

**RECUPERAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS DE AROMA DO EXTRATO AQUOSO
HIDROLISADO DO BAGAÇO DO CAJU (*Anacardium occidentale* var. *nanum*) POR
PERVAPORAÇÃO**

**RECOVERY AND CONCENTRATION OF VOLATILES COMPOUNDS FROM A HYDROLYZED
AQUEOUS EXTRACT OF CASHEW APPLE RESIDUE (*Anacardium occidentale* var. *nanum*) BY
PERVAPORATION**

Aline Bravo Barbosa Couto^a, Carla Souza Guimarães^b, Selma Gomes Ferreira Leite^a,
Humberto Ribeiro Bizzo^b, Lourdes Maria Correa Cabral^b

^a Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, Instituto de Química, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
email: alinebravo@hotmail.com ^b Embrapa Agroindústria de Alimentos, RJ, Brasil.

RESUMO

Compostos voláteis do extrato aquoso hidrolisado do bagaço do caju foram recuperados e concentrados por pervaporação. O extrato aquoso foi obtido pela hidrólise do bagaço com 200 ppm de enzima Rapidase TF em tampão citrato-fosfato por 48h. O processo de pervaporação foi conduzido em um módulo plano de 28,3cm² utilizando membrana composta de polidimetilsiloxano. O processo foi realizado a 25°C, sendo a alimentação mantida a pressão atmosférica e o permeado a uma pressão menor que 5mBar. Amostras de cada experimento consistiram em alimentação, retido e permeado. Ao final do processo de pervaporação, apenas o 3-metil acetato de butila e o benzoato de etila não foi identificado no retido. Com relação ao permeado, percebe-se a recuperação e concentração de 84 compostos, indicando que o número final de compostos foi de 2,5 vezes maior do que os identificados na alimentação. Nove compostos marcadores do caju foram encontrados no permeado, sendo 6 marcadores positivos – heptanol (caju fresco), octanol (flor), 2-feniletanol (rosa), benzaldeído (amêndoa), linalol (perfume), limoneno (cítrico) – e 3 marcadores negativos – 3-metil-butanol (caju fermentado), *trans*-2-hexenal (maria fedida) e acetofenona (cera, queijo). O extrato aquoso hidrolisado do bagaço do caju se mostrou uma interessante fonte de aroma a ser explorada e aplicada como uma essência aromática natural.

SUMMARY

Volatile compounds from aqueous extract hydrolyzed of cashew apple residue were recovered and concentrated by pervaporation. The residue was hydrolyzed with 200ppm of Rapidase TF enzyme in citrate-phosphate buffer and after 48h it was obtained an aqueous extract. The process was conducted in a pervaporation module 28.3cm² plan using a composite membrane of polydimethylsiloxane. The process was conducted at 25°C. The pervaporation feed was kept at atmospheric pressure and the permeate side pressure lower than 5mBar. Samples of each experiment consisted of feed, retentate and permeate. At the end of the pervaporation process, only 3-methyl butyl acetate and ethyl benzoate were not found in the retentate. There was recovered and concentrated 84 compounds in permeate. This indicates that the final number of compounds was 2.5times higher than those identified in the feed. Nine cashew apple markers compounds were found in permeate – 6 positive markers, heptanol(cashew fresh), octanol (flower), 2-phenylethanol (rose), benzaldehyde (almond), linalool (fragrance), limonene (citrus) - and 3 negative markers -3-methyl-butanol (fermentedcashew), *trans*-2 hexenal (maria fedida) and acetophenone (wax, cheese). The aqueous hydrolyzed extract of cashew apple residue showed to be an interesting source of flavour to be explored and applied as a natural aromatic essence.

Palavras-chave: pervaporação, bagaço de caju, aroma glicosilado, hidrólise enzimática

INTRODUÇÃO

Ao longo de mais de 20 anos, compostos voláteis do pedúnculo do caju de diferentes procedências e

tipos de processamento foram avaliados por alguns pesquisadores (Mac Leod e Troconis, 1982; Maciel *et al*, 1986; Bicalho *et al*, 2000; Valim *et al*, 2003; Garruti *et al*, 2003).

Além da composição volátil encontrada em vegetais, os compostos também podem ser encontrados na forma não volátil, ligado a um açúcar (aroma glicosilado). Os compostos glicosilados são uma importante fonte de voláteis durante o processamento do suco de frutas. Além do tratamento industrial, esses compostos podem ser liberados enzimaticamente, por meio da ação de glicosidases, principalmente de origem fúngica (Gunata, 2003).

A pervaporação constitui um processo de separação com membranas em que os componentes de uma mistura líquida permeiam uma membrana, sendo o permeado obtido na fase vapor (Baker, 1999; Habert *et al.*, 2006). Esta técnica apresenta um grande potencial na concentração de componentes de aroma (Huang, Moon e Pal, 2002; Karlsson e Tragardh, 1996), pois é conduzida a temperatura ambiente, o que evita a degradação de compostos termossensíveis. Apresenta como outras vantagens o uso de sistemas compactos e modulares, menor custo de operação e melhor qualidade do produto final, tendo em vista a não degradação térmica e a não contaminação do alimento por solventes orgânicos (Rajagopalan e Cheryan, 1995; Olsson e Tragardh, 1999; Van Hoof *et al.*, 2004; Pereira *et al.*, 2005; Isci, Sahin e Sumnu, 2006; Assis *et al.*, 2007).

O objetivo deste trabalho foi recuperar e concentrar por pervaporação os compostos voláteis presentes no bagaço do caju e aqueles liberados enzimaticamente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Matéria-prima. O bagaço do pedúnculo do caju (*Anacardium occidentale* Nanum) clone CCP76 foi obtido da indústria de processamento de suco de caju localizada na região Nordeste do Brasil. Esse bagaço foi adicionado de 200ppm de enzima Rapidase TF em tampão citrato-fosfato (0,2M; pH 5,0) na proporção 1:6 (bagaço:tampão) e triturado em um processado industrial modelo 34BL97 (Waring, USA). Ao final de 48h de hidrólise obteve-se um extrato aquoso, que após ser filtrado foi utilizado como alimentação no processo de pervaporação. O extrato aquoso era composto de voláteis presentes no bagaço do caju e compostos liberados durante o processo enzimático.

Procedimento experimental. O processo de pervaporação foi conduzido em um módulo plano de 28.3cm² utilizando membrana composta de polidimetilsiloxano (PDMS) da Pervatech®,

Holanda. O processo foi realizado a 25°C, sendo a alimentação mantida a pressão atmosférica e o permeado a uma pressão menor que 5mBar. O permeado foi coletado em um condensador imerso em nitrogênio líquido. Amostras de cada experimento consistiram em alimentação, retido e permeado.

Métodos analíticos. A técnica de microextração em fase sólida foi realizada em “headspace” com fibra mista composta de divinilbenzeno / carboxen/ polidimetilsiloxano. As condições de extração, temperatura, tempo de equilíbrio, de exposição da fibra e de análises cromatográficas foram baseadas no trabalho anterior de Assis e colaboradores (2007) para suco de caju.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Amostras da alimentação, retido e permeado foram analisadas por cromatografia em fase gasosa de alta resolução. Foram detectados 84 compostos voláteis, dos quais 59 foram identificados através de seus espectros de massas e índices de retenção linear e 25 não puderam ser identificados.

O perfil de compostos voláteis do extrato aquoso hidrolisado antes (alimentação) e ao final do processo (retido) é apresentado na Tabela 1. A alimentação apresentou um perfil predominante de alcoóis e aldeídos (8 e 7 compostos, respectivamente). O retido da pervaporação apresentou um perfil similar ao da alimentação. Os compostos 3-metil acetato de butila e benzoato de etila, identificados na alimentação, não foram encontrados no retido, possivelmente por estarem em concentrações bem diluídas ao final do processo.

Ao final do processo (4 horas) de pervaporação foram encontrados 84 compostos no permeado. O permeado apresentou cerca de 2,5 vezes mais compostos do que foi encontrado no extrato inicial, mostrando que houve uma efetiva concentração dos constituintes voláteis.

Assis e colaboradores (2007) obtiveram a mesma concentração dos voláteis no processo de pervaporação de suco de caju. Supõe-se que esses compostos identificados no permeado já existiam na alimentação. Entretanto, eles não eram detectados nos cromatogramas por se encontrarem em concentrações bem diluídas

Além da composição qualitativa dos voláteis foi possível apresentar uma representação gráfica da distribuição quantitativa percentual das áreas encontradas nos cromatogramas – Figura 1.

A distribuição de voláteis variou ao longo do processo de pervaporação. Na alimentação houve um predomínio dos alcoóis (37% da área total), seguido dos terpenos (7,82%), ésteres (6,82%), aldeídos (5,53%), terpenos oxigenados (3,55%), cetonas (3,18%) e derivado aromático (0,44%).

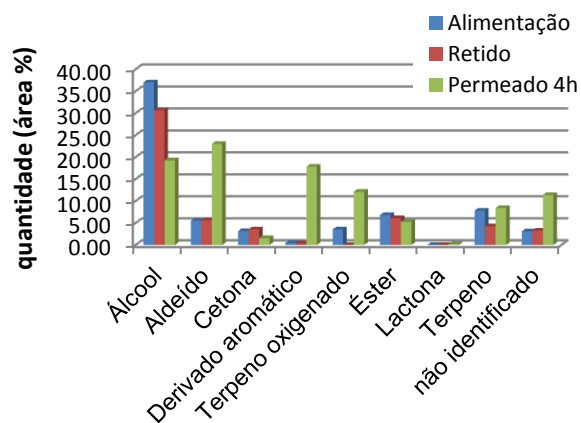


Figura 1. Distribuição dos voláteis do extrato aquoso hidrolisado do bagaço do pedúnculo do caju ao longo do processo de pervaporação

O retido apresentou distribuição semelhante à alimentação, entretanto, observa-se uma redução na área percentual dos alcoóis (30,66%), dos ésteres (6,10%) e dos terpenos (4,23%). A evolução dos perfis de voláteis ao longo do processo de pervaporação pode ser observada nos cromatogramas abaixo – Figura 2

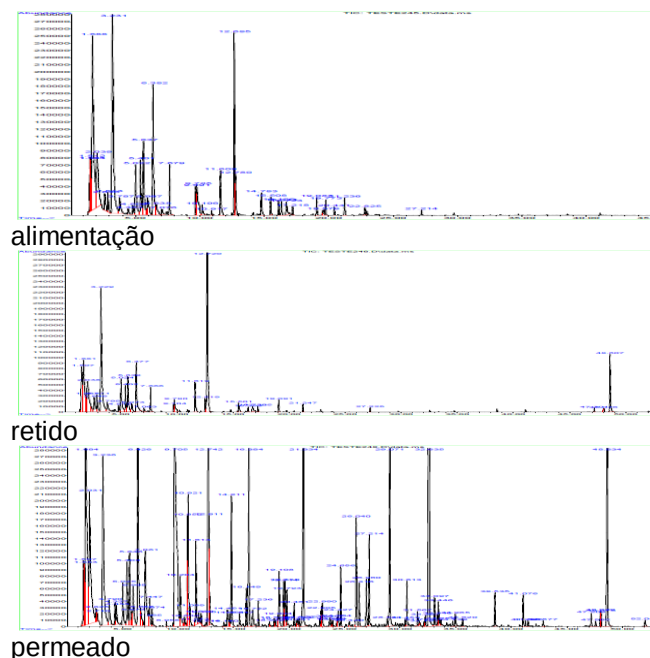


Figura 2. Perfil dos voláteis do extrato aquoso hidrolisado do bagaço do pedúnculo do caju nas frações alimentação, retido e permeado.

Os cromatogramas apresentam a manutenção dos compostos do extrato aquoso hidrolisado antes do processo (alimentação) e após o processo de pervaporação (retido), apesar do predomínio de certos picos mudarem ao longo do processo. Com relação ao permeado, observa-se o surgimento de vários picos que não foram detectados na alimentação e no retido, bem como o aumento no tamanho dos mesmos.

Os compostos voláteis detectados nos cromatogramas foram identificados e podem ser observados na Tabela 1

Tabela 1. Compostos voláteis do extrato aquoso do bagaço do caju ao longo do processo de pervaporação

Compostos*	IR	A	R	P
álcoois		37,04	30,66	19,27
etanol		x	x	X
3-metil butanol	734	x	x	X
4-metil pentanol	824	x	x	X
3-metil pentanol	832	x	x	X
hexanol	857	x	x	X
heptanol	961	x	x	X
octen-1-ol-3	970			X
octanol ¹	1064	x	x	X
2-feniletanol	1105	x	x	X
cis-6-nonenol	1147			X
nonanol	1164			X
decanol	1265			X
undecanol	1366			X
dodecanol	1474			X
pentanol	760	x	x	X
Aldeídos		5,53	5,63	23,00
hexanal	791	x	x	X
2-hexenal	839			X
trans-2-hexenal	842	x	x	X
heptanal	889			X
benzaldeído	948	x	x	X
octanal	996	x	x	X
octenal	1050			X
nonanal	1098	x	x	X
trans-2-nonenal	1152	x	x	X
decanal	1199	x	x	X
undecanal	1299			X
dodecanal	1400			X
tridecanal	1512			X
propanal	1526			X
Cetonas		3,18	3,56	1,56
acetona		x	x	X
3-pentanona	710	x	x	X

2,3 octanodiona	977			x
6-metil - 5-hepten-2-ona	978	x	x	x
acetofenona	1057			x
mentona	1145			x
metil octil cetona	1185			x
geranil acetona	1429			x
Derivado aromático	0,44	0,36	1,78	
estireno	877	x	x	x
Terpenos oxigenados				
1,4 cineol	1007			x
1,8 cineol	1022	x	x	x
linalol	1093	x	x	x
4-terpineol	1168	x	x	x
α -terpineol	1181	x	x	x
Ésteres	6,84	6,10	5,26	
lactato de etila	805	x	x	
3-metil acetato de butila	864	x		x
2-metil 2- butenoato de etila	929			x
hexanoato de etila	993			x
benzoato de etila	1162	x		x
acetato de feniletila	1249			x
benzoato de isoamila	1699			x
acetato de etila		x	x	x
Lactonas	0,00	0,00	0,15	
pentadecalactona	1817			x
Terpenos	7,96	4,24	9,23	
mirreno	983			x
p-cimeno	1016	x	x	x
limoneno	1020	x	x	x
pulegona	1230			x
carvona	1234			x
α -metil ionona	1480			x

* Distribuição por classe (%), número de compostos e compostos identificados (x)

A= alimentação, R= retido, P=permeado

Pode-se observar no permeado, ao final da pervaporação, novos compostos da classe dos álcoois identificados como o octen-1-ol, nonanol, decanol, undecanol, dodecanol e o *cis*-6-nonenol. Na classe dos aldeídos, 7 dentre os 14 compostos identificados no permeado não estavam presentes na alimentação, são eles o 2-hexanal, benzaldeído, octenal, undecanal, dodecanal, tridecanal e propanal. Cinco novos compostos da classe das cetonas foram identificados, a 2,3-octadiona, acetofenona, mentona, metil octil

cetona, e geranil acetona. Dentro de suas respectivas classes um derivado terpênico (1,4-cineol) e uma lactona (pentadecalactona) foram identificados no permeado. Os compostos de ésteres que surgiram no permeado foram 2-metil 2-butenato de etila, hexanoato de etila, acetato de feniletila e benzoato de isoamila. Já na classe dos derivados terpênicos, o mirreno, pulegona, carvona e α - metil ionona foram os novos compostos identificados no permeado.

Nove compostos de importância conhecida no caju foram encontrados no permeado ao final do processo de pervaporação. Seis compostos contribuem positivamente para o aroma do extrato - o heptanol (caju fresco), octanol (flor), 2-feniletanol (rosa), benzaldeído (amêndoa), linalol (perfume), limoneno (cítrico). Entretanto, três compostos contribuem negativamente para a sua composição - 3-metil butanol (caju fermentado), *trans*-2-hexenal (maria fedida) e acetofenona (cera, queijo) (Sampaio, 2011).

CONCLUSÃO

A pervaporação é técnica promissora na recuperação e concentração de compostos voláteis de sucos de frutas e café. A aplicação desse processo torna-se mais vantajoso quando associado ao aproveitamento de voláteis e dos compostos liberados enzimaticamente no bagaço do caju. Aponta-se como perspectiva de aplicação, o aproveitamento de compostos voláteis de resíduos agroindustriais associado a sua recuperação e concentração por pervaporação.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Assis, A.R.; Bizzo, H.R.; Matta, V.M.; Cabral, L.M.C. (2007) Recuperação e concentração de componentes do aroma de caju (*Anacardium occidentale* L.) por pervaporação. Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 27(2):349-354.
- Baker, R.W. (1999). Separation of volatile organic compounds from water by pervaporation. MRS Bulletin, 24(3): 50-53.
- 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, 48:1167–1174, 2000
- Garruti, D.S.; Franco, M.R.B., Da Silva, M.A.A.P.; Janzantti, N.S.; Alves, G.L. (2003). 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*, 83:1455-1462.
 - Gunata, Z. (2003). Flavor enhancement in fruit juices and derived beverages by exogenous glycosidases and consequences of the use of enzyme preparations. *In*: Whitaker, J.R.; Voragen, A.G.J.; Wong, D.W.S. *Handbook of Food Enzymology: Enzymes in Food Postharvest*. New York: CRC. 1128p.
 - Habert, A.C.; Nobrega, R.; Borges, C. (2006). *Processos de Separação com Membranas*, Ed. E-papers, Rio de Janeiro, RJ, 180p.
 - Huang, R. Y. M.; Moon G. Y.; Pal, R. (2002) Ethylene propylene diene monomer (EPDM) membranes for the pervaporation separation of aroma compounds from water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41: 531-537.
 - Recovery of strawberry aroma compounds by pervaporation. *Journal of Food Engineering*, 75: 36–42.
 - Karlsson, H. O. E.; Tragardh, G. (1996). Applications of pervaporation in food processing. *Trends Food Science & Technology*, 7: 78-83.
 - MacLeod, A.J.; Troconis, N.G. (1982). Volatile flavour components of cashew apple (*Anacardium occidentale*). *Phytochemistry*, 21:2527–2530.
 - Maciel, M.I.; Hansen, T.J.; Aldinger, S.B.; Labows, J.N. (1986). Flavor chemistry of cashew apple juice. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 34:923–927.
 - Pereira, C.C.; Rufino, J.R.M.; Habert, A.C.; Nobrega, R.; Cabral, L.M.C.; Borges, C.P. (2005). Aroma compounds recovery of tropical fruit juice by pervaporation: membrane material selection and process evaluation. *Journal of Food Engineering*, 66: 77–87.
 - Olsson, J.; Tragardh, G. (1999) Influence of temperature on membrane permeability during pervaporation aroma recovery. *Separation Science and Technology*, 34:1643-1648.
 - Rajagopalan, N.; Cheryan, M. (1995) Pervaporation of grape juice aroma, *Journal of Membrane Science*, 104: 243.
 - Valim, M.F., Rouseff, R.L., Lin, J. (2003). Gas-chromatographic-olfatometric characterization of aroma compounds in two types of cashew apple nectar. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 51: 1010-1015.
 - Sampaio, K.L.; Garruti, D.S.; Franco, M.R.B.; Janzantti, N.S.; Da Silva, M.A.A.P. (2011). Aroma volatiles in the water phase of cashew Apple (*Anacardium occidentale* L.) juice during concentration. *Journal of the Science and Agriculture*, 91:1801-1809.
 - Van Hoof, V.; Van Den Abeele, L.; Buekenhoudt, A.; Dotremont, C.. (2004). Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol. *Separation and Purification Technology*, 37: 33-49.