos (6%) e álcoois (3%) (SAMPAIO et al., 2012). Como se pode observar, há similaridade com os dados de constituintes do suco de caju desta produção com as obras listadas, pois a classe química majoritária foi a de ésteres.

A Figura 16 mostra a contagem de área dos picos cromatográficos por cada função orgânica, em cada produto. Pode-se observar que as principais diferenças entre o perfil de voláteis do suco e da fibra, ambos obtidos na primeira prensagem, estão relacionadas a ésteres e terpenos. A fibra, por ainda se encontrar embebida no suco, apresentou metade dos ésteres por contagem de área, mas um teor mais elevado de terpenos. Quando foi submetida à outra prensagem (1ª lavagem), a quantidade total de ésteres permaneceu a mesma. No entanto, todos os outros compostos aumentaram, indicando que foram liberados mecanicamente da matriz fibrosa; e, portanto, não poderiam ser volatilizados. A próxima prensagem da fibra com água (2ª lavagem) propiciou diminuição nos compostos voláteis de todas as classes químicas, porém, as demais lavagens tiveram menor influência sobre a redução da fração volátil.

Na Tabela 1, o comportamento de cada composto pode ser identificado individualmente. Verifica-se que a maioria dos ésteres mais voláteis (do início do cromatograma) foram detectados como “traços” (área com slope menor que 10.000) na primeira e segunda lavagens: (E)-2-butenato de etila (pico 3), 2-metil butanoato de etila (pico 4), tigolato de etila (pico 6) - compostos odoríferos - e isoetanoato de etila (pico 8). Isovalerato de etila (pico 5) e 3-metilpentanoato de etila (pico 7) se apresentaram com menor área – “traços” – apenas na terceira lavagem, enquanto hexanoato de etila (pico 9) – também odoríferos – e butanoato de isoamila (pico 12) decresceram na última lavagem. O composto odorífero octanoato de etila (pico 21) permaneceu até a última lavagem, aumentando

consideravelmente sua área do suco para a fibra original, e depois diminuindo com as lavagens.

Figura 15 – Área relativa dos compostos voláteis no suco de caju, por classes químicas.

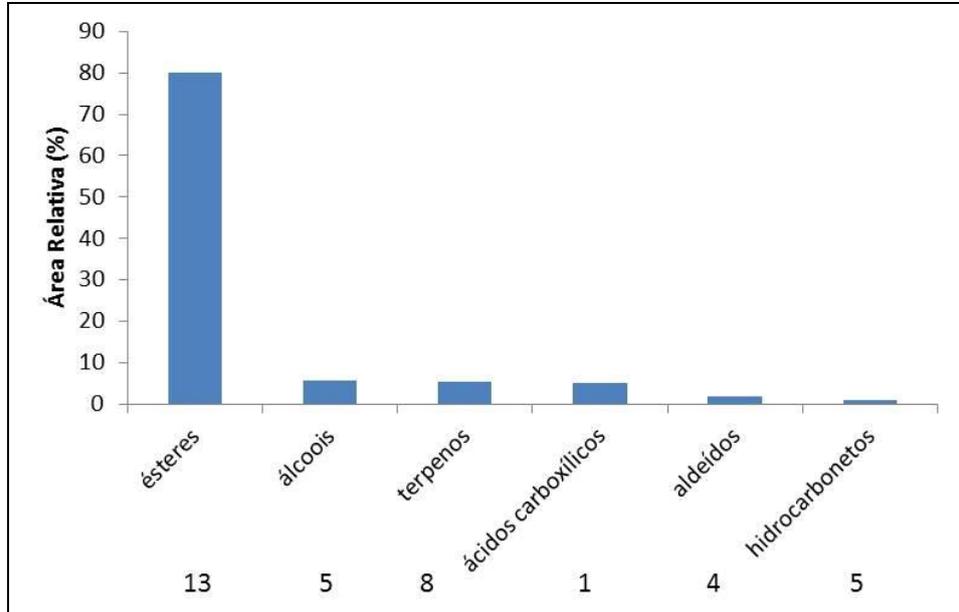


Figura 16. Contagem de área do cromatograma, por classes químicas, das fibras reincidentes das lavagens do caju.

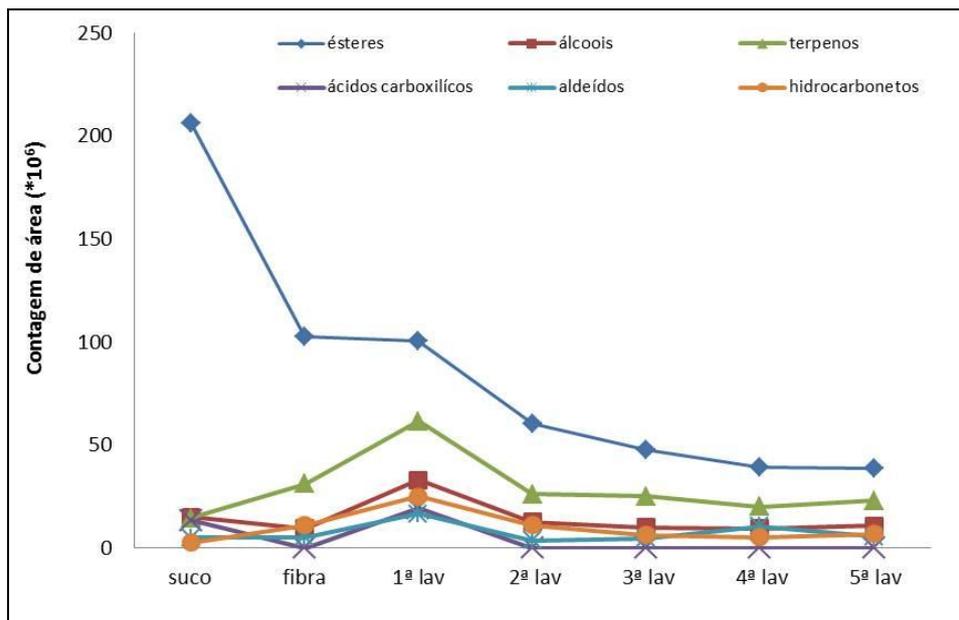


Tabela 1 – Compostos voláteis detectados no suco de caju e coprodutos (1° Processo)

Pico	IK	Composto	Suco	Contagem de área x 10 <sup>6</sup>					
				Coproductos					
				Fibra	1ª lav	2ª lav	3ª lav	4ª lav	5ª lav
1	<800	3-metil-butanal	0,50±0,0	0,63±0,0	1,02±0,2	tr	tr	tr	tr
2	<800	ácido acético	13,55±2,7	0,07±0,3	13,42±1,9	tr	tr	tr	tr
3	857	(E)-2-butenato de etila	15,14±0,9	1,28±0,2	tr	tr	tr	tr	tr
4	860	2-metil butanoato de etila	10,62±1,4	1,90±0,2	tr	tr	tr	tr	tr
5	866	3-metil butanoato de etila	130,05±30,7	21,20±4,5	6,77±1,5	1,70±0,3	tr	tr	tr
6	958	(E)-2-metil 2-butenato de etila	6,92±1,2	tr	0,73±0,2	tr	tr	tr	tr
7	976	3-metil pentanoato de etila	6,47±1,1	0,41±0,1	2,40±0,4	1,04±0,1	tr	tr	tr
8	981	4-metil pentanoato de etila	1,89±0,3	tr	0,52±0,0	tr	tr	tr	tr
9	1004	hexanoato de etila	27,33±3,8	15,51±2,0	9,23±1,2	1,92±0,3	1,56±0,2	0,97±0,1	tr
10	1012	octanal	2,65±0,2	tr	0,95±0,0	tr	tr	tr	tr
11	1034	limoneno	tr	tr	0,96±0,2	0,41±0,1	tr	tr	tr
12	1057	3-metil butanoato de butila	1,24±0,1	1,22±0,1	2,03±0,2	0,89±0,1	0,39±0,0	0,31±0,0	0,11±0,0
13	1065	butanoato de pentila	tr	tr	0,90±0,2	tr	tr	tr	tr
14	1081	1-octanol	2,95±0,1	tr	2,80±0,2	tr	tr	tr	tr
15	1088	terpinoleno	tr	tr	1,15±0,1	tr	tr	tr	tr
16	1102	heptanoato de etila	tr	0,93±0,1	2,63±0,2	0,81±0,1	0,64±0,0	0,46±0,0	0,39±0,0
17	1111	(E)-2-nonen-1-ol	8,97±0,5	8,17±0,4	12,12±0,7	10,57±0,6	9,13±0,5	8,90±0,5	8,77±0,5
18	1152	3-metil butanoato de pentila	tr	0,23±0,0	0,96±0,0	0,23±0,0	0,19±0,0	tr	tr
19	1181	1-nonanol	2,05±0,3	tr	2,06±0,3	tr	tr	tr	tr
20	1194	7-octenoato de etila	tr	0,80±0,2	1,57±0,2	0,60±0,0	0,55±0,0	0,42±0,0	0,40±0,0
21	1200	octanoato de etila	2,91±0,3	38,86±4,2	31,65±3,5	39,37±4,0	32,42±3,6	25,45±2,8	24,24±2,5
22	1214	decanal	1,39±0,1	0,42±0,0	1,45±0,2	0,68±0,0	0,81±0,0	0,72±0,0	0,99±0,1
23	1244	(Z)-isovalerato de 3-hexenil	tr	0,20±0,0	4,50±0,5	0,20±0,0	0,16±0,0	tr	tr
24	1248	3-metil butanoato de hexila	tr	0,28±0,0	nd	0,37±0,0	0,24±0,0	0,32±0,0	0,32±0,0
25'	1254	3-metil hexanoato de butila	tr	2,63±0,5	6,93±0,9	3,24±0,5	2,47±0,4	2,26±0,4	2,00±0,3
26	1277	2-butil-1-octanol	tr	tr	0,89±0,1	tr	tr	tr	tr
27	1274	(E)-2-decenal	tr	1,17±0,2	5,09±0,7	0,92±0,2	0,81±0,2	1,09±0,2	1,08±0,2
28	1290	hexanoato de pentila	tr	tr	0,90±0,1	0,10±0,0	tr	tr	tr
29	1297	nonanoato de etila	0,30±0,0	1,78±0,2	2,32±0,2	1,18±0,1	0,96±0,1	0,89±0,1	1,13±0,1
30	1302	tridecano	tr	0,34±0,0	1,04±0,2	0,21±0,0	tr	tr	tr
31	1312	undecanal	tr	tr	0,44±0,0	tr	tr	tr	tr
32	1318	6-metil-tridecano	tr	tr	0,39±0,0	tr	tr	tr	tr
33	1345	NI	tr	0,26±0,0	0,39±0,0	tr	tr	tr	tr
34	1357	α-cubebeno	9,21±0,2	8,11±0,2	3,04±0,1	2,67±0,1	2,36±0,1	nd	nd
35	1372	2-metil-tridecano	tr	0,61±0,2	tr	tr	0,31±0,0	0,24±0,0	0,60±0,0
36	1377	2,6,10-trimetil-dodecano	nd	nd	4,69±0,4	0,87±0,2	0,39±0,0	0,22±0,0	0,83±0,2
37	1382	NI	0,67±0,0	1,33±0,0	1,89±0,1	0,57±0,0	0,52±0,0	nd	nd
38	1383	butanoato de octila	nd	0,99±0,0	nd	nd	nd	0,42±0,0	0,70±0,0
39	1391	copaeno	0,28±0,0	3,63±0,5	4,11±0,5	2,42±0,4	2,48±0,4	1,73±0,2	2,22±0,3
40	1398	decanoato de etila	0,50±0,1	6,06±0,3	7,52±0,3	4,97±0,2	4,37±0,1	3,73±0,1	4,03±0,1
41	1402	tetradecano	0,27±0,0	6,35±0,3	11,41±0,8	5,23±0,2	3,55±0,2	2,93±0,2	4,13±0,2
42	1412	NI	nd	nd	2,97±0,1	tr	tr	tr	tr

Tabela 1 – Compostos voláteis detectados no suco de caju e coprodutos (1° Processo)  
(Continuação)

Pico	IK	Composto	Suco	Contagem de área x 10 <sup>6</sup>					
				Coprodutos					
				Fibra	1ª lav	2ª lav	3ª lav	4ª lav	5ª lav
43	1416	NI	nd	nd	2,00±0,1	tr	tr	tr	tr
44	1424	cedreno	tr	3,22±0,2	2,22±0,2	1,53±0,1	1,46±0,1	1,00±0,1	1,95±0,1
45	1433	α-santaleno	tr	0,60±0,0	1,73±0,3	tr	tr	tr	tr
46	1439	cariofileno	0,56±0,1	2,81±0,5	2,67±0,4	1,70±0,3	1,55±0,3	1,07±0,2	1,67±0,2
47	1445	(E)-α-bergamoteno	0,36±0,0	2,54±0,3	3,35±0,4	1,29±0,2	1,11±0,1	0,75±0,0	1,19±0,2
48	1451	3-metil octanoato de butila	nd	1,50±0,2	2,74±0,2	0,90±0,1	0,86±0,1	0,73±0,0	0,92±0,1
49	1454	(Z)-geranil-acetona	nd	nd	2,19±0,3	0,95±0,2	0,92±0,2	0,76±0,0	0,98±0,1
50	1461	NI	1,04±0,2	2,74±0,5	4,43±0,6	nd	nd	nd	nd
51	1467	2-metil-tetradecano	0,36±0,0	0,69±0,0	1,87±0,1	0,69±0,0	0,48±0,0	nd	0,42±0,0
52	1475	2,6-di-tert-butil benzoquinona	0,48±0,1	1,11±0,1	5,82±0,4	0,61±0,1	0,47±0,0	0,69±0,0	0,65±0,0
53	1484	(E)-cinamato de etila	1,74±0,3	1,84±0,3	16,99±2,6	1,71±0,2	1,60±0,2	1,43±0,2	1,56±0,2
54	1491	selineno	nd	2,20±0,2	6,06±0,5	1,01±0,1	0,99±0,1	0,88±0,1	0,98±0,1
55	1501	γ-muroloeno	nd	6,89±0,4	12,78±1,8	5,71±0,6	5,46±0,6	4,69±0,5	5,57±0,7
56	1506	pentadecano	0,85±0,2	nd	1,63±0,3	nd	nd	nd	nd
57	1513	β-germacreno	tr	0,71±0,0	5,60±0,2	2,77±0,1	2,68±0,1	2,52±0,1	2,86±0,1
58	1517	γ-elemeno	tr	2,41±0,3	tr	tr	tr	tr	tr
59	1522	β-bisaboleno	1,06±0,3	1,36±0,2	0,81±0,1	nd	nd	nd	nd
60	1534	δ-cadineno	0,42±0,0	3,40±0,3	3,71±0,3	1,84±0,2	1,77±0,2	1,65±0,1	1,81±0,2
61	1551	cadin-1,4-dieno	tr	0,61±0,0	0,33±0,0	tr	tr	tr	tr
62	1562	ácido dodecanóico	tr	tr	1,26±0,2	tr	tr	tr	tr
63	1574	NI	tr	0,72±0,1	1,15±0,1	0,42±0,0	0,51±0,0	0,43±0,0	0,49±0,0
64	1594	dodecanoato de etila	tr	1,05±0,2	2,18±0,2	0,94±0,1	0,76±0,1	1,01±0,1	0,85±0,1
65	1603	hexadecano	0,36±0,0	1,79±0,2	1,12±0,1	2,66±0,2	1,05±0,1	1,26±0,01	1,00±0,0
66	1618	tetradecanal	0,44±0,1	0,49±0,0	0,69±0,0	0,54±0,0	0,46±0,0	0,67±0,0	0,95±0,1
67	1645	2,6,10-trimetil-pentadecano	0,92±0,2	0,39±0,0	1,59±0,2	0,32±0,0	tr	tr	tr
68	1680	1-tetradecanol	0,32±0,0	tr	4,13±0,2	0,45±0,0	0,28±0,0	0,47±0,0	0,45±0,0
69	1693	γ-dodecalactona	2,09±0,6	2,87±0,3	4,70±0,3	3,31±0,2	3,84±0,4	4,40±0,5	3,13±0,2
70	1701	heptadecano	tr	0,80±0,1	0,84±0,1	0,77±0,0	0,58±0,0	0,56±0,0	tr
71	1720	pentadecanal	tr	0,89±0,1	2,87±0,3	0,79±0,0	1,37±0,1	1,15±0,1	1,57±0,1
72	1758	ácido tetradecanóico	tr	tr	3,83±0,5	0,54±0,0	tr	tr	tr
73	1765	NI	0,47±0,1	1,97±0,5	3,34±0,7	1,17±0,4	1,07±0,2	1,12±0,2	1,31±0,2
74	1801	octadecano	tr	0,14±0,0	0,46±0,0	0,41±0,0	tr	tr	tr
75	1822	hexadecanal	tr	1,75±0,2	2,76±0,2	0,77±0,0	0,69±0,0	0,61±0,0	0,83±0,1
76	1828	ácido pentadecanóico	tr	tr	0,34±0,0	tr	tr	tr	tr
77	1857	NI	tr	tr	1,39±0,2	tr	tr	tr	tr
78	1884	1-hexadecanol	tr	tr	4,10±0,2	0,98±0,0	tr	tr	1,70±0,1
79	1901	NI	tr	tr	1,29±0,1	tr	0,63±0,0	6,26±0,3	tr
80	1938	ácido 9-hexadecenóico	tr	tr	2,87±0,2	tr	tr	tr	tr

IK: Índice de Kovats na coluna DB5; NI: não identificado; nd: não detectado; tr: traços

Muitos ésteres foram detectados no suco como “traços” assim como nos resíduos, ou foram aumentando a quantidade em área conforme as extrações realizadas pelas prensagens: butanoato de amila (pico 13), heptanoato de etila (16), isovalerato de amila (18), 7-octenoato de etila (20), octanoato de etila (21), Z isovalerato de 3-hexenil (23), isovalerato de hexila (24), hexanoato de isoamila (25), hexanoato de amila (28), butanoato de octila (38), octanoato de isoamila (48), dodecanoato de etila (64) – odoríferos – nonanoato de etila (29), decanoato de etila (40) e cinamato de etila (53).

Comportamento similar foi observado para terpenos, pois limoneno (pico 11), terpinoleno (15), cedreno (44),  $\alpha$ -santaleno (45),  $\beta$ -germacreno (57), cadien-1,4-dieno (61) e  $\gamma$ -elemeno (pico 58) foram encontrados no suco com menor área. Os terpenos copaeno (39) e cariofileno (46) – ambos odoríferos no suco de caju – bergamoteno (47) e cadineno (60) aumentaram da primeira para segunda lavagens e depois decresceram com o decorrer das lavagens, assim como a maioria dos aldeídos e álcoois. Em relação aos hidrocarbonetos, apenas tridecano, pentadecano, hexadecano e 2, 6, 10-trimetil-pentadecano foram detectados no suco. Os demais foram incorporados nas fibras com as lavagens, provenientes do revestimento da cera do caju.

A função orgânica minoritária foi o ácido carboxílico. Entre esses compostos foi detectado o ácido acético. Esse composto é proveniente de uma fermentação incipiente da matéria-prima e não faz parte do perfil volátil da fruta no seu estado natural, mas apresenta um forte impacto odorífero no suco, com um aroma desagradável (SAMPAIO et al., 2011). No entanto, como mostrado na Tabela 1, o ácido acético foi encontrado apenas até a primeira lavagem (segunda prensagem), sendo detectado como “traço” nos coprodutos das prensagens subsequentes, indicando que as sucessivas lavagens foram eficazes para redução de sua área, e que o último produto está com menor quantidade desse odor indesejável.

Alguns compostos voláteis presentes no suco ainda foram detectados na fibra da última lavagem: butanoato de 3-metil butila (pico 12), (*E*) 2-nonen-1-ol (17), octanoato de etila (21), decanal (22), nonanoato de etila (29), copaeno (39), decanoato de etila (40), tetradecano (41), cariofileno (46), (*E*)  $\alpha$ -bergamoteno (47), 2-metil-tetradecano (51), 2,6-di-ter-butyl benzoquinona (52), (*E*) cinamato de etila (53),  $\delta$ -cadineno (60), hexadecano (65), tetradecanal (66), tetradecanol (68),  $\gamma$ -dodelactona (69) e um éster não identificado (pico 73). Octanoato de etila tornou-se um composto principal no resíduo da quinta lavagem, e terpenos, ainda que detectados em quantidades menores, têm thresholds muito baixos, apresentando alto impacto odorífero.

### 5.1.2 Análise de Componentes Principais (ACP)

Os dados obtidos da composição de voláteis do suco e bagaços de caju foram analisados por Análise de Componentes Principais (ACP), com a finalidade de se determinar a contribuição dos compostos para discriminar as amostras. Uma seleção de variáveis foi necessária a fim de tornar essa análise exploratória mais eficaz. A matriz final utilizada para a análise foi baseada a partir da área do pico do cromatograma de 14 compostos voláteis que foram selecionados por terem sido determinados por Garruti e colaboradores (2003), Macleod e Troconis (1982) e demais pesquisadores (SAMPAIO et al., 2011; BIASOTO, 2013; GARRUTI et al., 2010 e VALIM et al., 2003) como sendo compostos odoríferos de média e alta intensidade e, por conseguinte, importantes para a formação do aroma e sabor característicos de caju.

A Figura 17A apresenta o gráfico das variáveis (compostos voláteis), nas duas primeiras componentes. Ao todo, as componentes F1 e F2 explicaram 84,54% da variação entre os produtos estudados. Cada composto volátil é representado por um vetor, cuja direção indica a região de crescimento da variável e a decomposição nos eixos indica a importância da variável naquele eixo para discriminar as amostras.

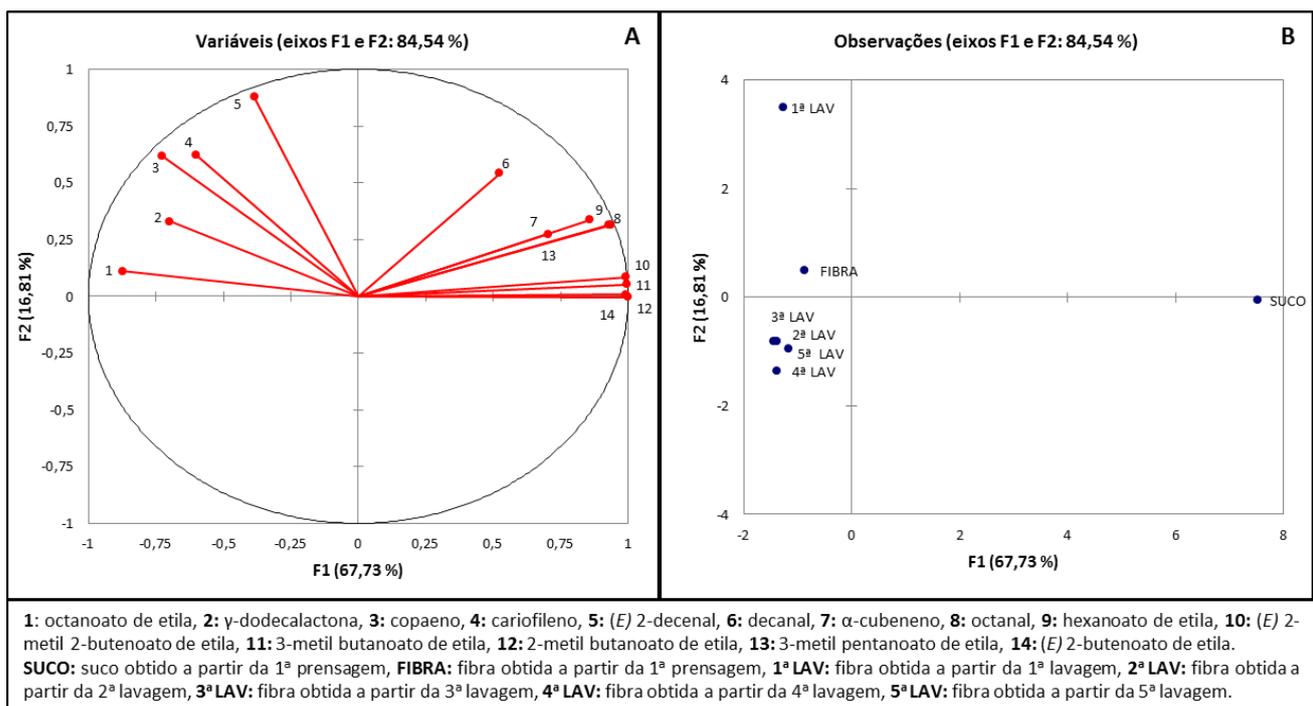
A Figura 17B constitui o gráfico das observações, no qual as amostras localizadas na mesma região do espaço apresentam perfis de voláteis semelhantes entre si. A ACP discriminou quatro grupos de amostras: um grupo formado somente pelo suco, outro grupo formado pela fibra original (da primeira prensagem para extração do suco); um terceiro grupo formado pela fibra da primeira lavagem (1ª lav); e o último grupo formado pelas fibras da segunda, terceira, quarta e quinta lavagens (2ª lav, 3ª lav, 4ª lav, 5ª lav; respectivamente). Verifica-se que a componente F1 separou o suco das fibras, enquanto a F2 separou as fibras entre si.

Ao sobrepor as Figuras 17A e 17B, as amostras ficam localizadas próximas aos vetores (variáveis) que as caracterizam. O suco mostrou rico perfil de compostos voláteis odoríferos, com elevado teor de decanal (vetor 6),  $\alpha$ -cubebeno (vetor 7), octanal (vetor 8) e principalmente ésteres, representados pelos vetores 9 a 14, os quais apresentavam aromas “doce” e “frutal” e “de caju” em estudos de olfatométrica anteriormente citados. Por sua vez, com as lavagens e prensagens, as fibras reduziram ou perderam a maior parte dos ésteres odoríferos, juntamente com os aldeídos octanal e decanal e o terpeno  $\alpha$ -cadineno, mas apresentaram os compostos octanoato de etila (vetor 1),  $\gamma$ -dodecalactona (vetor 2), (E) 2-

decanal (vetor 5), copaeno (vetor 3) e cariofileno (vetor 4) em quantidades maiores que encontrados no suco, permanecendo nas fibras até a última lavagem (Tabela 1).

Na Figura 17B, pode-se também constatar que a 1ª lavagem é localizada mais a cima e à esquerda do que a fibra, em direção a esses compostos que são mais abundantes na região do quadrante superior, corroborando com o que foi discutido na Tabela 1, que a fibra da 1ª lavagem apresentou maiores quantidades de compostos voláteis que a fibra. Coprodutos da segunda, terceira, quarta e quinta lavagens – localizados no quadrante inferior esquerdo (Figura 17B) – apresentaram perfil de voláteis semelhantes entre eles, no entanto mais pobres que a fibra inicial.

Figura 17 – Análise de Componentes Principais (ACP) dos compostos voláteis odoríferos do *headspace* do suco de caju e dos coprodutos. A: Gráfico das variáveis (compostos voláteis); B: Gráfico das observações (amostras).



Pode-se ainda concluir que os cinco compostos com odor ativo detectados nas últimas lavagens em altas quantidades (octanoato de etila,  $\gamma$ -dodecalactona, (*E*) 2-decanal, copaeno e cariofileno) apresentam grande importância para o aroma característico do caju.

### 5.1.3 Análise Sensorial de intensidade de aroma

Os resultados encontrados na análise sensorial corroboraram com os dados descritos acima. A Tabela 2 ilustra os valores médios obtidos pelo painel sensorial para a intensidade do aroma característico do caju. Observa-se um aroma mais intenso na fibra original e na fibra da primeira lavagem. Nas lavagens subsequentes o aroma foi bastante reduzido, mas ainda permaneceu até a quinta lavagem da fibra. Houve diferença significativa ( $\alpha = 0,05$ ) apenas entre a primeira e segunda lavagens.

Pode-se concluir que uma lavagem não foi suficiente para reduzir o aroma das fibras de caju. Com duas lavagens o aroma diminuiu significativamente, mas não desapareceu nas lavagens sucessivas. Dessa forma, o processo tecnológico de lavagem da fibra de caju deve seguir até a segunda lavagem, visando economia de água, energia, tempo e demais custos operacionais.

Alguns julgadores associaram as fibras das últimas lavagens aos descritores “plástico”, “PVC” e “sem aroma de caju”. Os compostos responsáveis por esse aroma são, provavelmente, terpenos e aldeídos permanentes nas últimas fibras – como  $\beta$ -germacreno,  $\delta$ -cadineno e decanal – descritos por provadores de Garruti e colaboradores (2006) com os mesmos termos.

Tabela 2 – Média do painel sensorial de aroma de caju nas fibras lavadas.

	Fibra	1ª lav	2ª lav	3ª lav	4ª lav	5ª lav
<b>Média</b>						
<b>painel</b>	4,68a	4,22a	2,96b	2,54b	2,18b	2,46b

Médias com letras iguais não diferem significativamente ( $\alpha = 0,05$ ) pelo teste REGWq.

## 5.2 SEGUNDO PROCESSO

### 5.2.1 Composição volátil do suco e dos extratos brutos do caju

A partir do processamento do pedúnculo de caju para produção do extrato bruto (pigmento) foram obtidos o suco integral e os extratos corantes de seis prensagens. A determinação do perfil de voláteis das amostras (por HS-SPME e CG-MS) propiciou a detecção de 88 picos (Tabela 3). Destes, 77 compunham o perfil do suco de caju, dos quais 73 foram identificados (94,81% da área total do cromatograma). A maioria dos voláteis no suco era constituída por ésteres (25 compostos, correspondendo a 79,70% da área), seguida de terpenos (15 compostos, representando 10,45% da área total), ácidos carboxílicos (6 compostos, 3,38%), aldeídos (3 compostos, 1,93%), hidrocarbonetos (2 compostos, 1,78%) e álcoois (2 compostos, 1,52%), (Figura 18, Tabela 3).

Estudos realizados em 2010 mostraram as diferentes composições voláteis de suco de caju provenientes dos diferentes clones: CCP 76, CCP 06, CCP 09, CCP 1001 (SOUSA et al., 2010). A técnica utilizada foi microextração em fase sólida (HS-SPME), com a fibra CAR/DVB/PDMS e a identificação dos compostos por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Os autores concluíram que a classe química majoritária em todos os clones era a de ésteres (39,58% para CCP 76, 47,22% para CCP 1001, 43,90% para CCP 09). O clone CCP 06 apresentou maior similaridade com os coprodutos da presente pesquisa, pois ésteres e terpenos foram predominantes no trabalho de Sousa e colaboradores, 2010: 40% e 25,71%, respectivamente.

Utilizando a mesma técnica de isolamento (HS-SPME) e de identificação do perfil de voláteis, além de caracterização físico-química de suco de caju clarificado, Sousa e Brito (2013) verificaram a eficiência de resinas no processo de desodorização do suco. Houve redução da quantidade inicial de constituintes voláteis em 14,05% e 15,72% pelas resinas XAD 4 e FPX 66, respectivamente. Além disso, os ésteres também foram majoritários e alguns constituintes foram comuns aos deste estudo, como hexanal, butanoato de etila, (*E*) 2-butanoato de etila, 2 e 3 butanoato de metila e hexanoato de etila.

Ao verificar o poder odorífero de voláteis formados por degradação térmica de carotenoides em suco de caju, ZEPKA et al. (2009) detectaram 72 compostos voláteis por FID, destes, 33 foram identificados por GC-MS. A maioria de constituintes observados pertencia à classe dos terpenos, também encontrados em grande quantidade nesta pesquisa, especialmente nos extratos das últimas prensagens.

A fim de desenvolver uma bebida fermentada de caju semelhante ao vinho, foram analisados o perfil de voláteis e a influência de compostos odoríferos na bebida (GARRUTI et al., 2006). Os voláteis foram extraídos do *headspace* por sucção, capturados em armadilha Porapak Q e eluídos do polímero com acetona. Além da predominância de ésteres na bebida fermentada, foi detectada alta concentração de presença de compostos como ácido acético e estireno, ausentes na matéria-prima, o que sugere que o material do presente trabalho sofreu fermentação durante o processo.

A Figura 19 apresenta a contagem de área dos picos cromatográficos por classe química em cada um dos coprodutos. Os ésteres foram majoritários em todas as amostras analisadas. O comportamento dessa classe entre os coprodutos foi variável, sendo mais incidente na amostra da 2ª prensagem e menos ocorrente nos extratos brutos das últimas prensagens. As demais funções observadas exibiram contagem de área quase lineares, não havendo diferença significativa entre as prensagens.

Os extratos da 4ª e 5ª prensagens exibiram maior contagem em área dos compostos, em especial ésteres, aldeídos e terpenos. No entanto, os álcoois e os ácidos carboxílicos foram majoritários em área no pigmento da 5ª prensagem. A  $\gamma$ -dodecalatona apresentou maior área nos pigmentos da 4ª e 5ª prensagens. Os hidrocarbonetos se mostraram quase constantes entre as amostras analisadas.

A Tabela 3 expõe o comportamento dos compostos individualmente. Os compostos odoríferos 2- e 3-metil butanoato de etila (picos 6 e 7), (*E*)-2-metil 2-butenoato de etila (pico 12), 3-metil pentanoato de etila e hexanoato de etila (picos 14 e 16) apresentaram elevada concentração em área nos produtos iniciais, mas foram decrescendo até os produtos finais. Os compostos hexanal (pico 3) e estireno (10) – ambos odoríferos – apresentaram, no suco, área menor que 10.000 (slope), mas apareceram com maior área já na segunda prensagem. O hexanal aumentou na terceira prensagem, mas foi reduzido drasticamente a partir da quarta prensagem. O estireno, por outro lado, manteve-se constante até a última prensagem.

Figura 18 – Área relativa dos compostos voláteis no suco de caju, por classes químicas.

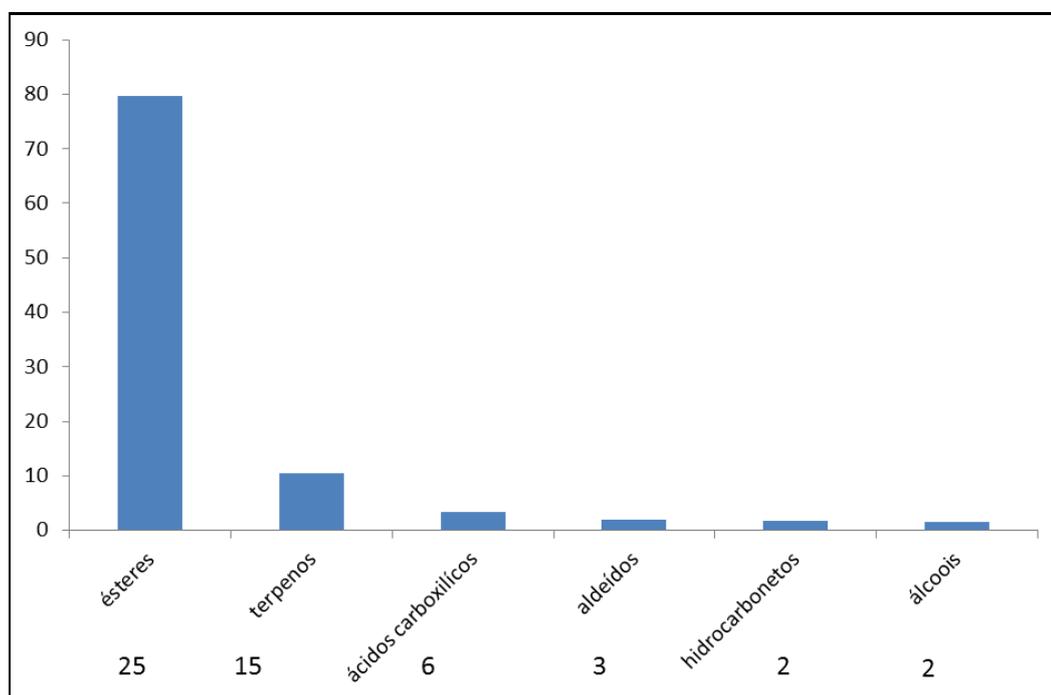


Figura 19 – Contagem de área do cromatograma, por classes químicas, dos coprodutos das prensagens do 2º Processo.

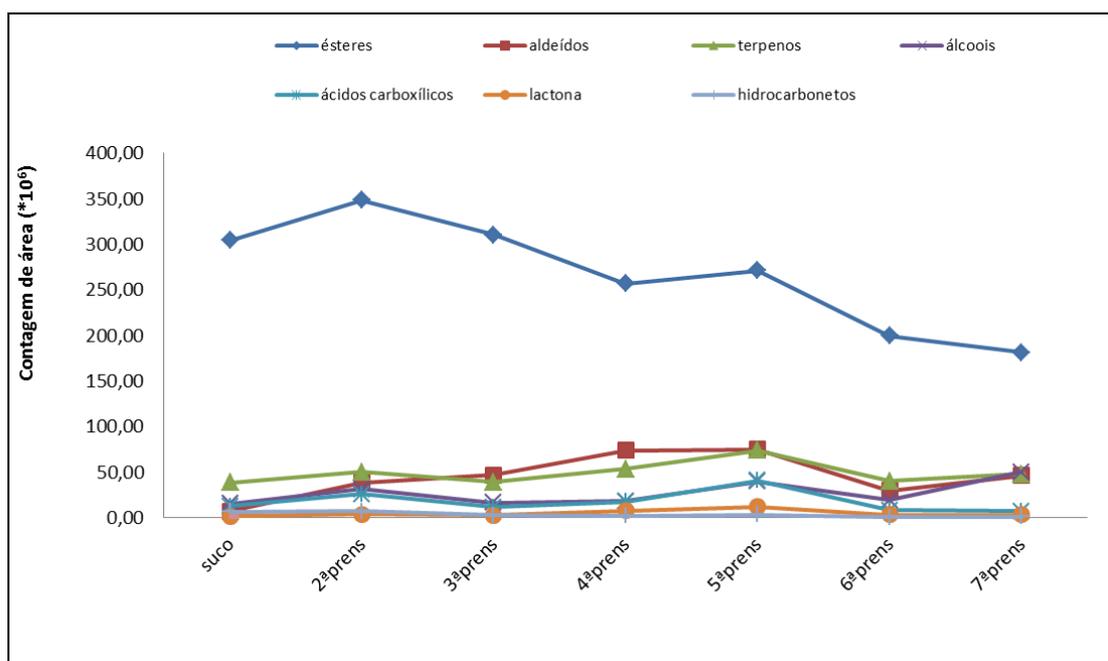


Tabela 3 – Compostos voláteis detectados no suco de caju e coprodutos (2º Processo)

Pico	IK	Composto	Contagem de área x 10 <sup>6</sup>						
			Suco	Coprodutos					
				2ª prens	3ª prens	4ª prens	5ª prens	6ª prens	7ª prens
1	<800	ácido acético	5,96±0,7	11,22±1,4	8,24±0,4	13,43±2,7	30,41±3,5	2,71±0,3	3,69±0,5
2	<800	3-metil butanoato de metila	2,34±0,4	1,27±0,2	tr	tr	0,43±0,0	tr	0,20±0,0
3	808	hexanal	tr	11,62±1,4	14,61±1,9	4,61±0,5	5,77±0,7	3,90±0,1	6,41±0,3
4	810	butanoato de etila	14,40±1,9	4,54±0,5	10,42±0,6	7,80±0,4	3,89±0,1	2,38±0,4	Tr
5	857	(E)-2-butenato de etila	1,24±0,2	1,13±0,1	1,05±0,2	tr	tr	tr	Tr
6	860	2-metil butanoato de etila	5,23±0,7	1,64±0,2	3,53±0,5	0,85±0,0	1,03±0,1	0,24±0,0	Tr
7	865	3-metil butanoato de etila	119,77±30,7	87,19±8,2	77,33±7,1	18,25±4,5	32,03±3,5	18,52±4,5	13,66±1,9
8	880	1-hexanol	tr	5,52±0,7	6,07±0,3	4,46±0,2	4,03±0,5	3,07±0,5	2,84±0,3
9	890	3-metil pentanoato de metila	nd	0,58±0,0	0,18±0,0	nd	tr	tr	tr
10	892	estireno	tr	4,10±0,5	4,14±0,5	2,62±0,2	4,82±0,5	3,37±0,5	4,63±0,7
11	910	pentanoato de etila	tr	1,41±0,1	tr	tr	tr	tr	tr
12	956	(E)-2-metil 2-butenato de etila	10,98±0,6	11,51±1,4	9,49±1,2	4,27±0,5	5,32±0,7	3,23±0,4	2,79±0,3
13	968	pentanoato de propila	0,70±0,1	1,05±0,1	0,85±0,1	0,18±0,0	0,57±0,0	0,09±0,0	tr
14	975	3-metil pentanoato de etila	5,41±0,6	8,37±0,4	6,91±0,9	2,92±0,2	4,02±0,5	2,45±0,2	2,18±0,1
15	981	4-metil pentanoato de etila	4,56±0,1	2,71±0,3	2,29±0,3	0,94±0,1	1,25±0,2	0,77±0,1	0,68±0,1
16	1003	hexanoato de etila	46,27±4,4	73,66±7,0	63,36±6,8	28,33±4,5	43,08±4,2	28,68±3,8	25,13±2,3
17	1008	octanal	nd	nd	7,22±0,4	3,22±0,2	3,89±0,2	2,51±0,1	2,68±0,1
18	1009	3-metil butil-ciclopentano	1,51±0,1	6,78±0,7	nd	tr	tr	tr	tr
19	1015	(Z)-3-hexenoato de etila	0,05±0,0	0,08±0,1	0,71±0,1	tr	tr	tr	tr
20	1038	2-etil 1-hexanol	tr	0,54±0,1	0,54±0,1	0,33±0,0	0,34±0,1	0,27±0,0	0,23±0,2
21	1054	2-hexenoato de etila	1,59±0,1	2,51±0,2	2,12±0,2	0,71±0,1	1,82±0,1	1,21±0,1	1,29±0,2
22	1056	3-metil butanoato de butila	1,61±0,2	2,91±0,3	2,87±0,3	0,92±0,1	3,18±0,5	1,62±0,2	1,60±0,1
23	1064	2-hidroxi-4-metil pentanoato de etila	52,27±5,0	72,73±6,4	70,58±7,1	102,03±0,3	76,15±6,5	66,55±5,8	77,46±6,7
24	1074	3-hidroxi butanoato de butila	3,59±0,2	3,79±0,4	2,09±0,1	6,90±0,9	6,78±0,7	2,64±0,2	3,39±0,4
25	1079	1-octanol	3,28±0,5	4,49±0,7	4,18±0,5	3,65±0,4	1,91±0,2	2,54±0,2	2,30±0,3
26	1098	heptanoato de etila	2,92±0,2	3,07±0,4	3,58±0,5	3,13±0,4	3,20±0,4	3,17±0,4	3,41±0,5
27	1102	linalol	nd	0,27±0,0	nd	nd	nd	nd	nd
28	1108	nonanal	4,68±0,5	16,11±2,0	20,27±4,5	15,87±0,9	15,21±0,9	11,05±2,1	14,65±2,0
29	1128	octanoato de metila	nd	0,54±0,1	0,51±0,1	1,46±0,2	0,38±0,1	0,43±0,2	0,14±0,0
30	1148	3-metil butanoato de pentila	0,43±0,2	1,11±0,5	0,68±0,2	3,06±0,9	2,80±0,5	1,14±0,4	2,24±0,5
31	1177	benzoato de etila	6,40±2,0	13,16±3,4	9,23±2,8	8,67±2,1	8,96±2,2	5,14±0,8	5,97±0,9
32	1190	7-octenoato de etila	0,67±0,1	2,51±0,3	1,95±0,2	3,96±0,4	2,19±0,4	0,84±0,1	1,40±0,2
33	1193	hexanoato de butila	tr	0,98±0,1	0,80±0,1	1,49±0,2	1,09±0,2	nd	0,46±0,0
34	1197	octanoato de etila	3,11±0,4	12,77±2,1	15,78±2,4	12,20±1,9	18,79±4,5	11,66±2,0	13,84±2,2
35	1210	decanal	1,66±0,1	4,18±0,9	1,58±0,2	7,66±1,4	8,46±1,5	0,83±0,1	2,00±0,5
36	1239	(Z)-3-metil butanoato de 3-hexenila	tr	0,61±0,1	0,27±0,0	tr	tr	0,19±0,0	0,25±0,0
37	1245	3-metil butanoato de hexila	nd	nd	0,36±0,1	17,58±3,8	15,77±2,8	0,99±0,1	4,62±0,7
38	1249	benzeno-acetato de etila	0,66±0,1	2,25±0,4	1,16±0,2	1,16±0,2	1,60±0,2	4,04±0,5	tr
39	1253	3-metil hexanoato de butila	0,51±0,1	1,78±0,2	1,92±0,3	9,08±1,9	7,17±1,4	5,17±1,2	6,58±1,2
40	1264	NI	2,35±0,5	3,75±0,7	tr	2,92±0,5	7,62±1,5	nd	nd
41	1268	(E)-2-decenal	tr	4,09±0,8	1,64±0,2	39,40±4,5	38,53±4,0	10,30±2,1	18,96±4,0
42	1270	ácido nonanóico	2,74±0,7	tr	tr	tr	tr	tr	tr
43	1275	1-decanol	tr	1,05±0,1	tr	0,44±0,1	tr	tr	tr
44	1299	3-hidroxi-butanoato de metila	4,31±0,5	1,43±0,2	nd	nd	tr	tr	tr
45	1357	α-cubebeno	tr	tr	tr	2,20±0,4	3,58±0,5	0,96±0,1	1,01±0,1

IK: Índice de Kovats na coluna DB5; NI: não identificado; nd: não detectado; tr: traços

Tabela 3 – Compostos voláteis detectados no suco de caju e coprodutos (2° Processo)  
(Continuação)

Pico	IK	Composto	Contagem de área x 10 <sup>6</sup>						
			Suco	Coprodutos					
				2 <sup>a</sup> prens	3 <sup>a</sup> prens	4 <sup>a</sup> prens	5 <sup>a</sup> prens	6 <sup>a</sup> prens	7 <sup>a</sup> prens
46	1370	ledano	nd	0,97±0,1	0,22±0,0	nd	3,95±0,6	tr	0,36±0,1
47	1376	2-butil 2-octenal	tr	tr	0,23±0,0	nd	nd	nd	nd
48	1382	3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexenil-2-propenal	0,72±0,1	1,32±0,2	0,73±0,1	1,80±0,2	2,20±0,4	0,45±0,1	0,66±0,1
49	1388	copaeno	0,44±0,1	1,22±0,2	2,42±0,4	2,79±0,4	3,88±0,5	2,01±0,3	2,36±0,3
50	1394	decanoato de etila	0,28±0,0	1,10±0,1	1,42±0,2	2,22±0,3	3,19±0,4	1,54±0,1	1,83±0,2
51	1398	isoledeno	nd	nd	nd	2,65±0,3	3,23±0,4	1,39±0,1	1,68±0,2
52	1401	tetradecano	0,45±0,1	1,55±0,1	1,57±0,2	nd	nd	nd	nd
53	1422	cedreno	0,87±0,1	1,36±0,2	0,96±0,1	1,55±0,1	1,74±0,1	0,80±0,1	0,78±0,1
54	1430	α-santaleno	0,55±0,1	0,37±0,0	0,31±0,0	0,15±0,0	0,19±0,0	0,13±0,0	0,13±0,0
55	1438	cariofileno	6,81±1,4	3,72±0,5	4,13±0,6	2,75±0,3	3,41±0,4	2,86±0,4	3,27±0,5
56	1443	(E)-α-bergamoteno	7,81±2,0	3,34±0,6	3,11±0,5	9,64±2,4	7,10±1,8	3,27±0,7	4,39±0,9
57	1448	3-metil octanoato de butila	tr	tr	0,72±0,1	0,38±0,1	0,48±0,1	0,85±0,1	1,21±0,2
58	1452	(E)-6,10-dimetil 5,9-undecadien-2-ona	tr	1,84±0,2	0,74±0,1	0,41±0,1	1,17±0,2	0,68±0,1	0,81±0,1
59	1467	(Z)-β-farneseno	2,26±0,5	2,19±0,4	3,07±0,7	0,70±0,1	3,44±0,5	0,68±0,1	0,72±0,1
60	1473	(Z)-α-bisabolene	4,30±0,9	7,21±1,6	3,60±0,5	3,32±0,5	5,50±1,2	tr	0,89±0,1
61	1479	3-fenil-propenoato de etila	4,65±0,9	8,23±2,9	4,59±0,7	5,51±0,9	14,28±4,0	7,02±2,2	3,60±0,5
62	1488	γ-muruoleno	2,86±0,4	3,06±0,5	1,99±0,2	6,80±1,1	10,06±1,5	4,81±0,6	5,24±0,8
63	1496	(E)-β-farneseno	2,63±0,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd
64	1497	germacreno D	tr	6,93±1,2	9,22±3,2	11,77±3,6	15,15±4,1	11,79±1,6	13,12±4,0
65	1507	α-selineno	1,50±0,3	tr	0,62±0,1	tr	tr	tr	0,44±0,1
66	1512	γ-elemeno	tr	tr	1,39±0,2	1,42±0,2	nd	1,66±0,2	nd
67	1516	β-bisaboleno	4,16±0,5	4,93±0,4	1,68±0,2	2,56±0,3	4,08±0,5	3,38±0,5	5,39±0,7
68	1523	β-himachaleno	0,73±0,1	tr	tr	nd	nd	0,41±0,1	0,90±0,1
69	1531	δ-cadinene	1,51±0,2	3,47±0,4	2,21±0,3	2,17±0,2	3,43±0,5	2,43±0,2	2,55±0,2
70	1548	NI	0,65±0,1	2,04±0,2	0,50±0,1	0,46±0,1	0,14±0,0	0,48±0,1	nd
71	1557	eremofileno	0,22±0,0	tr	tr	nd	nd	nd	nd
72	1561	ácido dodecanóico	0,53±0,1	1,48±0,2	0,73±0,1	tr	0,85±0,1	tr	tr
73	1584	NI	nd	1,00±0,2	0,51±0,1	0,50±0,1	0,39±0,1	0,44±0,1	0,52±0,1
74	1593	dodecanoato de etila	nd	0,97±0,1	0,54±0,1	1,13±0,2	1,55±0,2	0,38±0,1	0,43±0,1
75	1601	hexadecano	tr	1,07±0,2	0,31±0,0	0,71±0,1	tr	tr	0,41±0,0
76	1645	NI	tr	6,09±1,2	tr	tr	4,65±0,9	tr	tr
77	1653	2,6,10-trimetil pentadecano	6,03±1,2	3,95±0,7	0,50±0,1	1,42±0,2	2,89±0,5	0,44±0,1	0,40±0,1
78	1662	1,1-oxibis octano	tr	1,60±0,2	tr	tr	0,69±0,1	tr	tr
79	1679	1-tetradecanol	2,27±0,5	4,06±0,7	0,12±0,0	1,25±0,1	5,84±0,8	0,13±0,0	0,11±0,0
80	1688	γ-dodecalactona	1,51±0,2	3,48±0,7	2,24±0,4	7,24±0,9	11,91±2,1	3,15±0,5	3,20±0,5
81	1756	ácido tetradecanóico	1,06±0,2	3,39±0,4	0,76±0,1	1,48±0,2	1,80±0,2	0,99±0,1	0,64±0,1
82	1765	NI	tr	tr	0,55±0,1	0,68±0,1	0,48±0,1	0,58±0,1	0,64±0,1
83	1819	hexadecanal	nd	0,68±0,1	0,22±0,0	0,73±0,1	0,43±0,1	0,46±0,1	0,47±0,1
84	1855	ácido pentadecanóico	0,34±0,0	1,59±0,2	tr	0,72±0,1	0,64±0,1	0,16±0,0	tr
85	1863	di-2-metil fitalato de propila	nd	1,29±0,2	0,31±0,1	0,91±0,1	1,31±0,2	1,26±0,2	0,89±0,1
86	1881	1-hexadecanol	tr	1,19±0,2	0,30±0,0	0,37±0,0	0,79±0,1	0,68±0,1	tr
87	1936	ácido 9-hexadecenóico	tr	1,34±0,2	tr	tr	0,97±0,1	0,51±0,1	Tr
88	1957	ácido n-hexadecanóico	1,69±0,2	6,64±1,2	1,29±0,2	1,63±0,2	5,78±0,9	3,48±0,6	2,72±0,4

IK: Índice de Kovats na coluna DB5; NI: não identificado; nd: não detectado; tr: traços

Ésteres como octanoato de metila, 3-metil butanoato de hexila e dodecanoato de etila não foram detectados no suco, somente nos extratos brutos (pigmentos), enquanto que pentanoato de etila, hexanoato de butila e 3-metil octanoato de butila foram encontrados no suco apenas como “traços” – baixa contagem de área. Esses compostos estavam ligados física ou quimicamente à matriz (suco e fibra), já que foram liberados apenas com a atuação mecânica da prensa.

Os terpenos  $\alpha$ -cubebeno e germacreno D apresentaram comportamento semelhante, pois foram identificados no suco como “traços”, encontrados com maior área apenas nas prensagens sucessivas. No entanto,  $\beta$ -bisaboleno e  $\beta$ -himachaleno, (Z)-  $\beta$ -farneseno e (Z)  $\alpha$ -bisabolene foram detectados nos coprodutos iniciais, mas diminuíram nos finais. Outros compostos, como delta-cadineno e cariofileno (ambos de elevado impacto odorífero) foram observados em todas as amostras, permanecendo praticamente constantes até as últimas prensagens.

Os odoríferos octanal, nonanal e (E) 2-decenal também estavam ligados à matriz, aparecendo nos pigmentos subsequentes em quantidade superior aos anteriores. Os compostos decanal e hexadecanal atuaram de forma semelhante, com maior área nos extratos da quarta e quinta prensagens.

A maioria dos álcoois analisados apresentou similaridade em área, sendo residentes nas últimas amostras, como 1-octanol, característico de odor “metálico”, “enxofre” (VALIM et al., 2003). No entanto, 1-decanol não manteve tal frequência, expressando-se em maior quantidade no pigmento da 2ª prensagem.

Os hidrocarbonetos tetradecano e hexadecano mostraram-se divergentes: o primeiro se manifestou apenas nas primeiras prensagens, enquanto o segundo nos primeiros extratos brutos e no último. O volátil 2,6,10-trimetil pentadecano mostrou-se presente em todas as amostras, com maior teor no suco de caju.

Ácidos nonanóico, dodecanóico e pentadecanóico apareceram somente nas primeiras prensagens, diferentemente dos ácidos tetradecanóico e hexadecanóico, que permaneceram em todas as etapas do processo. O ácido 9-hexadecenóico incidiu com maior área nos extratos das segunda e quinta prensagens.

### 5.2.2 Análise de Componentes Principais (ACP)

Os resultados foram submetidos à Análise de Componentes Principais (ACP), com o intuito de identificar similaridades e diferenças entre as amostras com relação ao perfil de voláteis de maior incidência odorífera. Um eixo de variáveis de dezoito voláteis foi escolhido para compor a matriz final a ser utilizada na análise, a partir das áreas dos picos do cromatograma desses compostos. Tais substâncias foram determinadas na literatura por diversos autores (GARRUTI et al., 2003; VALIM et al. 2003; GARRUTI et al., 2006; ZEPKA et al., 2009; SOUSA e BRITO, 2013) como odoríferos de média e alta intensidade, fundamentais para o aroma e sabor de caju.

A Figura 20 demonstra a Análise de Componentes Principais (ACP) dos dados gerados pela matriz selecionada. Na ACP, as variações existentes entre as amostras são expressas em eixos ortogonais (BIASOTO, 2013). A Figura 20 ilustra o gráfico das variáveis (compostos voláteis) e das observações (amostras). As componentes F1 e F2, juntas, somaram 75,40% da variabilidade entre as amostras analisadas.

O gráfico das observações é representado pela Figura 20B, o qual distribui os coprodutos conforme a semelhança entre os perfis de voláteis. Foram formados três grupos de amostras: o suco, os extratos das 2ª e 3ª prensagens e um terceiro grupo constituído pelos extratos das 4ª, 5ª, 6ª e 7ª prensagens. Observando a Figura 20A, pode-se ver o comportamento dos compostos odoríferos em cada produto.

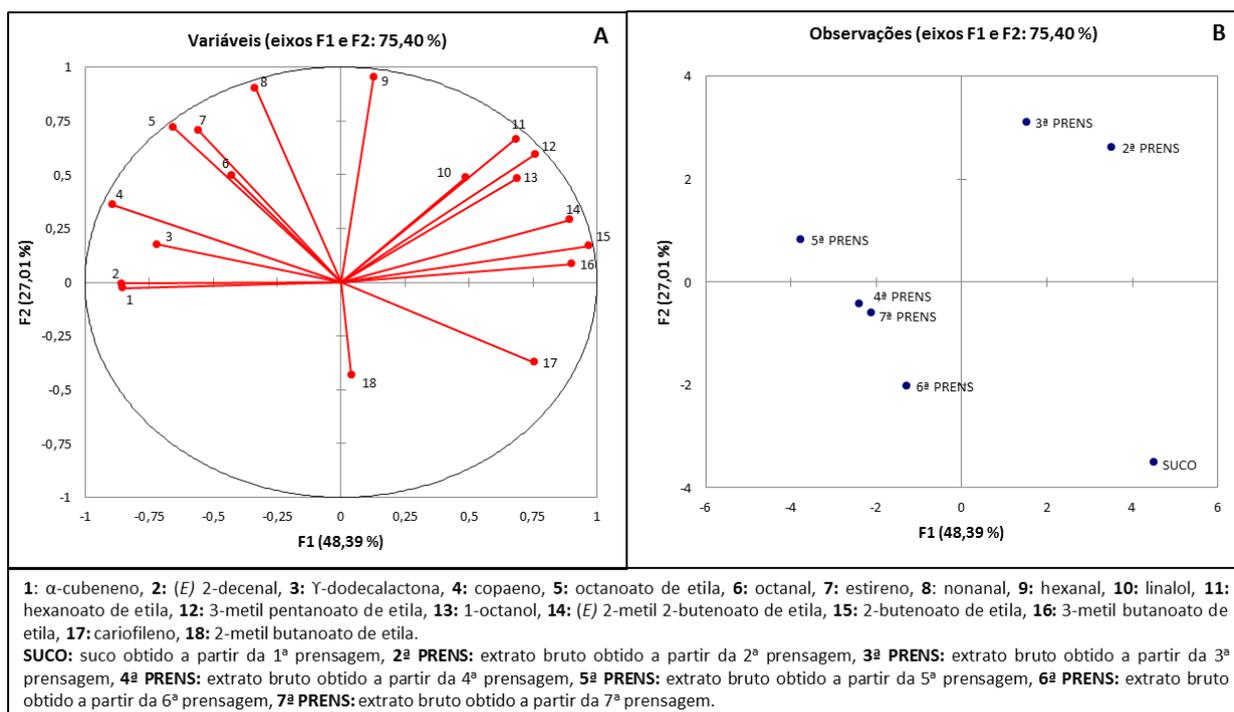
O suco apresentou um perfil rico em ésteres representados pelos vetores 11, 12, 14, 15 16 e 18, mas pobre em octanoato de etila. Apresentou ainda maior quantidade de cariofileno que as amostras de extratos de todas as prensagens e ausência de hexanal (Tabela 3).

Os extratos das 2ª e 3ª prensagens também apresentaram rico perfil de ésteres, com maiores quantidades de hexanoato de etila e 3-metilpentanoato de etila que o suco, além de alta quantidade de hexanal (Tabela 3).

As amostras finais apresentaram perfil distinto das iniciais, já que foram separadas pela componente F1, apresentando-se pobres em ésteres representados pelos vetores que apontam para o lado direito do gráfico e com elevado teor dos odoríferos representados pelos vetores 1 a 8. O extrato bruto oriundo da 5ª prensagem foi separado dos pigmentos da 4ª, 6ª e 7ª prensagens pela componente F2 por apresentar mais  $\alpha$ -cubebeno, octanoato de etila e estireno que as amostras das 4ª, 6ª e 7ª prensagens e mais (*E*) 2-decenal,  $\gamma$ -dodecalactona e copaeno que todas as demais (Tabela 3). Assim observa-se que o extrato da 5ª prensagem

concentrou esses voláteis odoríferos, os quais foram diminuindo com as prensagens sucessivas, fazendo com que o extrato da ultima prensagem (7ª) ficasse semelhante ao da 4ª prensagem.

Figura 20 – Análise de Componentes Principais (ACP) dos compostos voláteis odoríferos do *headspace* no suco de caju e extratos brutos. A: Gráfico das variáveis (compostos voláteis); B: Gráfico das observações (amostras).



### 5.2.3 Análise Sensorial de intensidade de aroma

A análise sensorial permitiu associar o aroma do suco de caju com os extratos brutos. A Tabela 4 ilustra os valores médios obtidos pelo painel sensorial para a intensidade do aroma característico do caju. Verifica-se que o aroma do extrato corante obtido na 2ª prensagem apresentou intensidade média de aroma do caju (aproximadamente 5 em uma escala de 9 pontos) e ficou inalterado até a última prensagem, indicando que as modificações no perfil de voláteis dos extratos não refletiu na intensidade do aroma característico de caju.

Assim, pode-se inferir que a os compostos odoríferos (Figura 20) presentes nas amostras apresentam elevada importância para o aroma do caju, sendo que diminuição dos ésteres foi compensada pelo aumento dos terpenos.

Tabela 4 – Média do painel sensorial de aroma de caju nos extratos brutos.

	2ª prens	3ª prens	4ª prens	5ª prens	6ª prens	7ª prens
<b>Média</b>						
<b>painel</b>	4,93a	4,89a	4,73a	4,90a	3,87a	3,95a

Médias com letras iguais não diferem significativamente ( $\alpha = 0,05$ ) pelo teste REGWq.

## 5 CONCLUSÕES

Tanto a obtenção da fibra de caju (primeiro processo) quanto do extrato bruto com capacidade corante (segundo processo) originaram coprodutos com rica fração de compostos voláteis.

No primeiro processo, muitos compostos não desapareceram completamente, mesmo com as sucessivas lavagens, e outros foram extraídos da matriz por força da prensa, permanecendo até a última lavagem. Os compostos odoríferos octanoato de etila,  $\gamma$ -dodecalactona, (*E*)-2-decenal, copaeno e cariofileno podem ser os responsáveis pelo suave aroma de caju ainda presente nas fibras mesmo após cinco lavagens e prensagens. Além disso, a similaridade do perfil de voláteis e aroma do caju apresentada entre as fibras da segunda até a quinta lavagens permite deduzir que o processo pode ser finalizado na segunda lavagem, reduzindo custos operacionais, com economia de água, energia e tempo, garantindo maior produtividade ao processamento.

No segundo processo, observou-se que as sucessivas prensagens utilizadas para concentrar os carotenoides no extrato bruto, causaram a diminuição da maioria dos ésteres, porém, devido à força a que as fibras foram submetidas, houve um aumento de outros compostos, principalmente terpenos, contribuindo para a permanência do aroma de caju.

Dessa forma, este trabalho contribuiu para uma melhor compreensão de compostos que desempenham um papel significativo na formação de sabor característico do pedúnculo do caju, auxiliando futuros projetos científicos focados na desodorização dos referidos coprodutos, com base na redução da força de compressão durante o processo de lavagem da fibra e concentração do extrato bruto.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, L.P.; ALVES, R.E.; LIMA, D.P.; BASTOS, M. do S.R.; BARROS, F.F.C. Carotenóides totais em pedúnculos de clones de caju anão precoce (*Anacardium occidentale* L. var. Nanum). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 17., 2000. **Resumos...** Fortaleza: SBCTA, 2000, p.13-15.
- ANDRADE, Renata Araújo Milanez de Sena. **Fitoquímicos bioativos e potencial antioxidante do resíduo agroindustrial do pedúnculo de caju (*Anacardium occidentale* L.)**. 2013. 95f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de alimentos, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2013.
- ARTHUR C.L., PAWLISZYN J., Solid-phase microextraction with thermal desorption using silica optical fibers. **Analytical Chemistry**, v.62, n.19, p.2145–2148, oct. 1990.
- AZEREDO, H. M. C.; ABREU, F. A. P.; SOUSA, L. L.; SOUZA, A. C. R.; BRITO, E. S. Avaliação do impacto de pré-tratamento sobre a extração de carotenóides por prensagem sequencial de bagaço de caju. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**: Curitiba,v.24, n.2, p.397-404, 2006.
- BANCO DO NORDESTE DO BRASIL. **Cadeia produtiva da castanha do caju**: estudo das relações de mercado. Fortaleza, CE: Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura, 2009. 152p.
- BARBOSA, Manuela Macêdo. **Obtenção de carotenoides e flavonoides a partir do bagaço do pedúnculo do caju por maceração enzimática e prensagem**. 2010. 120f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- BARRETO, G. P. M.; SOUZA, A. C. R.; AZEREDO, H. M. C.; MERCADANTE, A. Z. Compostos bioativos em subprodutos da castanha de caju. **Alimentos e Nutrição**, v. 18, n.2, p. 207-213, 2007.
- BARROS, N.V.A.; COSTA, N.Q.; PORTO, R.G.L.; MORGANO, M.A.; ARAÚJO, M.A.M.; ARAÚJO, R.S.R.M. Elaboração de hambúrguer enriquecido com fibras de caju. **B. CEPPA**, v.30, n.2, p. 315-325, 2012.
- BARROSO, T.; MOURA, R. **Tecnologia do caju vai contribuir com educação alimentar**. Disponível em: <<http://www.renorbio.org.br/portal/noticias/tecnologia-do-caju-vai-contribuir-com-educacao-alimentar.htm>> Acesso em: 18 ago. 2014.
- BELO, Renata França Cassimiro. **Caracterização de genótipos de pequizeiro (*Caryocar brasiliense* Camb.) pelo perfil cromatográfico de voláteis**. 2009. 125f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- BERGER, R. G.; KRINGS, U.; BANAVARA, D. S. Thin layer high vacuum distillation to isolate the flavor of high-fat food. **European Food Research and Technology**, v. 217, n.1, p. 70-73, 2003.

BIASOTO, Aline Camarão Telles. **Dinâmica da perda e formação de compostos voláteis durante a concentração de suco de caju (*Anacardium Occidentale L.*) e impacto sobre o perfil sensorial da bebida.** 2013. 174f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Alimentos e Nutrição, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2013.

BIASOTO, A.C.T.; SAMPAIO, K.L.; MARQUES, E.J.N.; SILVA, M.A.A.P. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 23., 2012, Campinas – SP. **Anais...** Campinas: Unicamp, 2012, p. 15-17.

BICALHO, B., PEREIRA, A. S., AQUINO NETO, F. R., PINTO, A. C., REZENDE, C. M. Application of high-temperature gas chromatography mass spectrometry to the investigation of glycosidically bound compounds related to cashew apple (*Anacardium occidentale L. var nanum*) volatiles. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.48, n.4, p.1167–1174, mar./apr. 2000.

BROIZINI, P.R.B.; ANDRADE-WARTHA, E.R.S.; OLIVEIRA E SILVA, A.M.; NOVOA, A.J.V.; TORRES, R.P.; AZEREDO, H.M.C.; ALVES, R.E.; MANCINI-FILHO, J. Avaliação da atividade antioxidante dos compostos fenólicos naturalmente presentes em subprodutos do pseudofruto do caju (*Anacardium occidentale L.*). **Ciência e Tecnologia de alimentos**, Campinas, v.7, n.4, p.902-908, out./dez. 2007.

CANUTO, K.M.; GARRUTI, D.S.; MAGALHÃES, H.C.R. Microextração em Fase Sólida: método analítico prático para extração de compostos voláteis de frutas. In: **Comunicado Técnico 166**. Fortaleza: Embrapa, 2011.

CARASEK, E.; PAWLISZYN, J. Screening of tropical fruit volatile compounds using solid-phase microextraction (SPME) fibers and internally cooled SPME fiber. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.54, n.23, p.8688-8696, feb./mar. 2006.

CARDEAL, Z.L.; GUIMARÃES, E.M.; PARREIRA, F.V. Analysis of volatile compounds in some typical Brazilian fruits and juices by SPME-GC method. **Food Additives and Contaminants**, v.22, n.6, p.508-513, may/june 2005.

CARIOCA, J.O.B.; MARX, F.; JONAS, R. **Preceptions on food and Nutrition: a contribution from DAAD Alumniseminar held in Fortaleza.** Fortaleza: Expressão gráfica e Editora Ltda, 2006. 287p.

CHITARRA, M.I.F.; CHITARRA, A.B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio.** 2ª Edição, Lavras: UFLA, 2005. 785p.

CHITARRA, M.I.F.; CHITARRA, A.B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: glossário.** Lavras: UFLA, 2006. 256p.

COSTA, L.G.A. **Cadeia Produtiva da Cajucultura do Rio Grande do Norte: Estratégia de Comercialização de Castanha de Caju in natura.** 2011. 96f. Monografia (Especialização em Agronegócio) – Setor de Agronegócio, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

- DAMIANI, C. et al. Volatile compounds profile of fresh-cut peki fruit stored under different temperatures. **Food Science and Technology**, Campinas, SP, v.29, n.2, p. 435-439, apr./june 2009.
- FACUNDO, Heliofábia Virgínia de Vasconcelos. **Mudanças no perfil sensorial e de voláteis do suco de abacaxi concentrado durante o processamento**. 2009. 82f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.
- FERRÃO, Tissiana Santos. **Compostos voláteis e parâmetros de qualidade de diferentes genótipos de frutos de *Butia Odorata***. 2012. 92p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2012.
- FERREIRA, Diógenes Macedo Leite. **Pesquisa de compostos voláteis de enxofre varietais em vinhos brancos elementares de castas Portuguesas**. 2011. 94f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Viticultura e Enologia, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal, 2011.
- FRANÇA, F.M.; BEZERRA, F.F.; MIRANDA, E.Q.; NETO, J.M.S. **Agronegócio do caju no Ceará: cenário atual e propostas inovadoras**. Fortaleza: Federação das Indústrias do Estado do Ceará, Instituto de Desenvolvimento Industrial do Ceará (INDI). 2008. 118p.
- FRANCO, M. R. B.; JANZANTTI, N. S. Aroma de Frutas Tropicais: Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor. In: FRANCO, M. R. B. **Aroma e sabor de alimentos: temas atuais**. São Paulo: Editora Varela, 2004. 246p.
- FRANCO, M. R. B.; JANZANTTI, N. S. Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor. In: FRANCO, M. R. B. (org.). **Aroma e sabor de alimentos: temas atuais**. São Paulo: Editora Varela, 2003. v.1, p. 17-27.
- GARRUTI, Deborah dos Santos. **Composição de voláteis e qualidade de aroma do vinho de caju**. 2001. 230f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2001.
- GARRUTI, D.S.; FRANCO, M.R.B., DA SILVA, M.A.A.P.; JANZANTTI, N.S.; ALVES, G.L. Assessment of aroma impact compounds in a cashew apple-based alcoholic beverage by GC-MS and GC-olfactometry. **Journal Food Science and Technology (LWT)**, v.39, p.372-377, jan/feb. 2006.
- GARRUTI, D.S.; FRANCO, M.R.B., DA SILVA, M.A.A.P.; JANZANTTI, N.S.; ALVES, G.L. Evaluation of volatile flavor compounds from cashew apple (*Anacardium occidentale* L.) juice by the OSME gas chromatography; olfactometry technique. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.83, n.10, p.1455-1462, june/july 2003.
- GUZMAN, D. Value of carotenoids sector to cross billion dollar mark. **Chemical Market Reporter**, New York, v. 268, n. 1, p. 33, jun./jul. 2005.

HARRISON, R.G.; TODD, P.; RUDGE, S.R.; PETRIDES, D.P. **Bioseparations Science and Engineering**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Oxford, 2003. 432 p.

IBGE (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA). **Banco de Dados Agregados**. Fonte: produção agrícola municipal. Disponível em:

<<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/agric>>. Acesso em: 19 ago. 2014.

IBRAF (INSTITUTO BRASILEIRO DE FRUTAS). **Estatísticas**. Disponível em:

<<http://www.ibraf.org.br>>. Acesso em: 19 ago. 2014.

JALES, K.A.; MAIA, G.A.; GARRUTI, D.S.; NETO, M.A.S.; AZEREDO, H.M.C.; BRITO, E.S. Otimização das condições de isolamento dos voláteis do headspace do maracujá amarelo por concentração a vácuo em Porapak Q. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v.17, n.2, p.189-195, abr./jun. 2006.

KABORI, C.N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutos como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciência Agrotécnica**, Lavras, v.29, n.5, p.1008-1014, set./out. 2005.

LEMOS, Ana Paula Dajtenko. **Perfil de compostos voláteis do headspace de pimenta biquinho vermelha (*Capsicum chinense* Jacq.)**. 2014. 38f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Farmácia) – Departamento de Farmácia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

LIMA, J. R. Caracterização físico-química e sensorial de hambúrguer vegetal elaborado à base de caju. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.32, n.1, p.191-195, jan./fev. 2008.

LIMA, V. P. M. S. **A cultura do cajueiro no Nordeste do Brasil**. Fortaleza: ETENE, 1988.

LOLI, Lia Mara. **Estudo comparativo das técnicas de headspace estático e microextração em fase sólida na análise de resíduos de incêndio**. 2004, 29f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

MACLEOD, A.J.; TROCONIS, N.G. Volatile flavour components of cashew apple (*Anacardium occidentale*). **Phytochemistry**, v.21, n.10, p.2527–2530, Feb. 1982.

MACIEL, M.I.; HANSEN, T.J.; ALDINGER, S.B.; LABOWS, J.N. Flavor chemistry of cashew apple juice. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v.34, n.5, p.923–927, May 1986.

MARTINS, Renata. **Extracção e isolamento de compostos responsáveis pelas características aromáticas do vinho do Porto- desenvolvimento de metodologias de análise de compostos voláteis**. 2009. 67f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em tecnologia, ciência e segurança alimentar, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Lisboa, 2009.

MDPI – Open Access Publishing. **MDPI Susy**. Disponível em: <<http://susy.mdpi.com> />. Acesso em: 25 dez. 2014.

MATIAS, M.F.O.; OLIVEIRA, E.L.; GUEDES, E.G.; MAGALHÃES, M.M.A. Use of fibres obtained from the cashew (*Anacardium Occidentale, L.*) and guava (*psidium guayava*) fruits for enrichment of food products. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v.48, special n., p.143-150, june 2005.

NICKERSON, G. B.; LIKENS, S. T. Gas chromatographic evidence for the occurrence of hop oil components in beer. **Journal of Chromatography**, v. 21, n.1, p.1-5, Oct./Nov.1966.

NIST – National Institute of Standarts and technology. **Índice de Kovats**. Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Acesso em: 26 set. 2014.

OLIVEIRA, L.G.L.; IPIRANGA, A.S.R. Sustentabilidade e inovação na cadeia produtiva do caju no Ceará. **Revista eletrônica de gestão organizacional**, v.7, n.2, p. 252-272, fev./mar. 2009.

OLSON, J.A. **Efeitos biológicos dos carotenoides**. Tratado de nutrição moderna na saúde e na doença. 9.ed., v.1, São Paulo: Manole, Cap.33, p. 561-578. 2003.

PAIVA, F.F.A.; GARRUTI, D.S.; NETO, R.M.S. **Aproveitamento industrial do caju**. Fortaleza: CNPAT/SEBRAE/EMBRAPA, 85p., 2000.

PENHA, Maria Flávia Azevedo da. **Influência da maceração enzimática e da pausterização no perfil de compostos voláteis livres e glicolisados na polpa de bacuri (*Platonia Insignis Mart.*)**. 2014. 69f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de alimentos, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

PIETROWSKI, Giovana de Arruda Moura. **Isolamento, seleção, identificação e aplicação de leveduras não-convencionais com potencial para a produção de aromas em fermentado de maçã**. 2011. 200f. Tese (Doutorado) – Pós-Graduação em Processos Biotecnológicos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

PINHO, Livia Xerez. **Aproveitamento do resíduo do pedúnculo de caju (*Anacardium occidentale L.*) para alimentação humana**. 2009. 99f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de alimentos, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

PINHO, L.X.; AFONSO, M.R.A.; CARIOCA, J.O.B.; COSTA, J.M.C.; RYBKA, A.C.P. Desidratação e aproveitamento de resíduo de pedúnculo de caju como adição de fibra na elaboração de hambúrguer. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v.22, n.4, p. 571-576, out/dez, 2011.

RIBEIRO, J.L.; VAL, A.D.B.; NETO, P.R.A. Implantação e manejo da cultura do cajueiro-anão-precoce na região Meio-Norte do Brasil. **Embrapa Meio-Norte Documentos**, Teresina, PI, 2009.

SABINO, J.F.P.; REYES, M.M.; BARRERA, C.D.F. Análise e discriminação de quimiotipos de *Lippia graveolens* H.B.K. da Guatemala por Microextração em fase sólida, CG-EM e Análise Multivariada. **Química Nova**, v.35, n.1, p.97-101, jun./ago. 2012.

SAMPAIO, Karina de Lemos. **Identificação do perfil de voláteis e caracterização de seus impactos odoríferos em *whater phase* e essências naturais de caju (*Anacardium occidentale L.*)**. 2007. 172f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Alimentos e Nutrição, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.

SAMPAIO, K.L.; BIASOTO, A.C.T.; MARQUES, E.J.N.; BATISTA, E.A.C.; SILVA, M.A.A.P. Dynamics of the recovery of aroma volatile compounds during the concentration of cashew apple juice (*Anacardium occidentale L.*). **Food Research Internacional**, v.51, n.1, p. 335-343, Apr. 2013.

SAMPAIO, K.L.; BIASOTO, A.C.T.; MARQUES, E.J.N.; DA SILVA, M.A.A.P. Perfil de compostos voláteis em polpa pasteurizada de caju. **Anais... CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**, 18., 2012, UNICAMP. Campinas – SP, Brasil, 2012.

SAMPAIO, K.L.; GARRUTI, D.S.; FRANCO, M.R.B.; JANZANTTI, N.S.; DA SILVA, M.A.A.P. Aroma volatiles recovered in the water phase of cashew apple (*Anacardium occidentale L.*) juice during concentration. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.91, n.10, p.1801-1809, feb./mar. 2011.

SILVERSTEIN, K.A.; MOSKAL, W.A.; WU, H.C.; UNDERWOOD, B.A.; GRAHAM, M. A.; TOWN, C.D.; VANDENBOSCH, K.A. Small cysteine-rich peptides resembling antimicrobial peptides have been under-predicted in plants. **The Plant Journal**, v.51, p.262-280, 2007.

SILVA, Júlio César Cardoso. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de microcistina-LR e agrotóxicos em águas superficiais, utilizando as técnicas de cromatografia líquida e cromatografia gasosa acopladas a espectrometria de massas**. 2010. 176f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

SILVA NETO, Ronaldo Machado. **Inspeção em indústria de beneficiamento da castanha de caju visando a implantação das boas práticas de fabricação**. 2000. 128f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.

SOUSA, A.D.; BRITO, E.S. Effect of treatment with adsorbent resin on the volatile profile and physicochemical characteristics of clarified cashew apple juice. **Food Science and Technology**, v.33, n.4, p. 619-623, Oct./Dec. 2013.

SOUSA, C.G.S.; CABRAL, L.M.C.; COUTO, A.B.B.; LEITE, S.G.F.; BIZZO, H.R. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 17., 2010, Salvador – BA. **Resumos...SBCTA**, 2010.

SOUZA GALVÃO, M.; NARAIN, N.; SANTOS, M.S.P.; NUNES, M.L. Volatile compounds and descriptive odor attributes in umbu (*Spondias tuberosa*) fruits during maturation. **Food Research Internacional**, v.44, n. 7, p. 1919-1926, Aug. 2011.

SOUSA, R.B.; ALVES, P.F.P.M.; CAVALCANTE, S.F.A.; BERNARDO, L.B.; BARROS, C.C.; FERREIRA, C.N.; LIMA, A.L.S. Identificação de mostardas por cromatografia gasosa

acoplada simultaneamente a Detector Fotométrico de Chama, Detector de Nitrogênio e Fósforo e Espectrometria de Massas (CG/DFC/DNF-EM). **Revista Virtual de Química**, v.6, n.3, p.601-631, abr. 2014.

VALIM, M.F.; ROUSEFF, R.L.; LIN, J. Gaschromatographic-olfatometric characterization of aroma compounds in two types of cashew apple nectar. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v.51, n.4, p.1010-1015, Jan. 2003.

VIOLA, Zélia Giordana Gadelha. **Avaliação da qualidade das águas da bacia do rio doce/MG: caracterização da matéria orgânica e seus impactos ambientais**. 2008. 178f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ecologia, Conservação e Manejo de vida silvestre, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

WAGNER, Roger. **Composição de voláteis e aroma de salames nacionais tipos italiano e milano**. 2008. 299f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2008.

WANG, Y.; YANG, C.; SHAOHUA, L.; YANG, L.; WANG, Y.; ZHAO, J.; JIANG, Q. Volatile characteristics of 50 peaches and nectarines evaluated by HP-SPME with GC-MS. **Food Chemistry**, v.116, n.1, p.356-364, Sept. 2009.

WELDEGERGIS, B.T., VILLIERS, A.D.; MCNEISH, C.; SEETHAPATHY, S.; MOSTAFA, A.; GORECKI, T.; CROUCH, A.M. Characterisation of volatile components of Pinotage wines using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GC x GC–TOFMS). **Food Chemistry**, v. 129, n.2, p.188-199, July/Aug. 2011.

WILLER, H.; YUSSEFI-MENZLER, M.; SORENSEN, N. The World of Organic Agriculture - Statistics and Emerging Trends 2008. Germany: IFOAM, **Bonn and Switzerland**, FiBL, Frick, 2008.

ZEPKA, L.Q.; DA SILVA, M.A.A.P.; GARRUTI, D.; MERCADANTE, A.Z. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS, 12., 2009, Campinas-SP. **Resumos...**Campinas: UNICAMP, 2009.

**ANEXOS**

## ANEXO A – Comprovante de aceite do artigo científico (Revista Molecules).

Dear Dr. GARRUTI,

We are pleased to inform you that the following paper has been officially accepted for publication:

Manuscript ID: molecules-71643

Type of manuscript: Article

Title: Volatile profile of cashew fibers from steps of a process for removing its flavor

Authors: Ana Carolina de Oliveira Nobre \*, Áfia Suely S. S. de Almeida, Ana Paula Dajtenko Lemos, Hilton Cesar Rodrigues Magalhães, Deborah S. Garruti

Received: 28 November 2014

E-mails: [carolnobre1404@gmail.com](mailto:carolnobre1404@gmail.com), [afiasuely@yahoo.com.br](mailto:afiasuely@yahoo.com.br),  
[na\\_pdajtenko@hotmail.com](mailto:na_pdajtenko@hotmail.com), [hilton.magalhaes@embrapa.br](mailto:hilton.magalhaes@embrapa.br),  
[deborah.garruti@embrapa.br](mailto:deborah.garruti@embrapa.br)

Submitted to section: Natural Products,

[http://www.mdpi.com/journal/molecules/sections/natural\\_products](http://www.mdpi.com/journal/molecules/sections/natural_products)

Aromas and Volatiles of Fruits

[http://www.mdpi.com/journal/molecules/special\\_issues/aroma-volatile](http://www.mdpi.com/journal/molecules/special_issues/aroma-volatile)

We will now edit and finalize your paper which will then be returned to you for your approval. The invoice covering the article processing charges (APC) for publication in this open access journal will be sent in a separate e-mail by the Editorial Office in Basel, Switzerland, within the next couple of days.

Kind regards,  
Ms. Ruiying Zhang  
Assistant Editor

Fonte: MDPI, 2014.

ANEXO B – Artigo aceito acerca do assunto abordado (Revista Molecules).

*Molecules* **2014**, *XX*, 1-x manuscripts; doi:10.3390/molecules190x0000x

OPEN ACCESS

*molecules*

ISSN 1420-3049

www.mdpi.com/journal/molecules

*Article*

## **Volatile profile of cashew fibers from steps of a process for removing its flavor.**

**Ana Carolina de Oliveira Nobre<sup>1\*</sup>; Áfia Suely Santos da Silva de Almeida<sup>2</sup>; Ana Paula Dajtenko Lemos<sup>3</sup>; Hilton César Rodrigues Magalhães<sup>4</sup>; Deborah dos Santos Garruti<sup>4</sup>.**

<sup>1</sup>Master's Degree in Natural Resources, State University of Ceará, Av. Dr. Silas Munguba, 1700, Campus do Itaperi, Fortaleza, CE, 60740-000, Brazil, carolnobre1404@gmail.com

<sup>2</sup>Master's Degree in Food Science & Technology, Federal University of Ceará, Av. Mister Hull, 2977, Bloco 858, Fortaleza, CE, 60356-000, Brazil, afiasuely@yahoo.com.br

<sup>3</sup>Pharmacy Department, Federal University of Ceará, Rua Alexandre Baraúna, 949, Fortaleza, CE, 60430-160, Brazil, na\_pdajtenko@hotmail.com

<sup>4</sup>Laboratory of Sensory Analysis, Embrapa Tropical Agroindustry, Av. Dr. Sara Mesquita, 2270, CP 3761, Fortaleza, CE, 60511-110, Brazil, hilton.magalhaes@embrapa.br, deborah.garruti@embrapa.br

\* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail:

carolnobre1404@gmail.com. Tel.: +55-85-3101-9766; +55-85-9735-7990, +55-85-8720-1566.

External Editor:

*Received: / Accepted: /*

*Published:*

---

**Abstract:** This study aimed to determine the volatile profile of cashew apple's fibers to verify which compounds are still present after successive washings and could be responsible for the undesirable remaining cashew-like aroma present in this co-product, which is used to formulate food products like vegetal burgers and cereal bars. Fibers were obtained from the processing of cashew apple juice and washed five times in an expeller press. Compounds were analyzed by headspace solid-phase microextraction technique (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), using a DB-5 column. Sensory analysis was also performed to compare the intensity of cashew-like aroma of the fibers with the juice. Altogether, 80 compounds were detected, being esters and terpenes the major chemical classes. Among the identified substances, 14 were classified as odoriferous in literature, constituting the matrix used in the Principal Component Analysis (PCA). Odoriferous esters were substantially reduced, but many compounds were extracted by the strength used in the expeller press and were maintained until the last wash. Among them are odoriferous compounds ethyl octanoate,  $\gamma$ -dodecalactone, (E)-2-decenal, copaene, caryophyllene that may contribute for the mild but perceptible cashew apple aroma in the fibers that have been pressed and washed five times. Development of deodorization process should include reduction of pressing force and stop in the second wash, to save water and energy, reducing operational costs and contributing to sustainability.

**Keywords:** co-products; aroma; flavor chemistry; headspace; SPME

---

## 1. Introduction

Brazilian agribusiness is an ever-growing economic sector. Fruit harvesting has been representing this agricultural sector intensively by means of professionalization, exploitation of larger areas, irrigation and the development of new technologies, with the aim of reaching quantitative and qualitative fruit productions. At the same time, many companies have been investing in tropical fruit processing, looking for the product's complete utilization.

Northeastern Brazil has a special predominance in this international agribusiness. In this region, the cashew commodity chain generates 200 thousand tons of nuts and two million tons of apples. The cashew apple's industrial use generate fibrous residues (fibers) that are commonly reused to enrich animal feed or discarded, due to the lack of incentive in its use as human food [1].

The elaboration and consumption of products coming from this cashew apple co-products, rich source of fibers, vitamin C and carotenoids, could provide alternatives of utilization, besides the possibility of diversifying the population's diet [2], presenting a valuable option against the waste of this important raw material [3]. Cashew apple is a fruit with outstanding sensory properties and its processing co-products are originated with the cashew aroma still present. These materials must be deodorized or not, depending on the industrial use.

A range of new products are being developed in research institutions, as burgers, cakes, pastries, cereal bars, among others [4], [5], [6]. The proposal of the hamburger made with cashew apple fibers is to elaborate a product similar to the beef hamburger, but yet entirely vegetable, as an option for special consumers, such as vegetarians, for instance. In order to reduce the size of the fiber and the flavor of the fruit in the hamburger, successive fiber washings with water were performed by Lima *et al.* [7] in an expeller pressing. However, even after the fiber washing and addition of other ingredients - such as soy or bean protein - the hamburger still presents cashew aroma and flavor. Similarly, other products would also present the fruit characteristic flavor, which could be an issue in its commercialization.

It is known that the nutritional richness of a given food, as well as the aspects related to its color, appearance, preservation and presentation impart important characteristics, influencing the consumers' choice and acceptance of such product. Therefore, these foods derived from cashew fibers do not yet present the necessary acceptability for a commercial product.

The flavor of foods is an integrated response to taste and aroma sensations. Taste is attributed to the non-volatile compounds perceived by the tongue, whereas aroma is something much more complex, due to the tens or hundreds of volatile substances, representing various chemical classes, with different physicochemical properties [8].

Thus, this work aimed to determine the volatile profile of cashew apple's fibers to verify which compounds are still present after successive washings in a process used to obtain a fiber with reduced cashew's characteristic flavor, with the goal of making this co-product more suitable for the formulation of food products.

## 2. Results and Discussion

The cashew apple processing provided the extraction of the whole juice, a liquid product resulting from the first pressing, and the obtainment of six fiber portions that resulted from their respective pressings. The HS-SPME technique, followed by gas chromatography-mass spectrometry analysis (GC-MS), enabled the detection of a total of 80 volatile compounds in the analyzed samples (Table 1), 37 of which were originally present in the cashew juice. Among juice's compounds, 35 were identified, corresponding to 99.4% of the chromatogram area. It was observed that the majority was composed of esters (13 compounds, corresponding to 80.2% of the area), followed by terpenes (8 compounds, 5.6%), hydrocarbons (5 compounds, 1.1%) and alcohols (5 compounds, 5.8%), aldehydes (4 compounds, 1.9%) and, as the minority, carboxylic acid, which constituted 5 compounds, but corresponding to only 5.2% of the chromatogram area.

The cashew juice analyzed in the present work showed a similar profile to those described in the literature, but the number of detected compounds was much smaller, what can be explained by several factors, as the difference in the raw material, the volatile extraction method and chromatographic conditions used. By using the enrichment of headspace volatile compounds in Porapak polymer by suction isolation technique, elution with acetone and separation in a VA-WAX column, Garruti *et al.* [9] detected the presence of 58 volatile

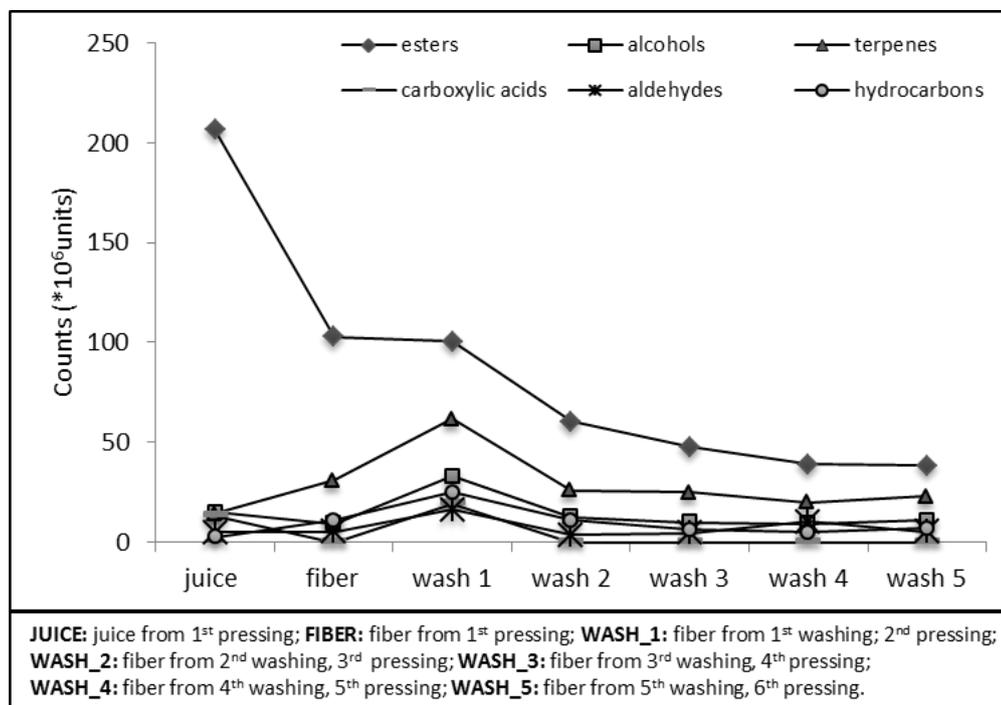
compounds in the cashew apple juice from clone CCP 76, of which esters were the predominant chemical class, followed by aldehydes, carboxylic acids, alcohols, cetones, hydrocarbons, lactones and terpenes. Studying the volatile compounds from the cashew water phase resulting from the juice concentration, extracted with dichloromethane, Sampaio *et al.* [10], identified 71 compounds, with predominance of esters (27), alcohols (21), carboxylic acid (11), aldehydes (4), cetones (4), lactones (3) and hydrocarbon (1). In another work with the volatile compounds from the headspace of concentrated cashew juice, Sampaio *et al.* [11] performed volatiles isolation by suction in Porapak polymer technique and acetone for desorption. Authors reported 70 compounds, with esters in larger quantity (90% of total mass of volatiles), followed by aldehydes (6%) and alcohols (3%).

Figure 1 shows total area countings of chromatography peaks by organic function, for each product. We can see that the main differences between the volatile profiles of juice and fiber, both obtained in the first pressing, are related to esters and terpenes. The fiber, while still embedded in the juice, presented half of esters area counts, but a higher content of terpenes. When the fiber underwent another pressing (wash 1), total amount of esters remained the same, but all other compounds increased, indicating that they were mechanically released from the matrix by the pressing force, where they were physically or chemically bounded, and therefore, could not be volatilized. The next time the fiber passed through the expeller with water (wash 2) the volatile compounds of all chemical classes were reduced, but further washings had a minor influence on the removal of volatile fraction.

In Table 1, the behavior of compounds can be identified individually. We can observe that most of the more volatile esters (from the beginning of the chromatogram) were no longer detected in the first and second washings: ethyl (*E*)-2-butenate (ethyl crotonate, peak 3), ethyl 2-methyl butanoate (peak 4), ethyl (*E*)-2-methyl-2-butenate (ethyl tiglate, peak 6) and ethyl isohexanoate (peak 8). Ethyl 3-methyl butanoate (ethyl isovalerate, peak 5) and ethyl 3-methyl pentanoate (peak 7) were lost only in the third washing, whereas ethyl hexanoate (peak 9) and 3-methylbutyl butanoate (isoamyl butanoate, peak 12) decreased down to the last washing. Ethyl octanoate (peak 21) remained until the last washing, increasing its juice area for fiber and decreasing thereafter.

On the other hand, many esters were not detected in the juice, but only in the fibers, or increased in quantity with the extractions carried out by the pressings: amyl butanoate (peak 13), ethyl heptanoate (16), amyl 3-methyl butanoate (18), ethyl 7-octanoate (20), *Z*-3-hexenyl isovalerate (23), hexyl isovalerate (24), isoamyl hexanoate (25), amyl hexanoate (28), octyl butanoate (38), isoamyl octanoate (48), ethyl dodecanoate (64), ethyl nonanoate (29), ethyl decanoate (40) and ethyl cinnamate (53).

**Figure 1.** Chromatogram area counting, by chemical class, of the products yielded in the cashew apple washings.



**Table 1.** Volatile compounds detected in the cashew apple juice and co-products

Peak	KI	Compound	Area counting $\times 10^6$						
			Juice	Co-products					
				Fiber	Wash_1	Wash_2	Wash_3	Wash_4	Wash_5
1	<800	3-methyl-butanal	0.50±0.0	0.63±0.0	1.02±0.2	nd	nd	nd	nd
2	<800	acetic acid	13.55±2.7	0.07±0.3	13.42±1.9	nd	nd	nd	nd
3	857	ethyl ( <i>E</i> )-2-butenolate	15.14±0.9	1.28±0.2	nd	nd	nd	nd	nd
4	860	ethyl 2-methyl butanoate	10.62±1.4	1.90±0.2	nd	nd	nd	nd	nd
5	866	ethyl 3-methyl butanoate	130.05±30.7	21.20±4.5	6.77±1.5	1.70±0.3	nd	nd	nd
6	958	ethyl ( <i>E</i> )-2-methyl-2-butenolate	6.92±1.2	nd	0.73±0.2	nd	nd	nd	nd
7	976	ethyl 3-methyl pentanoate	6.47±1.1	0.41±0.1	2.40±0.4	1.04±0.1	nd	nd	nd
8	981	ethyl 4-methyl pentanoate	1.89±0.3	nd	0.52±0.0	nd	nd	nd	nd
9	1004	ethyl hexanoate	27.33±3.8	15.51±2.0	9.23±1.2	1.92±0.3	1.56±0.2	0.97±0.1	nd
10	1012	octanal	2.65±0.2	nd	0.95±0.0	nd	nd	nd	nd
11	1034	limonene	Nd	nd	0.96±0.2	0.41±0.1	nd	nd	nd
12	1057	3-methylbutyl butanoate	1.24±0.1	1.22±0.1	2.03±0.2	0.89±0.1	0.39±0.0	0.31±0.0	0.11±0.0
13	1065	amyl butanoate	nd	nd	0.90±0.2	nd	nd	nd	nd
14	1081	1-octanol	2.95±0.1	nd	2.80±0.2	nd	nd	nd	nd
15	1088	terpinolene	nd	nd	1.15±0.1	nd	nd	nd	nd
16	1102	ethyl heptanoate	nd	0.93±0.1	2.63±0.2	0.81±0.1	0.64±0.0	0.46±0.0	0.39±0.0
17	1111	( <i>E</i> )-2-nonen-1-ol	8.97±0.5	8.17±0.4	12.12±0.7	10.57±0.6	9.13±0.5	8.90±0.5	8.77±0.5
18	1152	amyl 3-methyl butanoate	nd	0.23±0.0	0.96±0.0	0.23±0.0	0.19±0.0	nd	nd
19	1181	1-nonanol	2.05±0.3	nd	2.06±0.3	nd	nd	nd	nd
20	1194	ethyl 7-octenoate	nd	0.80±0.2	1.57±0.2	0.60±0.0	0.55±0.0	0.42±0.0	0.40±0.0
21	1200	ethyl octanoate	2.91±0.3	38.86±4.2	31.65±3.5	39.37±4.0	32.42±3.6	25.45±2.8	24.24±2.5
22	1214	decanal	1.39±0.1	0.42±0.0	1.45±0.2	0.68±0.0	0.81±0.0	0.72±0.0	0.99±0.1
23	1244	( <i>Z</i> )-3-hexenyl isovalerate	nd	0.20±0.0	4.50±0.5	0.20±0.0	0.16±0.0	nd	nd
24	1248	hexyl 3-methyl butanoate	nd	0.28±0.0	nd	0.37±0.0	0.24±0.0	0.32±0.0	0.32±0.0
25	1254	3-methylbutyl hexanoate	nd	2.63±0.5	6.93±0.9	3.24±0.5	2.47±0.4	2.26±0.4	2.00±0.3
26	1277	2-butyl-1-octanol	nd	nd	0.89±0.1	nd	nd	nd	nd
27	1274	( <i>E</i> )-2-decenal	nd	1.17±0.2	5.09±0.7	0.92±0.2	0.81±0.2	1.09±0.2	1.08±0.2
28	1290	pentyl hexanoate	nd	nd	0.90±0.1	0.10±0.0	nd	nd	nd
29	1297	ethyl nonanoate	0.30±0.0	1.78±0.2	2.32±0.2	1.18±0.1	0.96±0.1	0.89±0.1	1.13±0.1
30	1302	tridecane	nd	0.34±0.0	1.04±0.2	0.21±0.0	nd	nd	nd
31	1312	undecanal	nd	nd	0.44±0.0	nd	nd	nd	nd
32	1318	6-methyl-tridecane	nd	nd	0.39±0.0	nd	nd	nd	nd
33	1345	NI	nd	0.26±0.0	0.39±0.0	nd	nd	nd	nd
34	1357	$\alpha$ -cubebene	9.21±0.2	8.11±0.2	3.04±0.1	2.67±0.1	2.36±0.1	nd	nd
35	1372	2-methyl-tridecane	nd	0.61±0.0	nd	nd	0.31±0.0	0.24±0.0	0.60±0.0
36	1377	2,6,10-trimethyl-dodecane	nd	nd	4.69±0.5	0.87±0.1	0.39±0.0	0.22±0.0	0.83±0.1
37	1382	NI	0.67±0.0	1.33±0.0	1.89±0.1	0.57±0.0	0.52±0.0	nd	nd
38	1383	octyl butanoate	nd	0.99±0.0	nd	nd	nd	0.42±0.0	0.70±0.0
39	1391	copaene	0.28±0.0	3.63±0.5	4.11±0.5	2.42±0.4	2.48±0.4	1.73±0.2	2.22±0.3
40	1398	ethyl decanoate	0.50±0.1	6.06±0.3	7.52±0.3	4.97±0.2	4.37±0.1	3.73±0.1	4.03±0.1
41	1402	tetradecane	0.27±0.0	6.35±0.3	11.41±0.8	5.23±0.2	3.55±0.2	2.93±0.2	4.13±0.2
42	1412	NI	nd	nd	2.97±0.1	nd	nd	nd	nd

KI: Kovats Indices in a DB-5 column; nd: not detected; NI: not identified; Wash: washing.

Table 1. cont.

Peak	KI	Compound	Area counting x 10 <sup>6</sup>						
			Juice	Co-products					
				Fiber	Wash_1	Wash_2	Wash_3	Wash_4	Wash_5
43	1416	NI	nd	nd	2.00±0.1	nd	nd	nd	nd
44	1424	cedrene	nd	3.22±0.2	2.22±0.2	1.53±0.1	1.46±0.1	1.00±0.1	1.95±0.1
45	1433	α-santalene	nd	0.60±0.0	1.73±0.3	nd	nd	nd	nd
46	1439	caryophyllene	0.56±0.1	2.81±0.5	2.67±0.4	1.70±0.3	1.55±0.3	1.07±0.2	1.67±0.2
47	1445	(E)-α-bergamotene	0.36±0.0	2.54±0.3	3.35±0.4	1.29±0.2	1.11±0.1	0.75±0.0	1.19±0.2
48	1451	3-methylbutyl octanoate	nd	1.50±0.2	2.74±0.2	0.90±0.1	0.86±0.1	0.73±0.0	0.92±0.1
49	1454	(Z)-geranylacetone	nd	nd	2.19±0.3	0.95±0.2	0.92±0.2	0.76±0.0	0.98±0.1
50	1461	NI	1.04±0.2	2.74±0.5	4.43±0.6	nd	nd	nd	nd
51	1467	2-methyl-tetradecane	0.36±0.0	0.69±0.0	1.87±0.1	0.69±0.0	0.48±0.0	nd	0.42±0.0
52	1475	2,6-di-tert-butylbenzoquinone	0.48±0.1	1.11±0.1	5.82±0.4	0.61±0.1	0.47±0.0	0.69±0.0	0.65±0.0
53	1484	(E)-ethyl cinnamate	1.74±0.3	1.84±0.3	16.99±2.6	1.71±0.2	1.60±0.2	1.43±0.2	1.56±0.2
54	1491	selinene	nd	2.20±0.2	6.06±0.5	1.01±0.1	0.99±0.1	0.88±0.1	0.98±0.1
55	1501	Υ-murolene	nd	6.89±0.4	12.78±1.8	5.71±0.6	5.46±0.6	4.69±0.5	5.57±0.7
56	1506	pentadecane	0.85±0.2	nd	1.63±0.3	nd	nd	nd	nd
57	1513	β-germacrene	nd	0.71±0.0	5.60±0.2	2.77±0.1	2.68±0.1	2.52±0.1	2.86±0.1
58	1517	γ-elemene	nd	2.41±0.3	nd	nd	nd	nd	nd
59	1522	β-bisabolene	1.06±0.3	1.36±0.2	0.81±0.1	nd	nd	nd	nd
60	1534	δ-cadinene	0.42±0.0	3.40±0.3	3.71±0.3	1.84±0.2	1.77±0.2	1.65±0.1	1.81±0.2
61	1551	cadine-1,4-diene	nd	0.61±0.0	0.33±0.0	nd	nd	nd	nd
62	1562	dodecanoic acid	nd	nd	1.26±0.2	nd	nd	nd	nd
63	1574	NI	nd	0.72±0.1	1.15±0.1	0.42±0.0	0.51±0.0	0.43±0.0	0.49±0.0
64	1594	ethyl dodecanoate	nd	1.05±0.2	2.18±0.2	0.94±0.1	0.76±0.1	1.01±0.1	0.85±0.1
65	1603	hexadecane	0.36±0.0	1.79±0.2	1.12±0.1	2.66±0.2	1.05±0.1	1.26±0.01	1.00±0.0
66	1618	tetradecanal	0.44±0.1	0.49±0.0	0.69±0.0	0.54±0.0	0.46±0.0	0.67±0.0	0.95±0.1
67	1645	2,6,10-trimethyl-pentadecane	0.92±0.2	0.39±0.0	1.59±0.2	0.32±0.0	nd	nd	nd
68	1680	tetradecanol	0.32±0.0	nd	4.13±0.2	0.45±0.0	0.28±0.0	0.47±0.0	0.45±0.0
69	1693	Υ-dodecalactone	2.09±0.6	2.87±0.3	4.70±0.3	3.31±0.2	3.84±0.4	4.40±0.5	3.13±0.2
70	1701	heptadecane	nd	0.80±0.1	0.84±0.1	0.77±0.0	0.58±0.0	0.56±0.0	nd
71	1720	pentadecanal	nd	0.89±0.1	2.87±0.3	0.79±0.0	1.37±0.1	1.15±0.1	1.57±0.1
72	1758	tetradecanoic acid	nd	nd	3.83±0.5	0.54±0.0	nd	nd	nd
73	1765	NI	0.47±0.1	1.97±0.5	3.34±0.7	1.17±0.4	1.07±0.2	1.12±0.2	1.31±0.2
74	1801	octadecane	nd	0.14±0.0	0.46±0.0	0.41±0.0	nd	nd	nd
75	1822	hexadecanal	nd	1.75±0.2	2.76±0.2	0.77±0.0	0.69±0.0	0.61±0.0	0.83±0.1
76	1828	pentadecanoic acid	nd	nd	0.34±0.0	nd	nd	nd	nd
77	1857	NI	nd	nd	1.39±0.2	nd	nd	nd	nd
78	1884	1-hexadecanol	nd	nd	4.10±0.2	0.98±0.0	nd	nd	1.70±0.1
79	1901	NI	nd	nd	1.29±0.1	nd	0.63±0.0	6.26±0.3	nd
80	1938	9-hexadecenoic acid	nd	nd	2.87±0.2	nd	nd	nd	nd

KI: Kovats Indices in a DB-5 column; nd: not detected; NI: not identified; Wash: washing.

A similar behavior was observed for terpenes, since limonene (peak 11), terpinolene (15), cedreno (44),  $\alpha$ -santalene (45), selinene (54),  $\Upsilon$ -muuroleno (55),  $\beta$ -germacreno (57), cadine-1,4-dieno (61) and  $\gamma$ -elemene (peak 58) were not detected in the juice. The terpenes copaene (39) and caryophyllene (46) – both odoriferous in cashew juice – bergamotene (47) and cadinene (60) increased up to the first and second washings and then decreased with the following washings, just like most of aldehydes and alcohols. Regarding the hydrocarbons, only tridecane, pentadecane, hexadecane and 2, 6, 10-trimethyl-pentadecane were detected in the juice, the others were incorporated in the fibers after washings, coming from the cashew apple wax coating.

The minority organic function was the carboxylic acid. Among these compounds we detected acetic acid. This compound is derived from an incipient fermentation of raw material and is not a part of the volatile profile of the fruit in its natural state, but it presents a strong odoriferous impact in the juice, with an unpleasant aroma [10]. However, as shown in Table 1, the acetic acid was found only until the first washing (second pressing), but not in the co-products of the subsequent pressings, indicating that the successive washings were effective in removing it, and that the final product is free of this undesirable odor.

Some volatiles present in the juice were still detected in the fiber from the last washing: 3-methylbutyl butanoate (peak 12), (E)-2-nonen-1-ol (17), ethyl octanoate (21), decanal (22), ethyl nonanoate (29), copaene (39), ethyl decanoate (40), tetradecane (41), caryophyllene (46), E-alpha-bergamotene (47), 2-methyl-tetradecane (51), 2,6-di-ter-butylbenzoquinone (52), E-ethyl cinnamate (53),  $\delta$ -cadinene (60), hexadecane (65), tetradecanal (66), tetradecanol (68), gamma-dodelactone (69) and a non-identified ester (peak 73). Ethyl octanoate became a major compound in the fiber from the fifth washing, and terpenes, yet detected in smaller amounts, have extremely low thresholds, i.e. present high odoriferous impact.

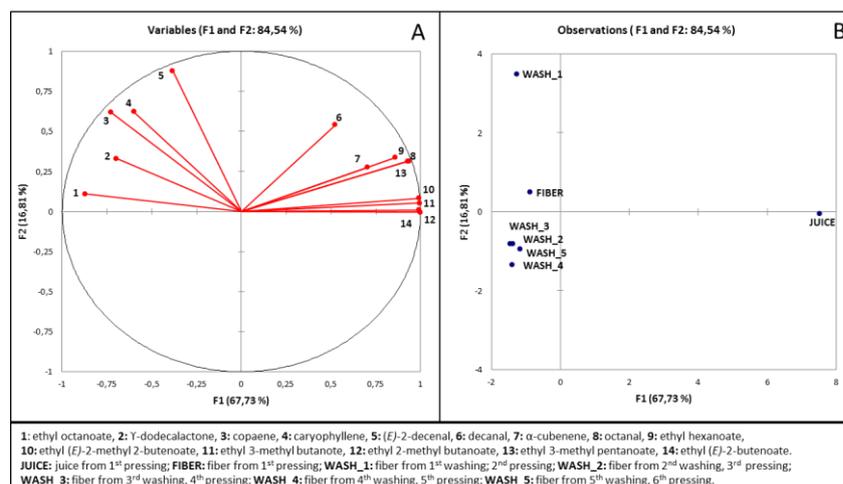
The data obtained from the volatile composition of cashew juice and the co-products were analyzed by Principal Component Analysis (PCA), to determine the compounds' contribution in discriminating the samples (Figure 2). A selection of variables became necessary in order to make this exploratory analysis more effective. The final matrix was supported by the chromatography peak area of 14 volatile compounds that were selected for having been determined by olfatometric analysis in literature as being odoriferous compounds of medium and high intensity and, therefore, important to the formation of the characteristic cashew aroma and flavor: ethyl esters from the beginning of the chromatogram, particularly ethyl (E)-2-butenate, ethyl 2-methyl butanoate, ethyl 3-methyl butanoate, ethyl (E) 2-methyl 2-butenate, ethyl 3-methyl pentanoate and ethyl hexanoate, as well as ethyl octanoate, all associated to the descriptors "cashew," "fruity", "sweet" and "floral" [9, 10, 12, 13, 14]; aldehydes octanal (green, citric), decanal (pungent, sweet) [9, 13] and (E) 2- decenal (floral) [15]; terpenes  $\alpha$ -cubebene, copaene and caryophyllene (cashew, sweet, floral) [12, 13]; and an important lactone  $\Upsilon$ -dodecalactone described as "cashew", "sweet" and "fruity" [10, 15].

Figure 2A shows the chart of variables (volatiles compounds) in the first two components. All together, the components F1 and F2 explained 84.54% of the variation among the studied

products. Each volatile compound is represented by a vector, whose direction indicates the variable's growth region and the length of the decomposition on the axes indicates the variable's importance to differentiate the samples. Figure 2B constitutes the observations chart, in which samples that are located in the same region present similar volatile profiles to one another. PCA discriminated four groups of samples: one group formed only by the cashew juice; another group formed by the original fiber (obtained by the juice extraction); a third group formed by the fiber washed one time and pressed two times (Wash\_1); and the last group formed by fibers from the second, third, fourth and fifth washings (Wash\_2, Wash\_3, Wash\_4 and Wash\_5, respectively). We observed that component F1 has separated the juice from the fibers, whereas F2 has separated the fibers among them.

By superposing Figures 2A and 2B, we verify that samples are located near the vectors (variables) that characterize them. The juice showed a rich profile of odoriferous volatile compounds, with a high content of decanal (vector 6),  $\alpha$ -cubebene (vector 7), octanal (vector 8) and esters that are represented by vectors 9 to 14 that present sweet, fruity and cashew aromas in the olfactometry studies already cited. In its turn, with the pressing and washings, the fibers reduced or lost most these odoriferous compounds, but presented ethyl octanoate (peak 21),  $\gamma$ -dodecalactone (peak 69), (E)-2-decenal (peak 27), copaene (peak 39) and caryophyllene (peak 46) in larger quantities than those found in the juice, which remained in the fibers until the last washing (Table 1). In Figure 2B, we can also observe that Wash\_1 is more to the up and left than the original fiber, toward those compounds that are more abundant in the upper quadrant region, corroborating with what has been discussed in Table 1, that Wash\_1 presented higher contents of many volatile compounds than the original fiber due to the pressing force that released them from the matrix. Fibers from the second, third, fourth, and fifth washings were located in the bottom left quadrant, presenting poorer profile than the original fiber, by similar among them, indicating that the second washing was able to reduced or even remove these odoriferous compounds, but further washings were no more effective.

**Figure 2.** Principal Component Analysis of the odoriferous volatile compounds of the headspace of cashew juice and fibrous residues. A: variables chart (volatile compounds); B: observations chart (samples).



Sensory analysis corroborated with those findings. Table 2 shows the mean values obtained by the sensory panel. We can see that one washing was not enough to reduce the fibers' cashew-like aroma. With two washings, the aroma decreased significantly, but did not fade away with successive washings. This way, the technological process of washing the cashew fiber should go until the second wash only, saving water, energy, time and costs.

We also may infer that the five odor active compounds that can still be detected in the last washings in considerable amounts (ethyl octanoate,  $\gamma$ -dodecalactone, (E)-2-decenal, copaene, caryophyllene) may represent a great importance to the characteristic cashew apple flavor.

**Table 2.** Sensory panel mean of the cashew-like aroma in the fibrous residues.

	<b>Fiber</b>	<b>Wash_1</b>	<b>Wash_2</b>	<b>Wash_3</b>	<b>Wash_4</b>	<b>Wash_5</b>
Panel mean	4.68a	4.22a	2.96b	2.54b	2.18b	2.46b

Means with same letters do not differ significantly ( $\alpha=0.05$ ) by REGWq test.

### 3. Experimental Section

#### 3.1 Raw material

Cashew apples samples, composed of a mixture of several clones, were harvested at Embrapa Tropical Agroindustry's Experimental Field in Pacajus, Ceara State, Brazil, and transported in appropriate boxes to the Laboratory of Agribusiness Processes, where they were stored in a cold chamber (-18 °C) until the following morning for later processing.

#### 3.2 Cashew apple processing

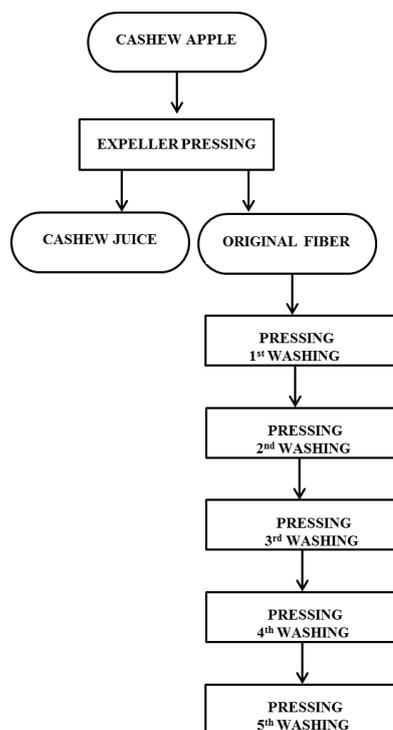
In order to obtain and treat the fiber, cashew apples were processed as shown by the flowchart in Figure 3. Apples were sanitized by immersion in a tank with 80 mL of  $\text{Cl}_2$ , 10% dissolved in 80 L of water, during 30 minutes, and then washed in flowing water. Initially, 30.5 kg were processed by expeller pressing, obtaining cashew juice and the original fiber (fiber from the first pressing). After that, five successive washings in the expeller press were carried out with the addition of water in the same weight of the fibers obtained in the prior pressing. Processing was performed through the continuous stretching of a 21.07 cm long coil, which yielded, at the end of the final pressing, a total of 600 g of cashew fibers. Samples of each step were frozen (-20°C) in plastic bags for further volatile compounds analyses.

#### 3.3 Isolation of volatile compounds

The volatile compounds were isolated from the matrix (juice and fibers) by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME), using a PDMS (100  $\mu\text{m}$  film thickness and 1 cm long) fiber (Supelco, Bellefonte, PA, USA). 5 g of cashew juice and 2g of cashew fibers were weighed in 20 mL glass vials with polytetrafluoroethylene/silicone septa. In each sample NaCl 30% (w/v) was added to reduce the solubility of organic compounds and increase the

volatile extraction. Samples were heated at 30 °C in a waterbath. The equilibrium time was 5 minutes, under magnetic stirring at 250 rpm. SPME fiber was previously conditioned according to the manufacturer's instructions and then exposed in the headspace for 30 minutes.

**Figure 3.** Flowchart of cashew fiber obtainment and treatment.



### 3.3 Analysis of volatiles by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

After the volatiles extraction, the SPME fiber was placed into the injector of a gas chromatograph for thermal desorption of compounds, using the splitless mode of 01 minute at 200 °C. A Shimadzu GC-2010 (Kyoto, Japan), equipped with mass spectrometry detector (Shimadzu QP-2010) and a DB-5MS (J&W, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm film width) column was used for the separation and identification. Helium was used as the carrier gas, at 1.5 mL/min flow (column pressure: 13 psi). The initial temperature was 35 °C, remaining for 5 minutes; then raised to 60 °C, at 4 °C/min, and subsequently to 200 °C, at 15°C/min, remaining the same for 5 more minutes. Analyses were performed in duplicates for each sample.

### 3.4 Identification of volatiles

Identification of volatiles was performed by the use of a quadruple mass analyzer at an ionization voltage of 70 eV, based on the comparison mass spectra of retention indices with those of reference compounds, using literature data and database from the National Institute

of Standards and Technology [16]. Retention indices (Kovats) were calculated by a series of homologous alkanes (C<sub>8</sub> to C<sub>24</sub>).

### 3.5 Sensory Analysis

The intensity of the cashew aroma of each one of the six co-products was compared to the cashew juice aroma (reference sample), by means of a structured scale of 9 cm, being 0 = no perceived intensity and 9 = intensity equal to the reference. The analysis was carried out in triplicates by thirteen previously selected judges. The samples were placed in lidded glass cups codified with random 3-digit numbers. The order of presentation was balanced for 6 samples [17], however, samples were served in 2 sessions, along with the reference (cashew juice). Each judge was asked to first smell the aroma from the cup identified as reference and then the other samples.

### 3.6 Statistical Analysis

Sensory data were submitted to ANOVA by the GLM procedure and REGWq test ( $\alpha = 0.05$ ) for comparison of means using SAS<sup>®</sup> “Statistical Analytical Systems” [18] for Windows. Select volatiles data were analyzed by Principal Component Analysis using the XLSTAT software (Version 1.02).

## 4. Conclusions

This study showed that the fibers resulting from the processing of cashew apple juice presented a rich fraction of volatile compounds, even with successive washings. Odoriferous esters were substantially reduced, but many compounds were extracted by the strength used in the expeller press and were maintained until the last wash. Among them are odoriferous compounds ethyl octanoate,  $\gamma$ -dodecalactone, (E)-2-decenal, copaene, caryophyllene that may contribute for the mild but perceptible cashew apple aroma in the fibers that have been pressed and washed five times. Development of deodorization process should include reduction of pressing force.

Due to the similarity of volatile profiles and intensity of cashew-like aroma presented among the fibers from the second to the fifth washings, the process could be finalized in the second wash, to reduce operational costs, with saving of water, energy and time, besides ensuring higher productivity during processing.

This work contributed to a better understanding of which compounds play a significant role in the formation of cashew apple's characteristic flavor, aiding future scientific projects focused on the deodorization of this co-product, based in reducing the pressing force during washing process.

## Acknowledgments

The authors thank Academic Programs in Natural Resources, in State University of Ceará for their support and Idila Maria Araújo, Maria Flávia Azevedo da Penha and Adna Lucianne Girão Modesto for their technical assistance. We are also grateful to CAPES for the master's degree scholarship granted to Ana Carolina de Oliveira Nobre.

## Author Contributions

ACON, ASSSA and APDL performed the volatile compounds analyses and analyzed the data. DSG designed the study and supervised the work. HCRM provided technical support in instrumental analysis. ACON wrote the paper. DSG made the corrections, the critical reading of the manuscript and help in the statistical analysis.

## Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Pinho, L.X.; Afonso, M.R.A.; Carioca, J.O.B.; Costa, J.M.C.; Rybka, A.C.P. Desidratação e aproveitamento de resíduo de pedúnculo de caju como adição de fibra na elaboração de hambúrguer. *Alim. Nutr.*, **2011**, *22*, 571-576.
2. Lima, J. R. Physical chemical and sensory characterization of vegetal hamburger elaborated from cashew apple. *Ciênc. Agrotec.*, **2008**, *32*, 1, 191-195.
3. Barros, N.V.A.; Costa, N.Q.; Porto, R.G.C.L.; Morgano, M.A.; Araújo, M.A.M.; Araújo, R.S.R.M. Elaboração de hambúrguer enriquecido com fibras de caju. *B.CEPPA*, **2012**, *30*, 315-325.
4. Lima, J.R. Hambúrguer de caju: Elaboração e Características. *Comunicado Técnico 131. Embrapa*. Fortaleza, CE, **2007**.
5. Oliveira, C.F.P.; Malta, H.L.; Jesus, M.A.C.L.; Cruz, R.S.; Cardoso, F.S.N. Desenvolvimento, avaliação sensorial e físico-química de barra de cereal de caju. *Rev. Bras. Tecn. Agroindustrial.*, **2013**, *7*, 934-942.
6. Pinheiro, H.D.; Soares, L.S. Processo inovador no marketing dos derivados do caju no mercado varejista de Teresina. *Informativo Científico da FAPEPI*, **2007**.
7. Lima, J.R.; Modesto, A.L.G.; Garruti, D.S.; Firmino, D.S.; Araújo, I.M.S.; Moraes, I.V.M. Elaboração de hambúrguer vegetal de fibra de caju e feijão-caupi. *Comunicado Técnico 203. Embrapa*. Fortaleza, CE, **2013**.
8. Franco, M.R.B.; Janzantti, N.S. Aroma de Frutas Tropicais: Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor. In: Franco, M.R.B. (Ed.). *Aroma e sabor de alimentos: Temas atuais*, Editora Varela, Brasil, **2004**, 26-34.
9. Garruti, D.S.; Franco, M.R.B., Da Silva, M.A.A.P.; Janzantti, N.S.; Alves, G.L. Evaluation of volatile flavor compounds from cashew apple (*Anacardium occidentale* L.)

- juice by the OSME gas chromatography; olfactometry technique. *Journal Sci Food Agr*, **2003**, 83, 1455-1462.
10. Sampaio, K.L.; Garruti, D.S.; Franco, M.R.B.; Janzanti, N.S.; Da Silva, M.A.A.P. Aroma volatiles recovered in the water phase of cashew apple (*Anacardium occidentale* L.) juice during concentration. *Journal Sci Food Agric.*, **2011**, 91, 1801-1809.
  11. Sampaio, K.L.; Biasoto, A.C.T.; Marques, E.J.N.; Da Silva, M.A.A.P. Perfil de compostos voláteis em polpa pasteurizada de caju. *Anais... XXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS*, 2012, UNICAMP. Campinas – SP, Brasil, **2012**.
  12. Macleod, A.J. and Troconis, N.G. Volatile flavour components of cashew ‘apple’ (*Anacardium Occidentale*). *Phytochemistry*, **1982**, 21, 2527-2530.
  13. Biasoto, A.C.T. *Dinâmica da perda e formação de compostos voláteis durante a concentração de suco de caju (Anacardium Occidentale L.) e impacto sobre o perfil sensorial da bebida*, **2013**. Thesis. Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.
  14. Garruti, D.S.; Facundo H.V.V.; Souza Neto, M.A.; Wagner, R. Changes in the key odour-active compounds and sensory profile of cashew apple juice during processing. In: BLANK, I.; WÜST, M.; YERETZIAN, C. (Org.). *Exp. Multidisc. Flavour Sci.* **2010**, 1ed. Wädenswil, Switzerland: ZHAW, 215-2128.
  15. Valim, M.F.; Rouseff, L.R.; Lin, J. Gas chromatographic-olfatometric characterization of aroma compounds in two types of cashew apple nectar. *J. Agric. Food Chem.*, **2003**, 51, 1010-1015.
  16. NIST, National Institute of Standards and Technology. Database Standard Reference Number 69. Available online: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed on 12 August **2014**).
  17. Macfie, H.J.; Bratchell, N.; Greenhoff, K.; Vallis, L. Designs to balance the effect of order of presentation and first-order carry-over effects in hall tests. *Journal Sensory Studies*, **1989**, 4, 129-148.
  18. SAS (Statistical Analysis System) for Windows, Version 9.2, USA: Microsoft Corporation, **2008**. CD-ROM.