



Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências Agrárias
Departamento de Tecnologia de Alimentos
Curso de Mestrado em Tecnologia de Alimentos

Lílian Geovânia Costa Pinto

**EFEITO DO PROCESSAMENTO SOBRE O PERFIL
SENSORIAL E OS CONSTITUINTES VOLÁTEIS DO SUCO
DE ACEROLA (*Malpighia glabra* L.)**

Fortaleza – Ceará

2006

Lílian Geovânia Costa Pinto
Química Industrial

**EFEITO DO PROCESSAMENTO SOBRE O PERFIL
SENSORIAL E OS CONSTITUINTES VOLÁTEIS DO SUCO
DE ACEROLA (*Malpighia glabra L.*)**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientadora:

Profa. Dra. Maria do Carmo Passos Rodrigues

Co-orientadora:

Dra. Deborah dos Santos Garruti

Fortaleza – Ceará

2007

Esta dissertação foi submetida a exame como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Tecnologia de Alimentos, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e encontra-se à disposição dos interessados na Biblioteca Central da referida Universidade.

Lílian Geovânia Costa Pinto

Dissertação aprovada em: _____

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria do Carmo P. Rodrigues (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará

Dra. Deborah dos Santos Garruti (Co-orientadora)
Embrapa Agroindústria Tropical

Dr. Geraldo Arraes Maia (Membro)
Universidade Federal do Ceará

Dr. Edy Sousa de Brito (Membro)
Embrapa Agroindústria Tropical

Dra. Telma Leda Gomes de Lemos (Membro)
Universidade Federal do Ceará

AGRADECIMENTOS

A Deus, que revigorou as minhas forças no desânimo e fortaleceu a minha fé ao longo dessa caminhada, resultando nesta conquista.

Ao meu esposo, que sempre apostou em mim, na certeza de que eu seria capaz de vencer este desafio, acreditando, colaborando, incentivando dando-me calma e paciência nas horas difíceis e desesperadoras.

Agradeço aos meu pais Benedito e Lúcia, pelo apoio afetivo sem o qual não teria sido possível este trabalho, aos meus irmãos Glairton e Glailton que sempre me inspiraram pela retidão da postura de sempre lutar pelo melhor possível.

A toda minha família, em especial a minha prima Regina e meu tio Holanda que são meus exemplos de empenho e incansável busca de aperfeiçoamento profissional.

Agradeço imensamente a minha orientadora, Prof. Dra. Maria do Carmo Passos Rodrigues, pelos ensinamentos e constante incentivo, além da confiança depositada neste trabalho de dissertação.

Agradeço a Dra. Deborah dos Santos Garruti, por ter me confiado um projeto tão complexo. Meus especiais agradecimentos, pela orientação e ensinamento, por me receber sempre que necessário, independentemente, do dia da semana, do horário ou do lugar que se encontrasse, sempre com total disponibilidade, boa vontade e constante interesse na melhora deste trabalho, deixando-me de herança não só um pouco de seu conhecimento, mais principalmente um exemplo de profissionalismo que seguramente irei seguir nos desafios que virão.

Ao querido amigo Manoel, por ter me doado um pouco do seu conhecimento de cromatografia, pela atenção, amizade, compreensão, paciência e inestimável colaboração nas correções, melhorias e aumento significativo da qualidade geral deste trabalho.

As inesquecíveis amigas karine, Suely e Marleide que sempre estiveram ao meu lado, nos momentos bons e ruins, e que sempre acreditaram que eu chegaria com sucesso ao fim deste trabalho.

As minhas amigas da Química UFC, Elane, Danielle, Anne Kelly, Cristiane, Talita, Aline, Rafael, Glenda, enfim a todos que de alguma maneira contribuíram para eu chegasse até aqui.

Aos meus amigos da Química UFPa, Rosaline, Lidiane, Judson, André, Samara, Suellen, Edileuda, Andréa, pessoas que participaram de uma importante etapa da minha vida.

Aos meus professores UFPa, Afonso, Elisa, Lúcia, Álvaro, que contribuíram significativamente em minha formação possibilitando assim a execução deste trabalho.

A todos os professores do curso de mestrado, pelo cumprimento da missão de transmitir conhecimentos e experiência.

Ao Paulo, secretário do curso de mestrado, por sua disponibilidade e orientação buscando ajudar sempre.

A todos os colegas do curso de mestrado, pelo apoio e momentos de alegria, especialmente a minhas amigas do coração Leiliane, Vitória, Anita e Marisa que participaram e colaboraram para o resultado final deste trabalho.

As minhas amigas Milena e Kênia pela ajuda na execução das análises sensoriais (ADQ).

A todas as estagiárias da Embrapa, técnicos e amigos, em especial a Milena Seabra, Maira, Elane, Andréa, Heliofábia,, Virlane, Marcos e Lúcia.

Aos membros da equipe sensorial que participaram da ADQ, Manoel, Celli, Henriette, Freire, Germano, Leandro, Marcela, Socorro Bastos, Érika e Machado, que sempre demonstraram interesse em fazer o melhor possível.

Aos membros da equipe sensorial das análises olfatométricas, Manoel, Henriette, Vitória e Lúcia, pela valiosa colaboração e paciência nos testes.

A todos os membros da banca examinadora que aceitaram participar da avaliação deste trabalho e buscaram seu aperfeiçoamento.

A Embrapa Agroindústria Tropical pelo total suporte de laboratórios, material, equipamentos e pessoal capacitado.

A Universidade Federal do Ceará, em especial ao Departamento de Tecnologia de Alimentos.

A CAPES, pela concessão da bolsa de estudos que muito contribuiu para a finalização deste trabalho.

E finalmente, a todos que direta ou indiretamente, estiveram comigo nessa batalha e que possibilitaram a concretização deste sonho.

RESUMO

Neste trabalho foram monitoradas as alterações no perfil sensorial e no perfil de compostos voláteis do suco de acerola integral durante o seu processamento. Inicialmente foi determinado o perfil de voláteis do suco de acerola *in natura*, identificando os compostos de maior importância odorífera, através da técnica OSME de CG-olfatometria. Em seguida foram coletadas amostras de cinco etapas do processamento: despulpadeira, refinamento, centrifugação, tratamento térmico e produto final com adição de conservantes, as quais foram submetidas à análise cromatográfica e análise sensorial. Os compostos voláteis do suco foram isolados pela técnica de *headspace* dinâmico por sucção, utilizando polímero Porapak-Q, sob condições previamente padronizadas. Os voláteis contidos no isolado foram separados por cromatografia gasosa de alta resolução e identificados por CG-EM. Foram detectados 86 compostos no *headspace* do suco de acerola integral, dos quais 55 foram identificados e 5 tentativamente identificados. A análise olfatométrica permitiu a detecção de 79 compostos odoríferos, dos quais 26 compostos foram considerados de maior importância odorífera para a formação do aroma característico da acerola. Esses compostos foram classificados em três grupos: “compostos com aroma característico de acerola”(Grupo 1) como hexanal, butanoato de etila e E-3-hexen-1-ol, “compostos com qualidade odorífera agradável” (Grupo 2) como Z-3-hexenal, Z-3-hexen-1-ol, acetato de 4-pentenila, hexanoato de metila, hexanoato de etila e “compostos com qualidade odorífera desagradável” (grupo 3) como 1-octen-3-ol, 3-octanol e acetato de Z-3-hexenila. Os compostos mencionados foram os que apresentaram maior intensidade odorífera e foram escolhidos para fazer o monitoramento. Observou-se que no Grupo 1, os compostos hexanal e o butanoato de etila mantiveram-se estáveis durante o processamento, mas o E-3-hexen-1-ol foi drasticamente reduzido no tratamento térmico. No Grupo 2, o Z-3-hexenal e Z-3-hexen-1-ol também sofreram grandes perdas na etapa de aquecimento. Por sua vez, os compostos 1-octen-3-ol e 3-octanol foram totalmente perdidos após a adição dos conservantes. Através da Análise Descritiva Quantitativa pode-se observar que as amostras do início do processamento do suco de acerola integral (despulpadeira, refinamento e centrifugação) apresentaram perfis sensoriais semelhantes entre si, caracterizados por aroma e sabor de acerola, aroma e sabor de acerola verde os quais foram diminuindo ao longo do processamento. As etapas do final do processamento (tratamento térmico e produto final com adição de conservantes) foram as que mais modificaram o perfil sensorial do suco de acerola, aumentando de forma considerável a percepção do aroma e sabor artificiais. Foi observada uma correlação positiva significativa entre o E-3-hexen-1-ol o sabor de acerola. O aroma de acerola correlacionou-se negativamente com acetato de 4-pentenila e hexanoato de metila. Os compostos hexanoato de etila e hexanoato de metila apresentaram-se positivamente correlacionados com o aroma artificial e sabor artificial respectivamente, enquanto que o acetato de Z-3-hexenila apresentou-se diretamente proporcional à intensidade de ambos descritores artificiais (aroma e sabor). O sabor cozido apresentou-se positivamente correlacionado com hexanoato de metila e acetato de 4-pentenila, e negativamente com o 1-octen-3-ol. Os compostos butanoato de etila e 3-octanol não apresentaram nenhuma correlação significativa com os descritores sensoriais.

ABSTRACT

In the present work the changes in the sensorial profile and the volatile profile of acerola plain juice due to industrial processing were monitored. Initially it was determined the volatile composition of the *in natura* acerola juice and the main odor-active compounds were assessed by the Osme CG-olfactometry technique. Later, five steps of juice processing were sampled: extraction, finishing, centrifugation, thermal treatment, final product with chemical preservatives. These samples were submitted to chromatographic and sensory analyses. Volatile compounds were isolated by using a dynamic headspace technique by suction, in Porapak Q, analyzed by high resolution gas chromatography (FID) and identified by GC-MS. Ninety-three compounds were detected in the headspace of acerola juice, from which 55 were identified and 5 were tentatively identified. The olfactometric analysis was able to detect 79 odoriferous compounds, from which 26 were considered the most important contributors to the characteristic acerola aroma. These compounds were classified in three groups: "compounds with acerola aroma" (Group 1) as hexanal, ethyl butanoate e E-3-hexen-1-ol; "compounds described as pleasant notes" (Group 2), like Z-3-hexenal, Z-3-hexen-1-ol, 4-pentenyl acetate, methyl hexanoate and ethyl hexanoate; "compounds described as unpleasant notes" (Group 3), like 1-octen-3-ol, 3-octanol and Z-3-hexenyl acetate. The mentioned compounds were the ones that showed the highest aroma intensities and were chosen to be monitored. In the first group, the compounds hexanal and ethyl butanoate showed good stability, while E-3-hexen-1-ol was drastically reduced with the thermal treatment. In Group 2, Z-3-hexenal and Z-3-hexen-1-ol also suffered great damages during the heating step. Compounds 1-octen-3-ol and 3-octanol from Group 3 were totally lost when the food preservatives were added. By means of Quantitative Descriptive Analysis, it was observed that the samples from the beginning steps (extraction, finishing and centrifugation) showed similar sensory profiles, and were characterized by high intensities of acerola aroma, acerola flavor, green acerola aroma, green acerola flavor, which had been diminishing throughout the processing. The final steps (thermal treatment and preservatives addition) were the ones which provoked the greater changes in the acerola juice sensory profile, increasing the artificial aroma and flavor perception. A positive correlation was determined between E-3-hexen-1-ol and acerola flavor. The descriptor acerola aroma correlated negatively to 4-pentenyl-acetate and methyl hexanoate. Compounds ethyl hexanoate and methyl hexanoate showed positive correlation to artificial aroma and artificial flavor, respectively, while Z-3-hexenyl acetate was directly proportional to the intensity of both descriptors. The cooked aroma descriptor was positively correlated to methyl hexanoate and 4-pentenyl acetate and negatively correlated to 1-octen-3-ol. Compounds ethyl butanoate and 3-octanol showed no significant correlation to any sensory descriptor.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1 Acerola.....	4
2.2 Processamento da acerola.....	6
2.3 Parâmetros de qualidade em sucos de frutas.....	8
2.4 Compostos voláteis da acerola.....	9
2.5 Análise sensorial.....	12
2.5.1 Análise Sensorial Descritiva.....	13
2.6 Metodologia de análise de compostos voláteis.....	15
2.6.1 Isolamento dos compostos voláteis.....	16
2.6.2 Separação dos compostos voláteis.....	18
2.6.3 Identificação dos compostos voláteis.....	20
2.6.4 Técnicas olfatométricas.....	22
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	25
3.1 Material.....	25
3.2 Métodos.....	26
3.2.1 Isolamento dos compostos voláteis.....	26
3.2.2 Padronização das condições de isolamento dos voláteis de suco de acerola.....	27
3.2.2.1 Tempo de captura e massa da amostra.....	27
3.2.2.2 Escolha do solvente de eluição dos voláteis.....	28
3.2.2.3 Escolha da coluna cromatográfica.....	29
3.2.3 Análise Cromatográfica.....	29
3.2.4 Identificação dos compostos voláteis.....	29
3.2.5 Cromatografia gasosa- Olfatometria.....	30
3.2.6 Monitoramento dos compostos voláteis importantes para o aroma da acerola.....	35
3.2.7 Análise Sensorial.....	35
3.2.8 Análise Estatística.....	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1 Padronização das condições de isolamento dos compostos voláteis do suco de acerola.....	40
4.2 Escolha do solvente de eluição dos voláteis.....	43
4.3 Escolha da coluna cromatográfica.....	45
4.4 Identificação dos compostos voláteis do suco de acerola.....	46
4.5 Qualidade do aroma dos compostos voláteis por CG-Olfatometria.....	50
4.6 Efeito do processamento nas características sensoriais do suco de acerola integral.....	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Níveis das variáveis em cada tratamento.....	28
Tabela 2 - Respostas do experimento quanto ao número de picos, área total dos cromatogramas e intensidade de aroma dos isolados de cada tratamento.....	42
Tabela 3 - Análise de variância referente a área total do cromatograma.....	42
Tabela 4 - Análise de variância referente a número de picos no cromatograma.....	42
Tabela 5 - Análise de variância referente a intensidade de aroma do isolado.....	42
Tabela 6 - Valores médios do numero de picos, área total dos cromatogramas e intensidade de aroma característico de suco de acerola nos isolados em diferentes solventes.	43
Tabela 7 - Compostos voláteis dos isolados do suco de acerola integral.....	48
Tabela 8 - Compostos detectados pelo DIC e pela técnica Osme, com índices de Retenção (IR), identificação, descrição do aroma, intensidade do aroma e área sob o pico no aromagrama	52
Tabela 9 - Áreas relativas médias dos compostos voláteis do suco de acerola integral nas diferentes etapas do processamento.....	67
Tabela 10 - Relação de termos descritivos (descritores) do suco de acerola integral, com as respectivas definições e amostras-referências.....	73
Tabela 11 - Valores de F da análise de variância dos descritores.....	76
Tabela 12 - Médias dos descritores sensoriais para suco de acerola integral nas diferentes etapas do processamento	77
Tabela 13 - Matriz de correlação entre os descritores sensoriais e os compostos voláteis monitorados e respectivas significâncias estatísticas (valores entre parênteses).	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma geral de elaboração do suco de acerola integral entamborado com conservante.....	26
Figura 2 - Sistema de captura de voláteis por sucção, montado no CNPAT.....	27
Figura 3 - Ilustração do sistema de CG-Olfatometria (OSME).....	32
Figura 4 - Vista superior da torre do FID (A), saída da coluna (B) utilizada na análise olfatométrica.....	32
Figura 5 - Vista superior do encaixe do tubo de vidro sobre a saída da coluna.....	33
Figura 6 - Revestimento externo de fibra de vidro e papel alumínio para manter o aquecimento e evitar a condensação dos voláteis no tubo de vidro.....	33
Figura 7 - Sistema de umidificação, aquecimento e filtragem do ar que vem do cilindro para arrastar os compostos voláteis até as narinas do julgador.....	34
Figura 8 - Análise olfatométrica através da técnica do Osme.....	34
Figura 9 - Ficha com lista prévia para levantamento de descritores de suco de acerola.....	36
Figura 10 - Superfície de contorno da área total do cromatograma em função da massa do suco e do tempo de captura.....	41
Figura 11 - Superfície de contorno do número de picos detectados no cromatograma em função da massa do suco e do tempo de captura.....	41
Figura 12 - Superfície de contorno da intensidade de aroma dos isolados em função da massa de suco e do tempo de captura.....	41
Figura 13 - Cromatogramas dos isolados do suco de acerola em coluna CP-Sil 8CB obtidos com diferentes solventes, (A) acetona, (B) diclorometano e (C) hexano.....	44
Figura 14 - Cromatogramas do isolado de voláteis do suco de acerola utilizando a coluna CP-Sil 8CB (A) e a coluna ZBWAX (B).	45
Figura 15 - Cromatograma típico dos voláteis do suco de acerola integral.....	47
Figura 16 - Cromatograma (A) e aromagrama (B) consensual do suco de acerola integral da etapa da despoldadeira.....	56
Figura 17 - Cromatograma típicos dos voláteis do suco de acerola integral da etapa despoldadeira.....	61
Figura 18 - Cromatograma típicos dos voláteis do suco de acerola integral da etapa de refinamento.....	61

Figura 19 - Cromatograma típicos dos voláteis do suco de acerola integral da etapa centrifugação.	62
Figura 20 - Cromatograma típicos dos voláteis do suco de acerola integral da etapa tratamento térmico.	62
Figura 21 - Cromatograma típicos dos voláteis do suco de acerola integral produto final com adição de conservantes.	62
Figura 22 - Histograma das porcentagens de área padronizadas dos compostos com aroma característico de acerola, monitorados ao longo do processamento do suco de acerola integral.	64
Figura 23 - Histograma das porcentagens de área padronizadas dos compostos com qualidade odorífera agradável, monitorados ao longo do processamento do suco de acerola integral. ...	64
Figura 24 - Histograma das porcentagens de área padronizadas dos compostos com qualidade odorífera desagradável, monitorados ao longo do processamento do suco de acerola integral.	64
Figura 25 - Análise de Componentes Principais dos compostos voláteis do suco de acerola	72
Figura 26 - Modelo da ficha utilizada na análise descritiva quantitativa do aroma do suco de acerola.....	74
Figura 27 - Modelo da ficha utilizada na análise descritiva quantitativa do sabor do suco de acerola.....	74
Figura 28 - Representação gráfica do perfil sensorial do suco de acerola em diversas etapas do processamento	78
Figura 29 - Análise dos Componentes Principais dos descritores sensoriais de aroma e sabor do suco de acerola em diversas etapas do processamento.....	79

1. INTRODUÇÃO

A velocidade com que vêm acontecendo as mudanças nos fatores determinantes da competição mundial têm exigido que as empresas sejam orientadas para o mercado, oferecendo produtos de elevada qualidade que atendam aos desejos e necessidades dos consumidores. Portanto, a introdução de inovações tecnológicas na indústria de alimentos e bebidas, especialmente no processamento de sucos de frutas tropicais representa um desafio permanente, de modo a atender às necessidades e anseios do mercado consumidor que se mostra cada vez mais exigente.

O Brasil é um dos três maiores produtores mundiais de frutas, com uma produção que supera os 34 milhões de toneladas. A base agrícola da cadeia produtiva das frutas abrange 2,2 milhões de hectares, gera 4 milhões de empregos diretos e um PIB agrícola de US\$ 11 bilhões (IBRAF, 2006). Conseqüentemente, o segmento de frutícola está entre os principais geradores de renda, de empregos e de desenvolvimento rural (EMBRAPA, 2006).

O comércio internacional de sucos movimentava mais de um bilhão de dólares por ano, no mundo inteiro, tornando a indústria de sucos de frutas um dos maiores negócios agrícolas do mundo (QUINTEROS, 1995). O mundo participa expressivamente nesse volume de vendas com o suco de laranja e de algumas frutas tropicais. E para o mercado interno, o interesse ocorre devido à variedade e abundância de frutas tropicais existentes. Segundo a NutrineWS (2006), pesquisas realizadas pela LatinPanel revelam que o mercado de sucos prontos para beber se destaca cada vez mais na área de bebidas, registrando um crescimento de 270% no período 1996/2001, estimulado pela concorrência com empresas estrangeiras que lançaram produtos de boa qualidade no mercado nacional. Com relação ao mercado externo, tem-se observado um particular interesse no segmento de sucos de frutas tropicais exóticas, despertando as indústrias nacionais de sucos para o imenso potencial a ser explorado junto aos consumidores da Europa, Ásia e Estados Unidos.

O sabor de frutas tropicais exóticas tem despertado um crescente interesse para os consumidores de todo o mundo. Frutas que são pouco conhecidas fora dos trópicos, apresentam frequentemente importância regional, mas a demanda por sabores novos e exóticos, tem atraído a atenção das indústrias de aromas e dos químicos do sabor para a caracterização dos compostos voláteis dessas frutas, dentre elas, a acerola. Por outro lado, o

Brasil, especialmente a região amazônica e a região Nordeste, apresenta uma abundância natural de frutas com sabores distintos, que necessitam de caracterização dos seus constituintes voláteis (FRANCO, 2003).

A acerola (*Malpighia glabra L.*) é conhecida pelo seu inegável potencial como uma das fontes naturais mais importantes de vitamina C, com teor variando entre 1000 e 4500 mg/100 g de polpa, e sua grande capacidade de aproveitamento industrial, sendo essencialmente empregada para fortificar suco de frutas ou para produzir produtos farmacêuticos e nutricionais, portanto dessa forma a aceroleira tem atraído interesse dos fruticultores e passou a ter importância econômica em várias regiões do Brasil (MACIEL *et al.*, 1999; BOULANGER e CROUZET, 2001; NOGUEIRA *et al.*, 2002).

O Brasil apresenta condições ideais para o cultivo da acerola (*Malpighia glabra L.*), sendo um dos maiores produtores mundiais desta fruta, sendo que na região Nordeste a área plantada é superior a 2000 hectares. Na quase totalidade dos pomares instalados no Nordeste do Brasil observa-se uma mescla bastante acentuada de tipos e formas de aceroleiras, sendo comum encontrar-se, no mesmo pomar, plantas com hábitos de crescimento distinto, assim como frutos de formatos, coloração e tamanhos diferentes. Entretanto, essa planta ainda não possui variedades definidas, consistindo em um dos principais fatores que, associado ao plantio de mudas obtidas por via sexuada, levam à grande desuniformidade (quantitativa e qualitativa) da produção brasileira desta fruta (MATSUURA, *et al.*, 2001; GONZAGA NETO e SOARES, 1994).

Atualmente, pode-se observar que existe uma forte tendência ao consumo de sucos *in natura*, mas com o aprimoramento das técnicas de pasteurização, o suco pasteurizado passou a ser valorizado também pelo consumidor. O processamento possibilita uma maior vida útil ao suco, porém pode provocar alterações no delicado aroma e sabor natural do suco fresco. A etapa de tratamento térmico foi considerada a operação que causa as maiores alterações no sabor de sucos de frutas, as quais são intensificadas durante a armazenagem (SÂNDI *et al.*, 2003). No entanto as etapas que envolvem a aeração do produto podem também causar modificações nos constituintes voláteis do suco provocando alterações na qualidade sensorial do produto final.

O sabor, um fator decisivo na escolha e aceitação de alimentos e bebidas, é uma resposta integrada principalmente à sensação do gosto e do aroma. A sensação do gosto é devida à presença de compostos não voláteis, sendo classificada em quatro categorias básicas: doce, amargo, salgado e ácido. Já o aroma é dado pela presença de compostos voláteis que impressionam os receptores olfativos, ou seja é uma sensação bem mais complexa, pois o olfato pode discriminar entre milhares de compostos (THOMAZZINI e FRANCO, 2000).

O conhecimento científico dos compostos químicos responsáveis pelo sabor característico das frutas tropicais e subtropicais justifica-se pela importância que estes desempenham na qualidade dos frutos e seus produtos derivados como por exemplo suco dessas frutas (NARAIN *et al.*, 2004).

Os compostos voláteis do aroma são, em sua maioria, substâncias termolábeis, sujeitos a rearranjos, civilizações, oxidações, quando submetidos a qualquer aumento de temperatura. Se o estudo dos compostos voláteis responsáveis pelo aroma e sabor das frutas tropicais é útil na caracterização e classificação da origem das frutas, sua importância é ainda maior quando perdas ou modificações do aroma ocorrem devido ao processamento industrial, resultando em produtos que não mais apresentam o sabor original (THOMAZZINI e FRANCO, 2000).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é caracterizar o perfil de voláteis de acerola (*Malpighia glabra L.*), cultivada no Brasil, identificando os compostos mais importantes para a formação de seu aroma característico e estudar as transformações e perdas ocorridas nesses voláteis durante as etapas de processamento do suco de acerola integral.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Acerola

A aceroleira é uma planta originária das Antilhas e cultivada em escala comercial em Porto Rico, Havaí, Jamaica e Brasil. É uma fruta atrativa pelo seu sabor agradável e destaca-se por seu reconhecido valor nutricional, principalmente como fonte de vitamina C, vitamina A, ferro, cálcio e vitaminas do complexo B (Tiamina, Riboflavina e Niacina) Marino Netto (1986). A acerola (*Malpighia glabra* ou *Malpighia emarginata*), segundo o país de origem, é conhecida sob vários nomes, dentre eles acerola, cereja indiana, cereja de Barbados. É uma fruta vermelha muito parecida com a cereja, sua polpa é suculenta e possui um sabor doce (BOULANGER e CROUZET, 2001).

Segundo Carvalho *et al.*, (2000), a aceroleira planta foi introduzida no Brasil em 1955, no Estado de Pernambuco, pela Universidade Federal Rural de Pernambuco, através da variedade B-17, procedente de Porto Rico, porém Marino Netto (1986) afirma que em São Paulo, ela já era conhecida há mais de cinquenta anos, sendo encontrada em sítios, fazendas e chácaras.

A aceroleira é uma planta dicotiledônea, pertencente à família das *Malpighiaceas*. O gênero *Malpighia* compreende cerca de 30 espécies, todas elas arbustos, pequenas árvores e trepadeiras sempre verdes. A maioria das espécies é constituída de plantas ornamentais, sendo poucas as frutíferas. A única que tem grande importância econômica é a aceroleira (COUCEIRO, 1986). Embora a aceroleira tenha conquistado posição de destaque no cenário da fruticultura nacional, as informações ainda são bastante escassas. Existe carência de variedades comerciais, e a pesquisa de suporte ao melhoramento da aceroleira é incipiente (LOPES *et al.*, 2000).

A aceroleira é uma planta rústica que se desenvolve e produz satisfatoriamente em clima tropical e subtropical, sendo resistente inclusive a temperaturas entre 25°C e 27°C como ótima ao desenvolvimento e produtividade da aceroleira (GONZAGA NETO *et al.*, 1995). Portanto vem apresentando boa adaptação em diversos países (PAIVA *et al.*, 2001), sendo cultivada sobretudo no Brasil, Porto Rico, Cuba e Estados Unidos. Há também registros de produção na Venezuela, Colômbia, ilhas do Caribe e países asiáticos (COELHO *et al.*, 2003).

A acerola, fruto da aceroleira, é uma drupa carnosa, variando na forma, tamanho e peso. Nela, o epicarpo (casca externa) é uma película fina, o mesocarpo ou polpa representa 70 a 80% do peso total do fruto e o endocarpo é constituído por três caroços unidos, com textura pergaminácea que dão ao fruto o aspecto trilobado (ALMEIDA *et al.*, 2002). É um fruto climatérico, com elevado pico de taxa respiratória, mas com uma baixa taxa no pico de produção de etileno, o que está de acordo com sua alta perecibilidade (CARRINGTON e KING, 2002). Segundo Araújo (1994) a acerola, após a colheita, sofre alterações rápidas na cor, aroma, sabor e textura.

De acordo com Carrington e King (2002) a acerola pode ser relativamente sensível ao etileno, devendo-se portanto, mantê-la separada de frutas produtoras de etileno. Assim ela é incompatível com as demais espécies de frutas, pois além do etileno, também é sensível a outros componentes voláteis que possam ser liberados por essas espécies, como ao alto teor de gás carbônico, que poderá causar a fermentação das acerolas. Logo, é conveniente que a acerola *in natura* seja armazenada ou transportada separadamente de outras espécies de frutas, como também hortaliças (BLEINROTH *et al.*, 1996).

O Brasil é o maior produtor, consumidor e exportador de acerola no mundo (CARVALHO *et al.*, 2000). Existem plantios comerciais em praticamente todos os estados brasileiros, e a aceroleira já foi cultivada desde o norte do Paraná, na região Sul, até o Estado do Acre, na região Norte (ALVES, 1996).

Não há dados atualizados sobre a área plantada e o volume de produção de acerola no Brasil. Dados referentes ao Censo Agropecuário de 1996 indicaram uma produção de 32.990 toneladas, provenientes de uma área de 11.050 hectares; sendo a região nordeste responsável por 70% da produção brasileira, seguido da região sudeste com 15% dessa produção. Esse censo apontou como os principais estados produtores de acerola, Pernambuco responsável por 23,11% da produção nacional, seguido pelos estados do Ceará, com 14,32% e São Paulo, com 11,40% (IBGE, 1996).

Nos anos de 2000 e 2001 foram comercializados na CEASA/CE 560 e 643 toneladas de acerola *in natura*, respectivamente, das quais mais de 90% foram produzidas no Ceará (SIGA, 2006).

2.2 Processamento da acerola

A acerola apresenta elevado potencial para produtos processados (suco integral, polpa congelada) e indústria farmacêutica. Para uso doméstico, é geralmente consumida ao natural e na forma de sucos, geléias e doces de massa, podendo ser misturada a outros sucos de frutas como laranja, manga e mamão (RITZINGER e RITZINGER, 2004).

Dentre os diversos produtos que podem ser obtidos das frutas, destacam-se os sucos, que são considerados produtos de primeira linha nas indústrias e de larga aceitação pelos consumidores em todos os continentes, sendo apreciados não só pelo seu aroma e sabor, mas, também, por serem fontes de minerais e vitaminas, sendo importantes componentes da dieta humana (MORGANO, 1999).

Em todos os países, os levantamentos estatísticos revelam números crescentes de consumo, tanto *per capita* quanto global (SOARES *et al.*, 2001a). De acordo com a EMBRAPA (2006), a comercialização de sucos de frutas tem crescido nos últimos quinze anos, sendo o Brasil o maior produtor e exportador dentre os países em desenvolvimento. Além das características aromáticas, os frutos ou sucos de frutas, representam excelentes fontes de provitamina A e vitamina C, contribuindo com a saúde e bem-estar da população.

Segundo o Instituto Brasileiro de Frutas, o mercado de sucos e néctares tem crescido a uma média de 14 % ao ano, entre 1994 a 2004, sendo que em 2003 o Brasil consumiu aproximadamente 2,2 bilhões de litros de sucos, nas mais diferentes formas. (AMAYA-FARFAN *et al.*, 2001; EMPRESAS, 2006; PINHEIRO *et al.*, 2006). No Brasil, os sucos e os néctares ocupam o terceiro lugar no mercado de bebidas, com 11% de participação neste segmento (ALIMENTOS PROCESSADOS, 2000).

No entanto, Sandi *et al.*, (2003) relataram que a participação do Brasil na exportação de sucos vem sofrendo uma redução dada a forte concorrência com países como a Colômbia, Peru e Equador, razão pela qual, o investimento em tecnologia são justificados, para melhorar a produtividade, e os sistemas de produção da fruta.

A preservação das características originais dos alimentos, pelo maior tempo possível, após a sua transformação, é um dos grandes objetivos da indústria de alimentos.

Assim, as condições do ambiente de armazenamento, tais como temperatura, umidade, luminosidade, bem como o tipo e o material da embalagem utilizados e o processamento, são aspectos que devem ser avaliados e controlados, visando à manutenção da qualidade dos produtos durante a sua vida de prateleira (DA MATTA, CABRAL e SILVA, 2004).

Para atender a um dos objetivos do processamento, que é o de minimizar ao máximo as reações que concorrem para a diminuição do valor nutritivo e de outros atributos de qualidade dos alimentos (SGARBIERI, 1986), vários estudos têm sido direcionados ao desenvolvimento de novos produtos a partir da acerola (SOARES *et al.*, 2001b), enquanto outros concentram-se no aperfeiçoamento das técnicas atualmente empregadas para a preservação e o processamento dessa fruta. Logo, todos estes estudos são imprescindíveis para a elaboração de produtos de acerola com qualidade química, nutritiva e sensoriais preservadas de forma viável e econômica.

As indústrias processadoras de frutas tropicais processam cerca de 34,40 mil toneladas de acerola por ano, o que equivale a 7,16 % do total de frutas processadas por essas empresas. As acerolas processadas geram aproximadamente 18 mil toneladas de sucos e polpas por ano, concentrando-se esta produção nos pólos de Açu/Mossoró no estado do Rio Grande do Norte e na Região Metropolitana de Fortaleza, no Estado do Ceará, os quais são responsáveis por cerca de 34,7% e 33,9% dessa produção, respectivamente (ASTN e APEX, 2001).

Caracteriza-se como Suco Tropical o produto obtido pela dissolução, em água potável, da polpa da fruta polposa de origem tropical, por meio de processo tecnológico adequado, não fermentado, de cor, aroma e sabor característico da fruta, submetido a tratamento que assegure sua conservação e apresentação até o momento do consumo (BRASIL, 2003).

De modo geral, sucos de frutas são sistemas complexos que consistem de uma mistura aquosa de vários componentes orgânicos voláteis e instáveis, responsáveis pelo sabor e aroma do produto, além de açúcares, ácidos, sais minerais, vitaminas e pigmentos (ALVES e GARCIA, 1993).

O estudo dos compostos voláteis responsáveis pelo aroma de frutas é útil na caracterização, reconstituição e formulação de aromas, assim como na classificação da origem das frutas. A importância dessa investigação é ainda maior quando perdas ou modificações do aroma ocorrem devido ao processamento industrial, resultando em produtos que não mais apresentam o sabor original. Busca-se contornar essas mudanças indesejáveis com uma reformulação do processo, investigando quais são as etapas responsáveis pelas perdas dos compostos voláteis importantes às características originais do aroma (THOMAZZINI e FRANCO, 2000).

2.3 Parâmetros de qualidade em sucos de frutas

Os consumidores de alimentos industrializados têm se preocupado cada vez mais com a qualidade nutricional e sensorial dos mesmos, demandando produtos nutritivos, saborosos e que não contenham conservadores químicos. Os sucos de frutas tropicais atendem a esses requisitos por serem ricos em vitaminas, sais minerais, açúcares e substâncias antioxidantes, além de proporcionarem sabor e aroma agradáveis. Assim, é necessário que as técnicas de processamento e conservação de sucos sejam eficazes em manter nos produtos processados, as características originais das frutas (CIANCI *et al.*, 2005).

Os padrões gerais para sucos de frutas preservados exclusivamente por meios físicos são estabelecidos pela norma Codex Stan I 164-1989 do Codex alimentarius, que descreve este produto como: suco não fermentado mas fermentável, polposo, turvo ou claro, destinado ao consumo direto, obtido por processo mecânico a partir de frutos maduros sadios ou de sua porção carnosa, preservado exclusivamente por meios físicos. O suco pode ter sido concentrado e posteriormente reconstituído com água em quantidade adequada para a manutenção da composição original e da qualidade do suco (FAO/OMS, 1989).

O processo de extração do suco de frutos tropicais apresenta variações, dependendo do tipo de fruta. A fruta normalmente passa por uma despulpadeira onde é cortada, desintegrada e despolpada, através de telas de aço inoxidável com perfurações de diâmetro variados, passando em seguida por uma refinadora (“finisher”) (MAIA *et al.*, 1998).

A combinação de despulpamento e peneiramento (refinamento) é usada para a maioria dos frutos tropicais. A etapa da despulpadeira consiste em remover as partículas mais

grosseiras como cascas, sementes e caroços, em seguida o material vai para o refinamento onde pode ser efetuada como parte da operação original de extração, entretanto o refinamento é considerado uma operação unitária, após a extração do suco (MAIA *et al.*, 1998).

A legislação brasileira, por meio da Instrução Normativa no 12 de 10 de setembro de 1999, que estabelece os Padrões de Identidade e Qualidade para sucos, define como suco de acerola uma bebida não fermentada, obtida da parte comestível da acerola (*Malpighia glabra.*), através de processo tecnológico adequado (BRASIL, 1999). A mesma portaria ainda estabelece que o suco de acerola deve apresentar cor variando do amarelado ao vermelho, aroma próprio, sabor próprio e ácido, acidez total titulável (em ácido cítrico) de no mínimo 0,80g/100g, sólidos solúveis totais (a 20°C) de no mínimo 5°C e açúcares totais naturais da acerola de no máximo 8,5g/100g.

As diferentes etapas do processamento podem causar mudanças no perfil do aroma do produto final quando comparado com a fruta fresca. Pêrede *et al.*, (1981) estudaram as modificações ocorridas após cada etapa de processamento do suco de maçã, verificando que a etapa do tratamento térmico foi a que mais afetou a composição, causando perda qualitativa e quantitativa dos compostos voláteis.

2.4 Compostos voláteis da acerola

O conhecimento científico dos compostos químicos responsáveis pelo sabor característico das frutas tropicais e subtropicais justifica-se pela importância que estes desempenham na qualidade dos frutos e seus produtos (NARAIN *et al.*, 2004).

O aroma típico das frutas resulta da combinação de dezenas ou centenas de substâncias voláteis representantes de diversas classes químicas, com diferentes propriedades físico-químicas e *thresholds* (THOMAZZINI; FRANCO, 2000). A percepção do aroma depende do impacto individual de cada um desses compostos, mas o aroma real do alimento consiste do balanço global entre eles. Nenhum constituinte individual é totalmente responsável pelo aroma característico do produto, mas em alguns alimentos existem um ou mais componentes que, sozinhos lembram a qualidade característica de seu aroma, e são chamados de compostos caráter-impacto. Os demais compostos necessários para se obter o sabor pleno do alimento são chamados de compostos contribuintes (GUTH; GROSCH, 1999).

O aroma, que responde pela diferença de sabor entre os alimentos, depende da pressão de vapor dos compostos e da interação entre os compostos voláteis e os não voláteis presentes nos alimentos. O estudo de aroma é um tema de pesquisa que tem despertado muito interesse, já que além de elevar ao conhecimento básico, resulta em aplicação prática (TERANISHI; FLATH, 1986).

O primeiro estudo realizado sobre a composição de voláteis de acerola foi realizado por Shippa et al. (1993). Nesse estudo, os compostos voláteis de acerola proveniente do Brasil foram extraídos com diclorometano e identificados como 3-metil-3-en-1-ol, acompanhado dos seus estéres (acetato, propionato, butirato, senecionato, hexanoato e octanoato) que, em grande parte, deveriam ser responsáveis pelo aroma da fruta.

Boulangier e Crouzet (2001) estudaram os compostos voláteis livres e os glicosidicamente ligados da acerola do Brasil. A fração volátil foi extraída por dois métodos, extração e destilação simultâneas (SDE) e extração em fase sólida (SPE), a fim de fazer comparações entre as técnicas. Os compostos voláteis livres, foram separados por duas colunas de polaridades diferentes (DB5-MS e DBwax). Dentre os 46 compostos identificados ou tentativamente identificado, 16 foram relatados pela primeira vez na acerola. Nesse estudo a fração volátil foi constituída de 9 álcoois, 21 ésteres, 7 compostos aromáticos, 2 compostos terpênicos, 2 norisoprenóides, 3 ácidos e 2 lactonas. Dentre os compostos voláteis livres identificados na acerola os mais abundantes foram os álcoois alifáticos, dentre eles 3 metil-3-buten-1-ol, 3-metil-butan-1-ol e 2-metil-butan-1-ol foram os predominantes.

Já na fração glicosídica, dentre os 42 compostos identificados, 17 foram detectados também na forma livre. Nesta fração foi caracterizada 13 compostos norisoprenóides, 2 compostos aromáticos, 8 álcoois alifáticos, 4 hidroxí-ésteres, 3 compostos terpênicos, 2 lactonas e 1 ácido. Como na fração volátil livre, os álcoois eram quantitativamente os compostos mais importantes e o 3-metil-3-buten-1-ol foi o mais abundante. Segundo Franco (2003) os compostos ligados são considerados compostos potenciais do aroma, pois podem ser libertados durante o pré-tratamento industrial ou processamento de frutas, gerando modificações ou reforçando o aroma.

Alguns autores, dentre eles Boulanger Crouzet (2001) e Shippa *et al.* (1993), afirmaram que os álcoois e os ésteres são os principais compostos que contribuem para sabor e aroma típico da acerola.

Outro estudo de compostos voláteis foi feito por Pino e Marbot (2001), onde os compostos voláteis foram isolados por extração simultânea a vapor com solvente e analisado por CG e CG-MS, usando colunas de diferentes polaridades como DB-1 e ATwax. Dentre os 170 compostos que foram separados, 150 foram identificados. 103 compostos foram relatados pela primeira vez como compostos voláteis da acerola. Nesse estudo as classes químicas encontradas no aroma e sabor da acerola foram: ésteres alifáticos (31%), terpenóides (24%), aldeídos e cetonas (15%), álcoois (13%), ácidos (6%), compostos amino (1%) e outros (10%). Os compostos voláteis majoritários encontrados na acerola foram furfural, ácido hexadecanóico, 3-metil-3-butenol e limoneno. A presença de alguns compostos como o furfural, 3-hidroxi-2-piranona e alguns furanos pode ser resultante da degradação do ácido ascórbico. A principal descoberta desse estudo foi a presença de muitos terpenóides.

Vedramini e Trugo (2000), estudaram a composição química e a fração volátil da fruta acerola em 3 estágios de maturação. A fração volátil foi analisada por CG-MS, sendo identificados 31 compostos nas frutas maduras (vermelhas) como o acetil-metil carbinol, acetato de 2-metil-propila, limoneno, octenal, hexanoato de etila, butanoato de isoprenila e acetofenona. Já nas acerolas em estágios de maturação intermediário (amarela) foram identificados 23, como o hexanoato de metila, 3-octenol e butanoato de hexila e nas frutas verdes foram encontrados 14 compostos como metil-propil-cetona, acetato de hexenila e 1-octadecanol.

As principais classes de compostos encontradas na fruta madura foram: ésteres (29%), álcoois (23%) e cetonas (16%). Entre os ácidos graxos, o hexadecanóico, octadecanóico e o eicosanóico foram encontrados nos três estágios de maturação, sendo o primeiro detectado em maiores concentrações do que os outros. O tetradecanóico foi também identificado em todos os estágios, apresentando um decréscimo com a maturação da fruta, já o pentadecanóico foi detectado somente no estágio verde da fruta.

Durante o primeiro estágio de maturação, quando o odor verde prevalecia, a concentração de ésteres foi menor. Contudo no decorrer da maturação houve um acréscimo

desses compostos, devido, provavelmente, a reações de álcoois e ácidos orgânicos catalisadas pelo álcool acil transferase, as quais são altamente ativas durante a maturação da fruta.

2.5 Análise sensorial

A Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT define Análise Sensorial como a disciplina científica usada para evocar, medir, analisar e interpretar reações das características dos alimentos e materiais como são percebidas pelos sentidos da visão, olfato, gosto, tato e audição (ABNT, 1993).

Por ser multidisciplinar, a avaliação sensorial envolve também outras disciplinas, enfatizando a base comportamental da percepção humana, incluindo a fisiologia, a psicologia, a estatística na análise dos resultados e o conhecimento da ciência e tecnologia dos alimentos (STONE e SIDEL, 1993).

Os métodos sensoriais podem ser divididos em analíticos (discriminativos e descritivos) e afetivos. Os métodos analíticos são utilizados em avaliações em que é necessária a seleção e/ou treinamento da equipe sensorial e em que é exigida uma avaliação objetiva, ou seja, na qual não são consideradas as preferências ou opiniões pessoais dos membros da equipe, como ocorre com os testes afetivos.

Os métodos discriminativos são aqueles que estabelecem diferenciação qualitativa e/ou quantitativa entre amostras (ABNT, 1993). Nos testes discriminativos, os julgadores de uma equipe atuam como instrumentos para detectar pequenas diferenças, podendo ser do tipo que avalia a diferença global entre amostras, ou do tipo direcional, onde o julgador indica se existe diferença em um determinado atributo (MEILGAARD; CIVILLE e CARR, 1987; STONE e SIDEL, 1985).

Os métodos descritivos descrevem qualitativa e quantitativamente as amostras e utilizam escalas de intervalo ou de proporção (ABNT, 1993). Os métodos descritivos envolvem a detecção e descrição dos aspectos sensoriais qualitativos e quantitativos de um produto por painel treinado (MEILGAARD; CIVILLE e CARR, 1987).

Os métodos afetivos são aqueles que acessam diretamente a opinião (preferência e/ou aceitabilidade) do consumidor já estabelecido ou potencial de um produto, sobre características específicas do produto ou idéias sobre o mesmo e, por isso são também chamados de testes de consumidor (MEILGAARD; CIVILLE e CARR, 1987).

2.5.1 Análise Sensorial Descritiva

A análise descritiva é uma metodologia sensorial que fornece informações qualitativas e quantitativas de produtos, baseada na percepção de um grupo de indivíduos qualificados, considerando-se todas as sensações que são produzidas: visuais, olfativas, gustativas, táteis e auditivas (MEILGAARD; CIVILLE e CARR, 1987; STONE e SIDEL, 1993).

Os resultados da análise descritiva fornecem uma descrição completa das similaridades e diferenças das propriedades sensoriais de um conjunto de produtos, bem como permitem identificar quais são os atributos importantes e que dirigem a aceitação do produto pelo consumidor, se associados a testes afetivos (MEILGAARD; CIVILLE e CARR, 1987).

Na análise descritiva, além de caracterizar as propriedades sensoriais, o provador também avalia, através de uma escala, o grau de intensidade com que cada atributo está presente no alimento. Para tanto, os provadores devem ser treinados a usarem a escala de forma consistente com relação à equipe sensorial e as amostras durante todo o período de avaliação.

Entre os métodos descritivos mais conhecidos existem o Perfil de Sabor®, desenvolvido pela Companhia Arthur D. Little no final da década de 40 (CAIRNCROSS e SJOSTROM, 1950; CAUL, 1957), o Perfil de Textura® (BRANDT; SKINNER e COLEMAN, 1963; SZCZESNIAK; BRANDT e FRIEDMAN, 1963), a Análise Descritiva Quantitativa® (STONE *et al.*, 1974) e os mais recentes: o método do Perfil Livre (WILLIAMS e LANGRON, 1984) e o método Spectrum® (MEILGAARD; CIVILLE; e CARR, 1987).

O método do Perfil de Sabor® envolve a análise de características de aroma e sabor percebidas no produto, suas intensidades, ordem de apresentação e gosto residual por um painel de quatro a seis provadores treinados (MEILGAARD; CIVILLE e CARR, 1987).

Em resposta a insatisfação da maioria dos analistas sensoriais com a falta de tratamento estatístico dos dados obtidos com o Perfil de Sabor® ou métodos relacionados, a *Tragon Corporation* desenvolveu o método da Análise Descritiva Quantitativa®, que utiliza a análise estatística para determinar os termos apropriados, procedimentos e provadores para análise de um produto específico (MEILGAARD; CIVILLE e CARR, 1987).

O método Spectrum® desenvolvido por G. V. Civille é pragmático e requer que toda a terminologia seja desenvolvida e levantada por uma equipe de provadores que tenha sido previamente exposta a princípios técnicos básicos relativos aos atributos avaliados.

O método do Perfil Livre desenvolvido por Williams e Langron (1984) assume que os provadores não diferem na forma de perceber as características sensoriais, mas sim na forma de descrevê-las. Essa técnica permite diminuir ou até eliminar as sessões de treinamento e o provador desenvolve seu próprio vocabulário sobre as percepções sensoriais.

A Análise Descritiva Quantitativa (ADQ®), desenvolvida pelo Stanford Research Institute (STONE et al., 1974), surgiu como uma evolução da técnica de Perfil de Sabor, que é considerado um método qualitativo e semi-quantitativo que avalia apenas aroma e sabor e não aplica análise estatística.

A ADQ possui dois aspectos: o qualitativo (descrição das percepções associadas ao produto) e o quantitativo (quantificação da intensidade dos atributos sensoriais na ordem em que são percebidos nos produtos).

A ADQ utiliza uma equipe de provadores selecionados e treinados, escala linear não estruturada, avaliação das amostras com repetições por provador e análise estatística dos dados, conforme as seguintes etapas:

- Pré-seleção de provadores baseada na disponibilidade e interesse em participar do estudo e avaliação da capacidade discriminativa através de testes de diferença.
- Desenvolvimento da terminologia descritiva onde cada provador avalia as amostras e descreve as sensações sensoriais percebidas em relação à aparência, aroma, sabor e textura. Após o levantamento dos termos, a equipe discute, define e elabora, em consenso, a lista final dos termos descritivos.
- Treinamento e seleção final, onde os provadores são treinados para avaliar os atributos definidos, aprendendo as definições e uso das referências propostas. Para seleção final, os provadores avaliam as amostras com repetições e os dados obtidos são estatisticamente avaliados por Análise de Variância (ANOVA) com duas fontes de variação: amostra e repetição. Os provadores apresentando boa capacidade discriminatória ($p_{\text{amostra}} < 0,30$), boa repetibilidade ($p_{\text{repetição}} \geq 0,05$) e consenso com o restante da equipe são selecionados, conforme sugerido por Damásio e Costell (1991).
- Avaliação das amostras com repetições, utilizando a ficha de avaliação descritiva e a lista de termos descritivos consensualmente desenvolvidas.
- Análise estatística dos resultados por ANOVA, gráficos do tipo “aranha” e técnicas multivariadas como a Análise de Componente Principal (ACP) (STONE e SIDEL, 1993).

As vantagens da ADQ sobre outros métodos são: a confiança no julgamento de uma equipe composta por 10 a 12 indivíduos treinados, ao invés de alguns poucos especialistas; o desenvolvimento de uma linguagem objetiva, mais próxima à linguagem do consumidor; a equipe desenvolve em consenso a terminologia, implicando em maior concordância nos julgamentos e os produtos são avaliados codificados e com repetições, o que aumenta a significância estatística dos resultados.

2.6 Metodologia de análise de compostos voláteis

O fato dos componentes voláteis possuírem variada estrutura química, estarem presentes em quantidades diminutas e serem termolábeis, torna a pesquisa de sabor muito complexa. As principais etapas da pesquisa do sabor são: isolamento dos compostos voláteis, separação e identificação dos compostos voláteis por cromatografia gasosa e espectrometria

de massa, determinação da contribuição de cada componente para a formação do aroma característico por técnicas de olfatométrica, e correlação entre a análise sensorial e a composição química dos compostos voláteis.

2.6.1 Isolamento dos compostos voláteis

O método para o isolamento dos voláteis deve ser simples, rápido, eficiente e de baixo custo, compreendendo uma única etapa que separa os componentes voláteis da matriz do alimento ao mesmo tempo em que concentra-os com a menor manipulação possível.

Existem dois tipos de técnicas para o isolamento de compostos voláteis do alimento, sendo uma chamada de “Análise Total” (de todos os componentes voláteis do alimento), e outra somente dos componentes do vapor em equilíbrio sobre o produto dentro de um sistema fechado, como é percebido pelo olfato, chamada de “Análise do *Headspace*”, a qual pode ser realizada qualitativa, quantitativa e sensorialmente (THOMAZINI e FRANCO, 2000).

Os métodos mais comum de análise total baseiam-se no sistema de destilação-extração simultânea (SDE) desenvolvido por Nickerson e Likens (1966). Esse processo pode ser realizado à pressão atmosférica ou reduzida e, após a destilação, os voláteis da solução aquosa devem ser concentrados. O procedimento mais empregado tem sido a extração com solvente orgânico, embora algumas outras técnicas tenham sido estudadas, tais como crioconcentração e absorção em carvão ativo.

Teranishi *et al.* (1971) afirmaram que cada amostra deve ser avaliada quanto ao melhor procedimento de destilação, e que precauções de bom senso deveriam ser observadas para evitar a modificação dos compostos de interesse pelo calor ou ainda pela introdução de artefatos provenientes do solvente ou vidraria. Deve-se observar, após cada etapa do isolamento, se o aroma original manteve-se inalterado.

A análise do *headspace* pode ser de dois tipos: *headspace* estático e *headspace* dinâmico. No primeiro, a amostra é mantida em um recipiente fechado até que se atinja um equilíbrio termodinâmico dos compostos voláteis entre a fase líquida e a fase gasosa, a uma determinada temperatura, geralmente a ambiente. Uma alíquota da fase gasosa é recolhida e injetada no cromatógrafo gasoso. Devido às pressões parciais significativamente menores do

que a pressão parcial do vapor de água, os analitos de interesse estão em concentrações geralmente baixas, obtendo-se cromatogramas pobres, limitados a uns poucos compostos voláteis. Como a injeção de um volume maior é um procedimento contrário à prática cromatográfica, os compostos voláteis do *headspace* devem ser concentrados (KOLB, 1999).

No *headspace* dinâmico há uma coleta contínua dos compostos voláteis, realizada pela passagem de um gás inerte ou por um sistema a vácuo. Uma armadilha, recheada com materiais adsorventes, coleta e concentra os compostos voláteis. Nesses sistemas, as condições ótimas de coleta dos compostos voláteis são dependentes do tempo de captura e da dimensão da armadilha. Além disso, o fluxo do gás inerte ou a pressão reduzida do sistema devem ser cuidadosamente estabelecidos, para não ocorrer “breakthrough”, ou seja, a passagem dos compostos voláteis pelo polímero. Posteriormente, os compostos voláteis são eluídos da armadilha por um solvente orgânico adequado, ou então são dessorvidos termicamente diretamente no injetor do cromatógrafo (FRANCO e RODRIGUEZ – AMAYA, 1983).

A técnica de microextração em fase sólida (SPME) também pode ser aplicada para a análise do *headspace*, usando fibras de sílica fundida quimicamente modificadas e dessorção térmica. Essa técnica elimina os problemas associados com a SPE, conservando suas vantagens. Como os solventes são completamente eliminados, interferentes são altamente reduzidos, e o tempo de extração pode ser reduzido a poucos minutos. Nessa técnica (SPME), uma fibra de diâmetro muito pequeno, como uma agulha de uma seringa, é recoberta com uma fase estacionária e colocada diretamente na amostra líquida (ARTHUR e PAWLISZYN, 1990). Segundo esses autores, a utilização de SPME no *headspace* tem mostrado adsorção seletiva dos compostos, ou seja, adsorve apenas algumas classes de compostos, gerando cromatogramas mais pobres que aqueles obtidos com a técnica de *headspace* dinâmico.

O *headspace* dinâmico têm sido largamente empregado na investigação de aromas em alimentos e bebidas. A fase de vapor imediatamente acima do alimento aproxima-se significativamente do aroma percebido pelo olfato humano, desde que as condições de adsorção/dessorção sejam cuidadosamente padronizadas, além disso, os compostos voláteis são submetidos simultaneamente ao isolamento e enriquecimento em uma única operação (FRANCO e JANZANTTI, 2003).

Nos últimos anos, essa técnica analítica apresentou um grande avanço atraindo a atenção dos pesquisadores, uma vez que possibilita a mínima manipulação da amostra, envolve o isolamento e o enriquecimento de voláteis realizado à temperatura ambiente, otimiza das condições de análise com baixo custo e manipulação simples. Essa técnica permite ainda estudar os compostos voláteis produzidos nos diferentes estágios de maturação de frutas e vegetais, assim como monitorar as etapas do processamento em que ocorrem perdas de compostos importantes para o aroma natural do alimento (FRANCO e JANZANTTI, 2003).

Juntamente com o emprego de técnicas como cromatografia gasosa e espectrometria de massa, não se pode esquecer que a análise instrumental deve estar combinada ou correlacionada com avaliações sensoriais do alimento, a fim de produzir resultados com aplicações práticas. Deve-se verificar e certificar, por técnicas de análise sensorial, a semelhança entre o aroma do alimento e o aroma presente no isolado, garantindo sempre a manutenção da composição do aroma típico (BASTOS *et al.*, 1998).

2.6.2 Separação dos compostos voláteis

A mistura complexa de compostos voláteis, obtidas através da etapa de isolamento, requer para a sua separação a aplicação de metodologias ou técnicas bastante seletivas, sensíveis e eficientes (THOMAZINI e FRANCO, 2000).

O primeiro grande auxílio na pesquisa de aromas veio com a introdução da cromatografia gasosa em 1952, por James e Martin. Apoiada nesta tecnologia, centenas de trabalhos foram publicados até meados de 1960, vários deles empenhados na análise de aromas (BRAITHWAITE e SMITH, 1985).

A cromatografia gasosa é um método físico que separa uma mistura volátil através de uma fase gasosa móvel sobre um solvente estacionário. Essa técnica pode ser classificada de acordo com a fase estacionária. Se a fase estacionária é sólida, recebe o nome de Cromatografia Gás-Sólido. Se a fase estacionária é líquida, recebe o nome de Cromatografia Gás-líquido. Neste caso, a fase estacionária líquida corresponde a uma pequena película sobre um sólido inerte, cuja partição da amostra ocorre entre a fase gasosa e a estacionária líquida (CIENIEGOS e VAITSMAN, 2000; AQUINO NETO e NUNES, 2003).

A separação dos componentes da amostra é efetuada na coluna cromatográfica, que funciona como o coração do sistema. Para escolha correta de uma coluna, deve-se considerar a finalidade, a dimensão, o suporte sólido e a fase estacionária, pois com a seleção inadequada dessas condições será impossível obter resultados satisfatórios mesmo com equipamentos modernos e sofisticados (CIENTUEGOS e VAITSMAN, 2000). Colunas eficientes são aquelas que possuem um grande número de pratos teóricos por metro. As colunas capilares de sílica fundida são um bom exemplo, uma vez que oferecem cerca de 250000 pratos teóricos, sendo praticamente inerte e altamente flexíveis.

O excelente desempenho das colunas capilares pode ser prejudicado pela introdução inadequada da amostra no processo cromatográfico, a qual deve ser realizada rapidamente, sem provocar perdas ou decomposição dos analitos (POLL e FLINK, 1974). A quantidade de amostra introduzida nas colunas capilares é determinada pela quantidade de fase estacionária, ou mais precisamente, pelo volume efetivo de um prato teórico e não deve ser ultrapassada. Ao mesmo tempo, deve-se garantir que os compostos sejam detectados preferencialmente na faixa linear de resposta do detector (BERTSCH *et al.*, 1981).

Os injetores para cromatografia gasosa evoluíram e são responsáveis pela introdução de uma banda estreita na coluna. Os mais usados atualmente para análises traços são os tipos *split/splitless* (no modo *splitless*), *on column* e *programmed temperature vaporizer* (PTV), envolvendo o efeito de focalização da amostra na entrada da coluna capilar (GROB, 1994). A melhor opção para análise de compostos voláteis termolábeis é o injetor chamado “*cool on column*”, pois evita a decomposição térmica ou a discriminação de compostos com pontos de ebulição elevados, pois permite a introdução direta da amostra na coluna cromatográfica sem vaporização prévia (THOMAZINI e FRANCO, 2000).

O desenvolvimento da cromatografia gasosa de alta resolução permitiu que os compostos voláteis de misturas complexas pudessem ser separados rapidamente. Essa técnica pode aliar o emprego de coluna capilar de sílica fundida, possuindo milhares de pratos teóricos e altíssima eficiência com injetores de geometria específica para injeção tipo “*splitless*” de Grob, própria para a análise de traços. Com esse tipo de injeção, a totalidade da amostra injetada é introduzida na coluna, e só então o injetor é limpo por um fluxo de gás puro. A alta flexibilidade desse tipo de coluna permite que ela seja inserida diretamente no

detector do cromatógrafo, evitando o emprego de conexões que poderiam introduzir artefatos ou diminuir a resolução da separação cromatográfica (BASTOS, 1996).

Os detectores estão situados na saída da coluna de separação, sua função é medir a quantidade dos componentes individuais separados, presentes na corrente do gás de arraste, que elui da coluna cromatográfica. O sinal de saída do detector é enviado a um registrador ou sistema de dados tais como integrador ou computador que finalmente traça um gráfico denominado cromatograma. O tipo de detector utilizado em uma análise depende de fatores tais como a natureza dos componentes separados e o nível da concentração a ser medido (AQUINO NETO e NUNES, 2003).

2.6.3 Identificação dos compostos voláteis

Um grande avanço na identificação de compostos voláteis foi iniciado com a associação de cromatógrafos gasosos a espectrômetros de massa (CG-EM). A união dessas duas poderosas técnicas de análise química introduziu uma ferramenta eficaz na separação e na identificação de compostos provenientes de misturas complexas. O seu emprego foi tão conveniente e útil em análise de aromas que a lista de compostos voláteis identificados cresceu acentuadamente, a partir da década de 1970. Dessa forma, mais de 6600 compostos voláteis já estão identificados em alimentos e bebidas, agrupados em hidrocarbonetos, compostos oxigenados, nitrogenados e sulfurados (BOELEN, 1995).

Os espectrômetros de massas fornecem boa estabilidade e sensibilidade para análises de compostos voláteis segundo Thomazini, Franco (2000). São aparelhos modernos e sofisticados que permitem obter a varredura dos compostos voláteis. As moléculas no estado gasoso são ionizadas em regiões de alto vácuo (10^{-8} atm) produzindo íons e fragmentos de íons que são encaminhados para um analisador de massa/carga e finalmente coletados pelo detector. A representação dos resultados constitui o espectro de massas, o qual mostra a distribuição das espécies iônicas e suas abundâncias relativas. Cada composto, dependendo de sua estrutura química, sofre fragmentações particulares, gerando um espectro de massas característico, que pode ser utilizado como uma “impressão digital” daquele composto. As características dos espectros de massa são usadas na identificação de uma grande variedade de compostos orgânicos. Esses sistemas (CG-EM) possuem um banco de dados, armazenado na memória do computador que auxiliam na identificação do composto desconhecido através da

comparação do mesmo com espectros obtidos de padrões puros (substâncias puras) (MCLAFFERTY e TUREČEK, 1993).

Mesmo assim, é necessário o conhecimento das características de retenção, quando compostos diferentes apresentam espectros de massas semelhantes. A própria International Office of the Flavor Industry (IOFI) reconhece que apenas os dados de cromatografia gasosa – espectrometria de massas são insatisfatórios para uma identificação positiva do composto. Embora permita uma identificação tentativa, em alguns casos, informações adicionais obtidas por espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear e de padrões puros ainda são necessárias (JOULAIN, 1994).

Os índices de retenção cromatográficos, comparando a ordem de eluição experimental com a ordem de eluição indicada na literatura auxiliam e eliminam possibilidades, aumentando a confiabilidade da identificação. Na prática, os tempos de retenção auxiliam na identificação, mas não são fatores conclusivos, devido à dependência direta das condições operacionais, dificultando a reprodução do valor. Outros compostos podem ainda possuir igual comportamento cromatográfico (ETTRE, 1964).

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 saturados de uma série homóloga (diferentes números de átomos de carbono). O índice de Kovats é definido como cem vezes um número hipotético, que é igual ao número de átomos de carbono de um alcano saturado de cadeia normal, que tem o mesmo tempo de retenção ajustado que o composto em estudo.

Às vezes, mesmo após a obtenção do espectro de massas e do índice de Kovats do composto de interesse, não se consegue fazer uma identificação segura. Nesse caso, deve-se lançar mão de padrões e/ou fazer a interpretação do espectro de massas, onde as relações massa/carga obtidas podem ser transformadas em informação estrutural a partir de estudos sobre os mecanismos de fragmentação dos compostos (MCLAFFERTY e TUREČEK, 1993).

2.6.4 Técnicas olfatométricas

O aroma típico das frutas tropicais resulta da combinação de dezenas de substâncias voláteis representantes de diversas classes químicas, com diferentes propriedades físico-químicas e thresholds. A percepção do aroma depende do impacto individual de cada um desses compostos, mas é o resultado 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 a qualidade característica de seu aroma, e são chamados de compostos de caráter-impacto. Os demais compostos necessários para se obter o sabor pleno do alimento são chamados de compostos contribuintes (THOMAZINI e FRANCO, 2000).

Na pesquisa do sabor, o grande desafio tem sido identificar, entre todos os compostos voláteis, aqueles que são responsáveis por propriedades específicas do produto, pois muitas vezes o sabor característico não é dado por compostos majoritários e sim por aqueles que estão presentes em concentrações mínimas (até ppb) mas que possuem alto poder odorífero.

Um conjunto de técnicas que podem ser utilizadas para determinar a importância individual de cada odor num sistema aromático, que combina análise sensorial com cromatografia gasosa, é chamado de *gas chromatography – olfactometry* (GCO) ou, traduzindo, cromatografia gasosa – olfatométria (CG-O). Nesse tipo de análise o nariz humano é usado como um detector, uma vez que os indivíduos cheiram os efluentes cromatográficos que emergem da coluna, e registram a impressão sensorial que tiveram de cada composto eluído (VAN RUTH e O'CONNOR, 2001).

A cromatografia gasosa - olfatométria (CG-O) é uma técnica analítica, que associa o poder de resolução do CG-capilar com a seletividade e sensibilidade do nariz humano. Esse último, geralmente, detecta odores que ocorrem em quantidades extremamente baixas, muito abaixo do limite de detecção de qualquer sistema físico (POLLIEN *et al.*, (1999).

A técnica de *CG-sniffing* foi a primeira técnica de GCO a ser descrita (FULLER *et al.* 1964; GUADAGNI *et al.*, 1964) e tem sido utilizada até hoje. A configuração do equipamento envolve um divisor de fluxo posicionado na saída da coluna cromatográfica que

promove a distribuição simultânea do eluente para o detector e para um tubo de sílica desativada, o qual permite a comunicação com o ambiente externo, e conseqüentemente, a olfação dos compostos eluídos. Ao mesmo tempo em que um indivíduo cheira o gás contendo os voláteis separados pela coluna e utiliza suas próprias palavras para descrever a qualidade do aroma percebido, os compostos eluídos são detectados e registrados. A desvantagem do “*sniffing*” é que os julgadores limitam-se a descrever o aroma percebido, não sendo possível quantificar a intensidade de cada sensação.

Diferentes técnicas têm sido desenvolvidas para avaliar o potencial aromático de cada composto detectado por inalação. Atualmente são considerados três diferentes critérios em CG-O: diluição ao threshold, frequência de detecção do odor e avaliação da intensidade percebida (PETERSEN *et al.*, 2003)

- **Métodos de diluição**

Exemplos de métodos de diluição são CHARM (“*Combined Hedonic Response Measurement*”) e AEDA (“*Aroma extract dilution Analysis*”). Na técnica CHARM, avalia a importância de cada composto do aroma, pela medida do tempo em que será percebido no efluente cromatográfico pelo indivíduo, após várias diluições da amostra. Os dados são registrados em um gráfico (aromagrama) obtido pela soma dos picos produzidos em um determinado tempo de retenção para todas as diluições do extrato (ACREE *et al.*, 1984).

Em AEDA, utiliza o mesmo procedimento da CHARM, várias corridas cromatográficas são realizadas, envolvendo sucessivas diluições das amostras, para a determinação do fator de diluição do aroma, que corresponde à mais alta diluição na qual o aroma ainda é percebido pelo julgador. Os resultados em AEDA são expressos em valores FD (“*Flavor Dilution*”) e plotados contra os índices de retenção Kovats para a obtenção do aromagrama (ULRICH e GROSCH, 1987).

- **Métodos de frequência de detecção**

O método SNIF (*Surface of Nasal Impact Frequency*) fornece a medida da intensidade baseada no número de julgadores que detectam um mesmo odor simultaneamente (POLLIEN *et al.*, 1999).

- **Métodos de intensidade**

Podem ser subdivididos em Métodos de Intensidade a *Posteriori* e Métodos de tempo-intensidade. Os métodos de intensidade a *posteriori* são aqueles em que o julgador sente o composto passar e depois associa sua percepção a uma escala numérica de intensidade. Um exemplo desse método é o “*Flavor Impact Value*” (CASIMIR e WHITFIELD, 1978), o qual produz medidas de intensidade por uma estimativa da magnitude do composto eluído. A grande dificuldade associada com esses métodos é, principalmente no que se refere ao treinamento extensivo dos julgadores e utilização de padrões externos durante a análise, o que tem limitado bastante a sua utilização.

O primeiro método que utiliza escala tempo-intensidade foi desenvolvido por McDaniel *et al.*, (1990) e chamado OSME (*Oregon State Method*). A olfatométrica, baseada nos estudos de tempo-intensidade, mede como a intensidade percebida de um estímulo sensorial varia com o tempo. A percepção do gosto e do aroma em alimentos, por exemplo, é um fenômeno dinâmico, sujeito a mudanças perceptíveis na intensidade e na duração com o tempo de contato das substâncias químicas com a cavidade buconasal (CLIFF; HEYMANN, 1993).

Na técnica de OSME, o extrato original é injetado em um único nível de diluição e os julgadores treinados inalam os efluentes cromatográficos misturados com ar umidificado e registram, em um software para análise de tempo-intensidade, a intensidade e a duração do aroma percebido, enquanto descrevem oralmente a qualidade desse odor. O software integra os dados e gera um aromagrama, ou seja, uma representação gráfica da importância de cada composto para a formação do aroma.

ETIÉVANT *et al.*, (1999), desenvolveram o método *finger span cross-modalidade matching* (FSCM), baseado no mesmo princípio, onde o julgador indica a intensidade percebida de um dispositivo que regula a abertura entre os dedos indicador e polegar.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Neste estudo foram determinados o perfil sensorial e o perfil de compostos voláteis nas etapas do processamento do suco de acerola (*Malpighia glabra L.*) integral, conservado com aditivos e armazenado em tambores para exportação.

Inicialmente foi determinada a contribuição de cada composto volátil para a formação do aroma característico da fruta para acompanhamento das modificações ocorridas durante o processamento no perfil de compostos voláteis.

3.1 Material

Foram coletadas, em uma indústria de sucos tropicais da região Nordeste, amostras do suco de acerola integral em diversas etapas do processamento (despolpadeira, refinamento, centrifugação, tratamento térmico, produto final com adição de conservante). A indústria não disponibilizou informações de quais conservantes foram utilizados no produto final. O fluxograma simplificado do processo pode ser visualizado na Figura 1. As demais etapas do processo seguiam-se em sistema fechado, portanto não havia possibilidade de coleta.

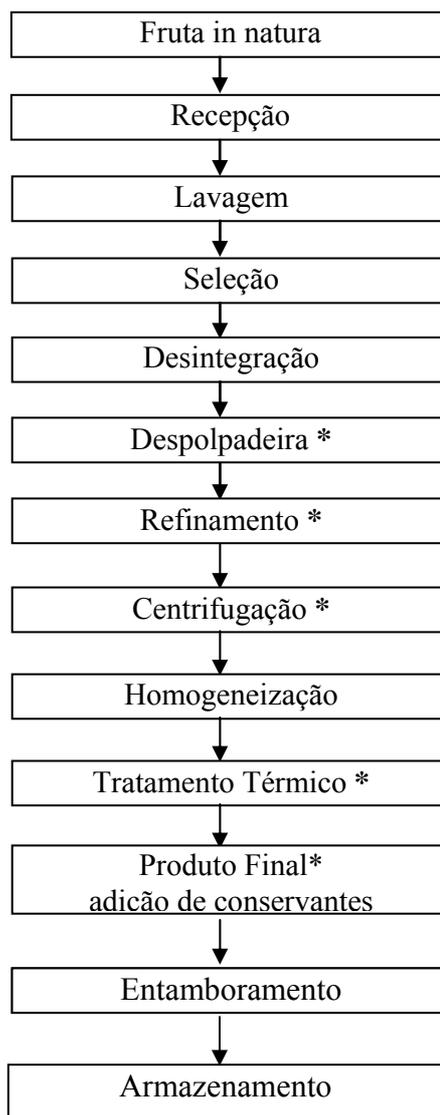


Figura 1 - Fluxograma geral de elaboração do suco de acerola integral entamborado com conservante.

* Etapas do processamento onde foram coletadas amostras para o experimento.

3.2 Métodos

3.2.1 Isolamento dos compostos voláteis

O isolamento dos compostos voláteis foi realizado pelo método de enriquecimento dos vapores do *headspace* em polímero poroso por sucção (FRANCO; RODRIGUES-AMAYA, 1983), sob vácuo de aproximadamente 600 ± 10 mmHg, conforme ilustrado na Figura 2. O polímero usado nas armadilhas foi o Porapak Q, 80-100 mesh (Waters – Associates), cujo condicionamento foi feito a 180°C por no mínimo de 24h, sob o fluxo de nitrogênio ultra puro de 30mL/min. Após cada análise, a limpeza do polímero foi realizada com solvente e recondicionada nas mesmas condições, por aproximadamente 8 horas.

Para o isolamento dos voláteis do suco de acerola integral, a amostra foi colocada no balão do sistema de coleta de voláteis e adicionado NaCl p.a. 30% p/p, para promover a inibição enzimática e aumentar a pressão de vapor facilitando a remoção dos compostos (FRANCO, 1983). Posteriormente os compostos capturados na armadilha contendo polímero porapak Q foram eluídos com 300 μ L de solvente, dando origem a um isolado.

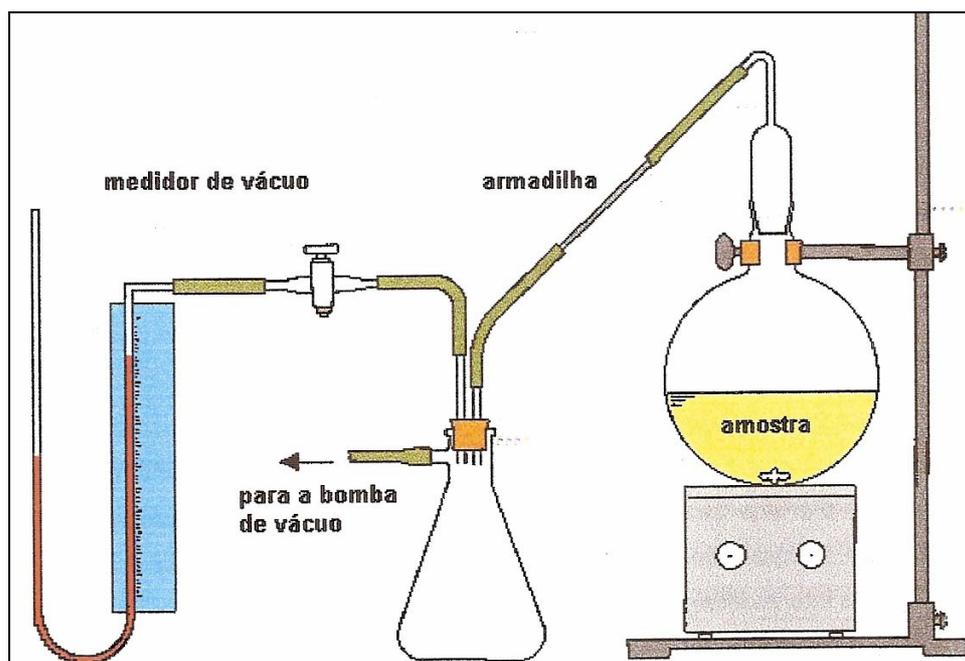


Figura 2- Sistema de captura de voláteis por sucção, montado no CNPAT.

3.2.2 Padronização das condições de isolamento dos voláteis de suco de acerola

3.2.2.1 Tempo de captura e massa da amostra

Foi realizado um experimento com delineamento composto central, baseado na Metodologia de Superfície de Resposta, com duas variáveis independentes, tempo de captura e massa de amostra. O experimento constituiu-se de 11 tratamentos, variando-se a massa de suco de acerola de 79 a 250g e o tempo de captura de 30 a 180 minutos, cujas condições estão apresentadas na Tabela 1. A escolha das faixas experimentais utilizadas baseou-se em resultados obtidos a partir de ensaios preliminares.

Procedeu-se ao isolamento dos voláteis conforme descrito no item 3.2.1. Os isolados obtidos pela eluição dos compostos adsorvidos ao polímero com um solvente

adequado foram analisados por cromatografia gasosa de alta resolução e por análise sensorial, utilizando provadores selecionados. As melhores condições de isolamento dos voláteis foram aquelas que produziram um isolado com maior intensidade de aroma característico de acerola, maior número de picos cromatográficos e maior área total dos picos.

Todos os dados coletados referentes aos 11 tratamentos foram utilizados para obtenção de superfícies de resposta utilizando o programa Statistica, versão 6.0. Foram construídos três gráficos de contorno referentes à área total, número de picos e intensidade de aroma, respectivamente. Para cada gráfico foi determinada a condição ótima de tempo e massa, baseado na região do gráfico de resposta máxima.

Tabela 1- Níveis das variáveis em cada tratamento.

Tratamento	X1	X2	Massa (g)	Tempo (min)
1	-1	-1	79,1	51,8
2	-1	1	79,1	158,2
3	1	-1	220,9	51,8
4	1	1	220,9	158,2
5	-1,41	0	50	105
6	1,41	0	250	105
7	0	-1,41	150	30
8	0	1,41	150	180
9	0	0	150	105
10	0	0	150	105
11	0	0	150	105

3.2.2.2 Escolha do solvente de eluição dos voláteis

Foram obtidos isolados a partir da eluição das armadilhas com solventes de diferentes polaridades. Foram utilizados os solventes hexano, diclorometano e acetona. Os voláteis do suco integral de acerola foram capturados conforme descrito no item 3.2.1, sendo posteriormente eluídos com 300 μ L de solvente. Em seguida 1 μ L desse isolado foi injetado no cromatógrafo. Os dados obtidos para área total do cromatograma, número de picos e intensidade de aroma foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey para comparação das médias. O solvente ideal foi aquele

que produziu o isolado com maior intensidade de aroma característico de acerola, maior número de picos e maior área total do cromatograma.

3.2.2.3 Escolha da coluna cromatográfica

Foram testadas duas colunas capilares de fase ligada com diferentes polaridades:

- Coluna CP-Sil 8 CB (DB-5), com 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e espessura do filme da fase ligada 0,25 μm .
- Coluna ZB- WAX (CARBOWAX), com 60m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura do filme da fase ligada 0,25 μm .

3.2.3 Análise Cromatográfica

Os isolados foram analisados por cromatografia gasosa de alta resolução em cromatógrafo gasoso VARIAN, modelo CP- 3380, acoplado a um microcomputador equipado com o programa STAR WORKSTATION, utilizando um padrão interno (E-3 hexenoato de etila a 0,01%) para comparar as áreas dos compostos presentes nas amostras.

Foram injetados 1 μL da cada isolado, e as condições cromatográficas foram: coluna DB-5 de sílica fundida com 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e espessura do filme da fase ligada 0,25 μm ; hidrogênio como gás de arraste, velocidade linear de 1,5 mL/min, injetor tipo *splitless* a 220°C, detector de ionização de chama (FID) a 250°C. A programação da temperatura da coluna teve início a 30°C mantida por 10min, sendo elevada até 90°C a 5°C /min atingindo temperatura final de 200°C a 20°C /min, a qual foi mantida por 10 min.

Para realizar análise comparativa entre as amostras, os resultados foram expressos na forma de área padronizada, dividindo-se a área de cada pico pela área do pico do padrão interno, adicionado no balão do sistema de captura.

3.2.4 Identificação dos compostos voláteis

Os isolados dos voláteis do suco de acerola foram analisados em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas SHIMADZU modelo QP2010,

nas mesmas condições cromatográficas utilizadas no CG- FID, para obtenção dos espectros de massa. Foi utilizado hélio como gás de arraste a 1mL/mim, temperatura do detector 250°C, voltagem de ionização 70eV e velocidade de “scan” 666 uma/s.

A identificação dos compostos foi baseada na forma de fragmentação através da comparação do espectro de massas do composto desconhecido com os espectros de massas da biblioteca NIST (1998). Para auxiliar na identificação do composto, foi injetada uma mistura de n-alcenos (C8 a C21) conjuntamente com a amostra analisada e, posteriormente, calculados os índices de retenção usando a equação de Kovats (1958) e comparados aos Índices de Kovats descritos na literatura (JENNINGS e SHIBAMOTO, 1980) ou obtidos via “internet” (ACREE e HEINRICH, 2006), para confirmação do composto. Compostos para os quais não foi possível encontrar o Índice de Kovats teórico foram considerados “tentativamente identificados”.

3.2.5 Cromatografia gasosa- Olfatometria

Para determinação da importância odorífera de cada composto volátil, os efluentes cromatográficos foram submetidos à análise sensorial através da técnica de Osme (McDANIEL *et al.* 1990) de CG- Olfatometria (Figura 3).

Para realizar a olfatometria utilizou-se o suco de acerola integral da etapa despulpadeira por ser considerado a etapa mais próxima da fruta *in natura*, pois a mesma passa apenas pelo processo de desintegração tornando a amostra mais representativa do que se utilizássemos a própria fruta.

Inicialmente foi realizado o isolamento dos compostos voláteis do *headspace* do suco de acerola (etapa da despulpadeira) em quadruplicata. Os quatro isolados da amostra foram misturados em um mesmo frasco e concentrados por evaporação do solvente com gás nitrogênio, até a proporção de 1/3 do volume inicial, tendo-se o cuidado de verificar se as proporções entre os picos da amostra eram mantidas após a concentração. A separação cromatográfica foi realizada nas mesmas condições de análise descritas no item 3.2.3, utilizando hidrogênio como gás de arraste.

Em seguida, foi realizada a análise sensorial olfatométrica com o isolado concentrado. O sistema de cromatografia gasosa-olfatometria utilizado está esquematizado na Figura 3. Para avaliação sensorial dos efluentes, a coluna foi transferida do FID para uma outra base de detector (somente a base sem o detector) mantida à mesma temperatura utilizada no FID (Figura 4). Um tubo de vidro foi instalado no topo dessa base (Figura 5) e revestido externamente com uma manta de fibra de vidro e papel alumínio para manter o aquecimento e evitar a condensação dos voláteis no tubo (Figura 6). Os efluentes cromatográficos foram misturados ao ar previamente umidificado e purificado com carvão ativado (Figura 7). A razão do fluxo do ar foi padronizada em 5 mL/min, sendo monitorada por um rotâmetro instalado após a saída do filtro de carvão ativo.

Quatro julgadores previamente treinados avaliaram o efluente do CG em três repetições, em dias diferentes. A análise olfatométrica teve duração de 37,50 min para cada julgador, o qual respondia ao estímulo utilizando uma escala tempo-intensidade, ao mesmo tempo em que descrevia a qualidade dos odores percebidos e o pesquisador anotava a descrição do odor percebido e o tempo inicial no qual o aroma era percebido (Figura 8).

O tempo de duração e a intensidade de cada odor foram registrados diretamente no computador pelo “Sistema de Coleta de Dados Tempo-Intensidade (SCDTI)”, desenvolvido pela UNICAMP.

Foram fornecidos pelo programa SCDTI.

- pico do odor de cada percepção odorífera
- tempo de duração do odor percebido
- intensidade máxima desse odor
- tempo correspondente à intensidade máxima
- área sob o pico

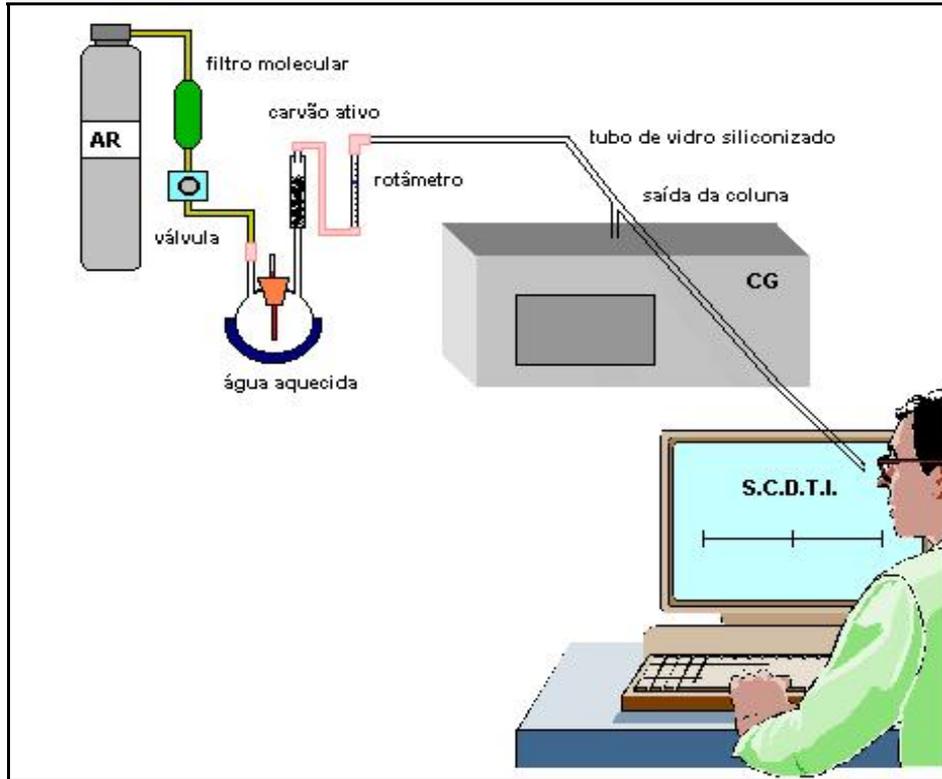


Figura 3 - Ilustração do sistema de CG-Olfatometria (OSME).

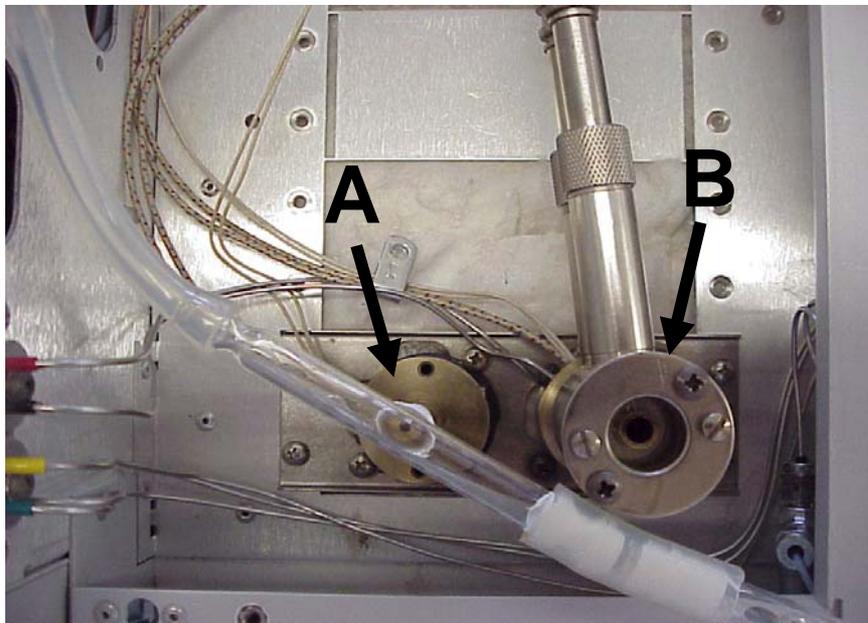


Figura 4 - Vista superior da torre do FID (A), saída da coluna (B) utilizada na análise olfatométrica.

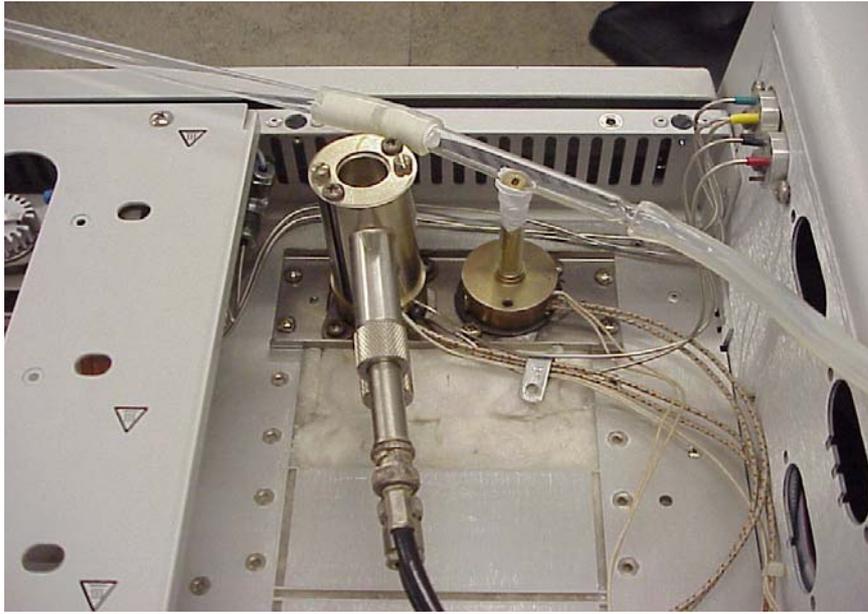


Figura 5 - Vista superior do encaixe do tubo de vidro sobre a saída da coluna.



Figura 6 - Revestimento externo de fibra de vidro e papel alumínio para manter o aquecimento e evitar a condensação dos voláteis no tubo de vidro.



Figura 7 - Sistema de umidificação, aquecimento e filtragem do ar que vem do cilindro para arrastar os compostos voláteis até as narinas do julgador



Figura 8 - Análise olfatométrica através da técnica de Osme. (A) Detalhes do julgador utilizando o mouse do computador para registrar a intensidade do aroma percebido e (B) detalhe do pesquisador anotando a descrição da qualidade do aroma.

3.2.6 Monitoramento dos compostos voláteis importantes para o aroma da acerola

Os compostos foram classificados em grupos de acordo com a sua descrição e foram escolhidos os compostos para fazer o monitoramento de acordo com sua contribuição ao aroma da acerola. Os critérios levados em consideração foram aqueles que apresentaram maior importância odorífera levando em consideração a intensidade máxima maior que 1 e a área sob o pico no aromagrama consensual maior que 3, e aqueles compostos descritos como acerola, e que puderam ser quantificados no FID.

Para efeito de comparação foram feitos histogramas das porcentagens de áreas padronizadas dos compostos com aroma característico de acerola, qualidade odorífera agradável e desagradável dos compostos que foram escolhidos para o monitoramento durante as etapas do processamento do suco de acerola integral.

Em seguida, para melhor visualizar a contribuição dos compostos identificados e escolhidos para o monitoramento durante as cinco etapas do processamento foi realizada a Análise de Componentes Principais (ACP).

3.2.7 Análise Sensorial

Foi realizada uma análise sensorial baseada no método de Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) (STONE *et al.*, 1974) para avaliação de aroma e sabor dos sucos de acerola integral nas diversas etapas do processamento.

a) Recrutamento da Equipe Sensorial

Inicialmente foram recrutadas 16 pessoas que já haviam participado de testes descritivos de sucos de frutas. Os provadores foram selecionados levando-se em consideração a afinidade face ao produto, disponibilidade de tempo e interesse em participar dos testes.

b) Levantamento dos termos descritivos

O levantamento dos termos descritivos das amostras foi realizado a partir de uma lista prévia (Figura 9) de termos de sucos de frutas, utilizando-se amostras de sucos de acerola preparados a partir da polpa congelada (A), suco industrializado (B) e fruta *in natura* (C) nas diluições 1:2, 1:3 e 1:1, respectivamente, até atingir °Brix 2,0, pois esse valor de Brix foi considerado através de ensaios preliminares o mais adequado pois deu as amostras um sabor

mais agradável para as sessões de discussão dos termos descritivos, amostras referências e definições de cada termo. Essas amostras de suco de acerola foram escolhidas para representar o universo de variação entre as amostras a serem analisadas e por apresentarem diferenças marcantes quanto às características sensoriais.

As amostras foram apresentadas de forma monádica (uma a uma) aos provadores, sendo solicitado que avaliassem as características encontradas nas amostras com relação a sabor e aroma, utilizando uma ficha com uma lista prévia de descritores de sucos de frutas apresentada na Figura 9.

Após cada julgador ter gerado seus próprios termos, foi realizada uma discussão em grupo, sob a supervisão de um moderador, com o objetivo de avaliar os termos levantados, agrupar os semelhantes, selecionar o termo representante de cada grupo e decidir pela eliminação daqueles que não foram percebidos pela maioria dos provadores. Após as discussões em grupo, chegou-se a uma lista contendo 16 termos descritivos.

LEVANTAMENTO DE DESCRITORES DE SUCO DE ACEROLA			
NOME: _____	DATA: _____	AMOSTRA _____	
<p>Você está recebendo uma amostra de suco de acerola. Marque com um (x) as características encontradas na amostra. Por favor, avalie e descreva detalhadamente suas características quanto ao seu AROMA e SABOR.</p>			
Aroma:		Sabor:	
<input type="checkbox"/> acerola madura	<input type="checkbox"/> maduro	<input type="checkbox"/> acerola madura	<input type="checkbox"/> maduro
<input type="checkbox"/> adocicado	<input type="checkbox"/> fruta cozida	<input type="checkbox"/> doce	<input type="checkbox"/> fruta cozida
<input type="checkbox"/> sulfuroso	<input type="checkbox"/> artificial	<input type="checkbox"/> sulfuroso	<input type="checkbox"/> artificial
<input type="checkbox"/> fermentado	<input type="checkbox"/> pungente	<input type="checkbox"/> fermentado	<input type="checkbox"/> floral
<input type="checkbox"/> ácido	<input type="checkbox"/> floral	<input type="checkbox"/> ácido	
<input type="checkbox"/> verde		<input type="checkbox"/> verde	
Outros: _____		Outros: _____	

Figura 9 - Ficha com lista prévia para levantamento de descritores de suco de acerola

c) Definições e referências

Em cada reunião com a equipe foram discutidos os termos para os atributos de sabor e aroma. Os materiais de referência foram indicados aos provadores e estes orientados a analisá-los e anotar suas impressões sobre cada um, indicando se poderiam ou não ser utilizados como referências dos termos e das intensidades dos extremos da escala (fraco, forte e nenhum)

As opiniões de cada provador foram registradas, analisadas e nas reuniões seguintes discutidas até o grupo definir quais materiais deveriam ser utilizados como referência e descartar os demais materiais. Nesta etapa, a equipe utilizou os materiais indicados e também outros materiais que foram propostos.

d) Elaboração da terminologia descritiva e ficha de avaliação

Após conceituar todos os termos, a equipe indicou os termos das intensidades que iriam ancorar as extremidades de cada escala e os materiais de referências. Quando o termo descritivo tinha a possibilidade de não estar presente em alguma das amostras, no extremo inferior da escala foi utilizada a palavra “nenhum”.

Todos os termos descritivos com suas respectivas definições e referências foram organizados numa Tabela, que foi entregue a cada provador para ser usada nas etapas seguintes.

A ficha de avaliação descritiva contendo todos os termos descritivos foi elaborada em consenso, utilizando uma escala linear não estruturada de 9 cm, ancorada nas suas extremidades com termos que expressam intensidade tais como fraco, forte ou nenhum.

e) Seleção final da equipe de julgadores

A seleção final foi realizada com apenas 9 provadores dos 16 pré-selecionados. Foram avaliadas três amostras: polpa, suco industrializado e fruta *in natura*, selecionadas por apresentarem variação moderada entre os atributos sensoriais. Os julgadores utilizaram a ficha de avaliação e a tabela com a terminologia descritiva, definições e referências desenvolvidas na etapa anterior. Critérios como bom poder discriminativo, boa reprodutibilidade nos julgamentos e consenso com os demais membros da equipe, também foram avaliados segundo metodologia proposta por Damásio e Costell (1991).

Todas as referências foram dispostas em bancada, separadas por atributo, e ficaram sempre disponíveis para avaliação pelos provadores. Os provadores eram incentivados a experimentar as referências sempre antes de iniciar as avaliações e todas as vezes que tivessem dúvida.

Os testes foram realizados em cabines individuais utilizando iluminação interna na cor vermelha, em condições controladas de ruídos e temperatura. As amostras foram servidas de forma monádica, à temperatura ambiente em porções de aproximadamente 30mL, sendo apresentadas em taças formato tulipa com tampas, e codificados com números aleatórios de três dígitos.

Cada amostra foi servida com três repetições para cada provador. A ordem de apresentação das amostras foi balanceada seguindo um delineamento de blocos completos balanceados (MACFIE *et al.*, 1989). Foram realizadas três sessões, cada uma com três amostras, sendo servida água mineral e biscoito tipo água e sal entre as amostras para eliminar o sabor residual entre as mesmas.

Uma análise de variância foi aplicada aos resultados de cada julgador, para cada descritor avaliado, tendo como fontes de variação: amostras e repetição. Para compor a equipe descritiva final foram selecionados aqueles julgadores que apresentarem bom poder discriminativo ($p_{\text{amostra}} < 0,40$); boa reprodutibilidade nos julgamentos ($p_{\text{repetição}} > 0,05$), e consenso com os demais membros do grupo, segundo a metodologia proposta por DAMÁSIO e COSTELL (1991).

e) Avaliação das amostras

Para o desenvolvimento do perfil sensorial das amostras de suco de acerola provenientes das etapas de processamento, os 9 julgadores selecionados avaliaram cada uma das cinco amostras, (despolpadeira, refinamento, centrifugação, tratamento térmico e produto final com adição de conservantes), em três repetições, sendo três amostras por sessão, seguindo um delineamento de blocos balanceados (MACFIE *et al.*, 1989). A análise das amostras foi realizada através da ficha de avaliação desenvolvida anteriormente, por meio de uma escala linear não estruturada de 9 cm para cada descritor.

As amostras foram servidas à temperatura ambiente em porções de aproximadamente 30mL, sendo apresentadas em taças, codificadas com números aleatórios de três dígitos. As análises foram realizadas em cabines individuais utilizando iluminação interna na cor vermelha para evitar uma possível influência da aparência das amostras nos julgamentos. Para eliminar o sabor residual entre uma amostra e outra foram servidos biscoito de água e sal e água mineral. Foram seguidos os mesmos critérios e mantidas as mesmas

condições empregadas durante o preparo e a apresentação das amostras usados na etapa de seleção de provadores, descrita anteriormente.

3.2.8 Análise Estatística

Todos os dados obtidos foram submetidos à análise de variância univariada (ANOVA), tendo como fontes de variação: amostra, provador e a interação entre elas (amostra x provador), e teste de Tukey para comparação das médias. Foi aplicada também a Análise de Componentes Principais (ACP), usando o programa “Statistical Analytical Systems” (SAS, 1999).

Foram ainda realizadas testes de correlação linear entre os dados sensoriais e instrumentais (áreas padronizadas dos compostos voláteis).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Padronização das condições de isolamento dos compostos voláteis do suco de acerola

Os resultados do experimento com delineamento composto central para otimização das condições de isolamento á vácuo em Porapak Q dos voláteis do suco de acerola, pela técnica de *headspace* dinâmico, estão apresentados na Tabela 2, com as respostas para número de picos e área total dos cromatogramas, e intensidade de aroma dos isolados de cada tratamento.

As condições ótimas de isolamento foram aquelas que produziram o isolado com maior número de picos, maior área total dos picos na análise cromatográfica e maior intensidade do aroma característico de acerola na análise sensorial.

A partir das respostas (Tabela 2), foram construídas as Superfícies de Resposta (Figuras 10, 11 e 12), que constituíram o ponto de partida para o estabelecimento dos critérios utilizados para a otimização. Foram obtidos modelos significativos ($p < 0,05$), com coeficientes de determinação superiores a 85% para as respostas avaliadas, conforme pode ser observado nas Tabelas 3, 4, 5. Ambos os parâmetros cromatográficos, número de picos e área total do cromatograma, apresentaram comportamento quadrático em função do tempo de captura e massa do suco de acerola (Figuras 10 e 11), com maximização das respostas em torno do ponto central (tratamentos 9, 10 e 11).

Para o parâmetro intensidade de aroma de acerola não houve relação significativa das respostas com o tempo de captura ou a massa do suco (Figura 12). Entretanto, observou-se que o tratamento 8 apresentou maior intensidade de aroma em relação aos demais. Apesar disso, as condições do ponto central (tratamento 9) foram consideradas como ótimas para a captura dos voláteis do *headspace* da acerola, já que um acréscimo de 75 minutos no tempo de captura (tratamento 8) não apresentou um aumento importante na intensidade de aroma (Tabela 2).

Desta forma, as condições de captura dos voláteis do suco de acerola integral pela metodologia de *headspace* dinâmico foram 150g de amostra por um tempo de 105 minutos.

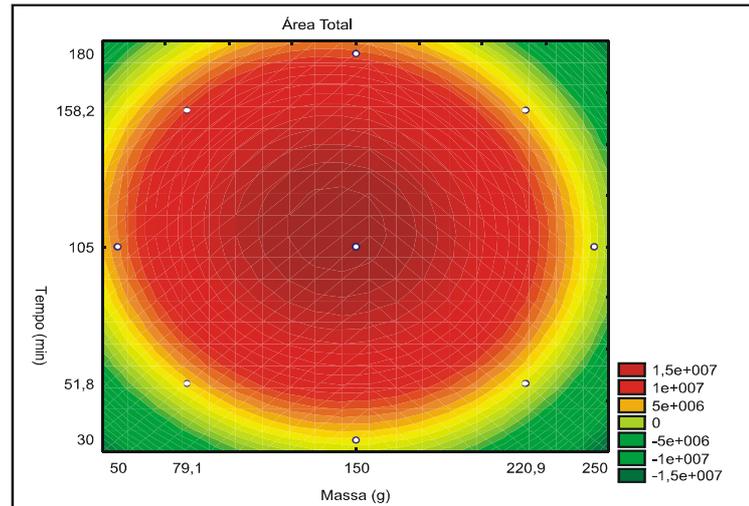


Figura 10 - Superfície de contorno da área total do cromatograma em função da massa do suco e do tempo de captura

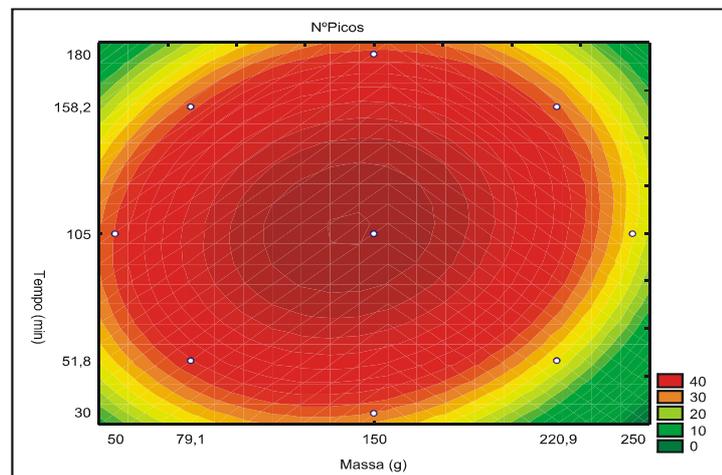


Figura 11 - Superfície de contorno do número de picos detectados no cromatograma em função da massa do suco e do tempo de captura

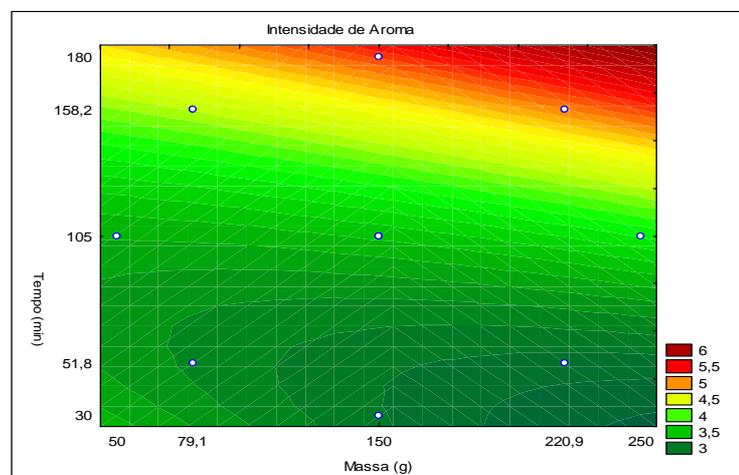


Figura 12 - Superfície de contorno da intensidade de aroma dos isolados em função da massa de suco e do tempo de captura

Tabela 2 - Respostas do experimento quanto ao número de picos, área total dos cromatogramas e intensidade de aroma dos isolados de cada tratamento.

Tratamento	Variáveis		Respostas		
	Massa (g)	Tempo (min)	Nº picos	Área Total	Intensidade de aroma de acerola
1	79,1	51,8	40	4690832	3,3
2	79,1	158,2	34	10627936	4,2
3	220,9	51,8	26	1165212	3,0
4	220,9	158,2	29	4217116	4,9
5	50	105	27	3647902	3,2
6	250	105	25	1996432	3,7
7	150	30	25	2781771	2,6
8	150	180	33	5777918	5,4
9	150	105	46	16543152	4,0
10	150	105	48	18494254	3,4
11	150	105	50	20445356	2,8

Tabela 3- Análise de variância referente a área total do cromatograma.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F	F(5%)
Regressão	$6,06 \times 10^{14}$	5	$1,21 \times 10^{14}$	25,87	5,05
Resíduo	$2,34 \times 10^{13}$	5	$4,69 \times 10^{12}$		
Falta de ajuste	$1,58 \times 10^{13}$	3	$5,27 \times 10^{12}$	1,39	19,16
Erro puro	$7,61 \times 10^{12}$	2	$3,81 \times 10^{12}$		
Total	$6,30 \times 10^{14}$	10			

Tabela 4 - Análise de variância referente a número de picos no cromatograma

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F	F(5%)
Regressão	1017,84	5	203,57	8,97	5,05
Resíduo	113,42	5	22,68		
Falta de ajuste	105,42	3	35,14	8,78	19,16
Erro puro	8,00	2	4,00		
Total	1131,25	10			

Tabela 5 - Análise de variância referente a intensidade de aroma do isolado

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F	F(5%)
Regressão	6,34	5	1,27	6,16	5,05
Resíduo	1,03	5	0,21		
Falta de ajuste	0,25	3	0,08	0,21	19,16
Erro puro	0,78	2	0,39		
Total	7,37	10			

4.2 Escolha do solvente de eluição dos voláteis

Os resultados da análise cromatográfica e análise sensorial dos isolados obtidos pela eluição com hexano, acetona e diclorometano estão resumidos na Tabela 6 e os respectivos cromatogramas estão apresentados na Figura 13.

Tabela 6 - Valores médios do número de picos, área total dos cromatogramas e intensidade de aroma característico de suco de acerola nos isolados em diferentes solventes.

SOLVENTE	Nº PICOS *	CONTAGEM DE ÁREA TOTAL*	INTENSIDADE DE AROMA*
HEXANO	35 a	24208366 a	3.34 b
DICLOROMETANO	18 b	1662439 b	3.29 b
ACETONA	29 ab	2265634 b	4.97 a

*Teste de Tukey a $\alpha = 0,05$

O isolado de hexano apresentou um maior número de picos e maior contagem de área total, porém a diferença quanto ao número de picos em relação ao isolado de acetona não foi estatisticamente significativa. Por outro lado, segundo os dados da equipe sensorial, os isolados de hexano e diclorometano apresentaram baixa intensidade de aroma característico de acerola, não diferindo significativamente entre si. Entretanto, o isolado de acetona apresentou maior intensidade de aroma diferindo significativamente dos outros dois solventes utilizados, ao nível de significância de 0,05.

Assim, pode-se afirmar que o hexano apresentou uma maior capacidade de eluição de compostos voláteis, mas não necessariamente os compostos que contribuem para a qualidade do aroma da acerola. Além disso, pode-se observar no cromatograma do isolado de hexano, que muitos compostos saíram junto com o solvente, dificultando sua separação e identificação.

Desta forma, o solvente escolhido para eluição dos compostos voláteis de acerola foi a acetona, por apresentar uma capacidade de eluir uma quantidade satisfatória de compostos voláteis importantes ao aroma de acerola, obtendo isolados que mantinham boa parte do aroma original da amostra.

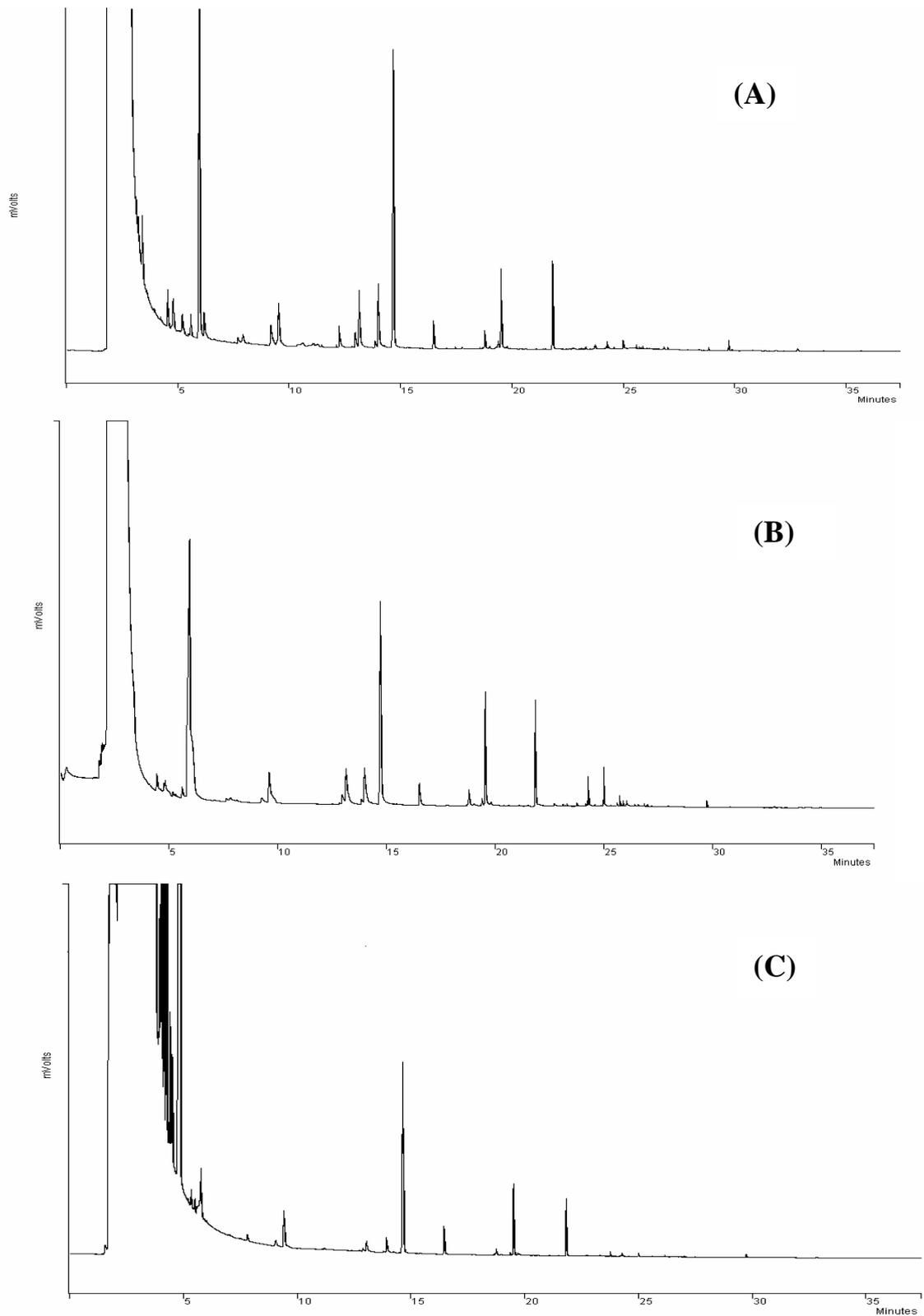


Figura 13 - Cromatogramas dos isolados do suco de acerola em coluna CP-Sil 8CB obtidos com diferentes solventes, (A) acetona, (B) diclorometano e (C) hexano.

4.3 Escolha da coluna cromatográfica

A Figura 14 mostra o resultado da separação dos voláteis do isolado do suco de acerola em duas diferentes colunas, CP-Sil 8CB (apolar, equivalente à DB-5) e ZBWAX (média polaridade), respectivamente. As duas colunas apresentaram uma resolução satisfatória, mas a coluna CP-Sil 8CB promoveu uma melhor separação entre os picos, enquanto a ZBWAX necessitaria de um ajuste na programação de temperatura e isso acarretaria um prolongamento da corrida cromatográfica e conseqüentemente uma análise cromatográfica-olfatométrica muito longa, o que provocaria um desconforto para o julgador. Portanto a coluna escolhida para a análise cromatográfica dos compostos voláteis da acerola foi a CP-Sil 8CB.

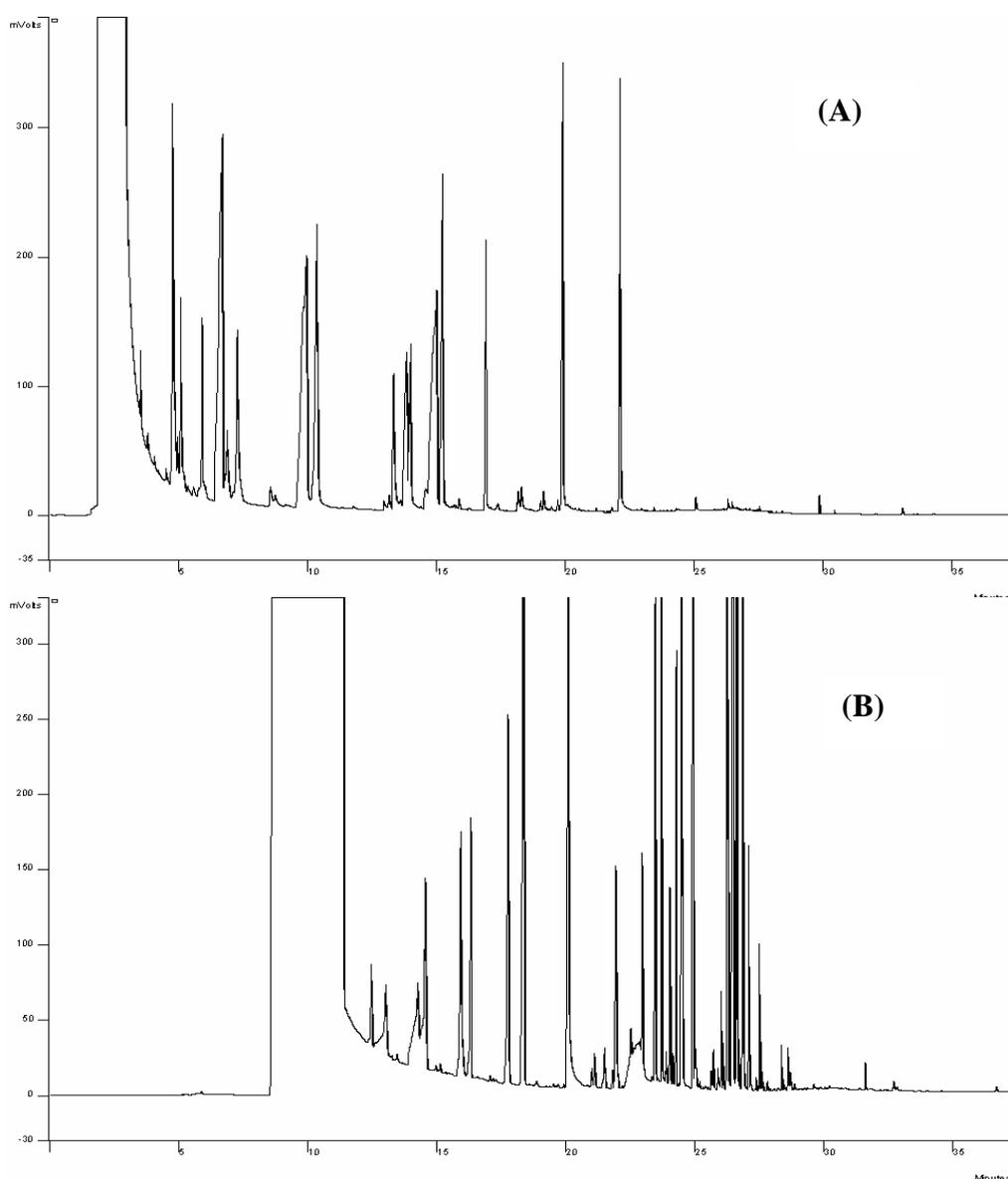


Figura 14 - Cromatogramas do isolado de voláteis do suco de acerola utilizando a coluna CP-Sil 8CB (A) e a coluna ZBWAX (B).

4.4 Identificação dos compostos voláteis do suco de acerola

O uso da cromatografia gasosa de alta resolução, associada à espectrometria de massas (CG-EM) permitiu a detecção de 86 compostos nos isolados do suco de acerola integral, com a identificação de 55 compostos e 6 compostos tentativamente identificados e 32 compostos não identificados (Tabela 7). Compostos para os quais não foi possível obter o valor do índice de retenção teórico e que foram identificados somente por CG-EM, foram considerados “tentativamente identificados”. Na Figura 15 é mostrado um cromatograma representativo do suco de acerola integral com os picos numerados e identificados de acordo com a Tabela 7.

Foram detectados 22 ésteres, caracterizando-se como a principal classe de compostos voláteis identificados na acerola, seguidos de 17 álcoois, 4 cetonas, 6 aldeídos e 4 hidrocarbonetos, 1 terpeno, 1 ácido carboxílico e 31 compostos não identificados. Uma grande parte desses compostos não foi detectada nas amostras submetidas à espectrometria de massas, ou por estar presente em pequenas quantidades, ficando seu espectro misturado com o espectro da linha de base ou do pico vizinho. Esses resultados estão de acordo com o trabalho de Shippa *et al.*, (1993), os quais encontraram ésteres e os álcoois, como os mais abundantes na fruta acerola.

Os compostos majoritários encontrados nesse estudo foram 1-hexanol (29,24%), 3-metil-3-buten-1-ol (13,51%), E- 3-hexen-1-ol (5,9%), acetato de 4-pentenila (6,07%), butanoato de etila (7,61%), Z-3-hexen-1-ol (3,85%), hexanoato de etila (2,30%), 3-metil-1-butanol (1,98%), 3-pentanona (1,91%) e hexanal (1,24%).

BOULANGER e CROUZET (2001) utilizaram dois métodos para fazer a extração da fração volátil, extração e destilação simultânea (SDE) e extração em fase sólida, identificando os compostos livres e ligados. Dentre os compostos voláteis livres identificados na acerola, os mais abundantes foram os 3-metil-3-buten-1-ol e o 3-metil-1-butanol, sendo o primeiro o mais abundante também na fração glicosídica.

PINO E MARBOT (2001) utilizando a técnica de extração simultânea a vapor com solvente, encontraram como composto mais abundante o 3-metil-3-buten-1-ol (0,72 ppm),

mas também foram encontrados em menores concentrações o butanoato de etila (0,02 ppm) e o hexanoato de etila (0,23 ppm).

Por sua vez, Vendramini e Trugo (2000), estudando a fração volátil da acerola em três estágios de maturação, também encontraram 3-metil-3-buten-1-ol e hexanoato de etila. O primeiro foi encontrado como majoritário nos estágios intermediário e maduro, enquanto que o hexanoato de etila foi encontrado em quantidades pequenas apenas na fruta madura.

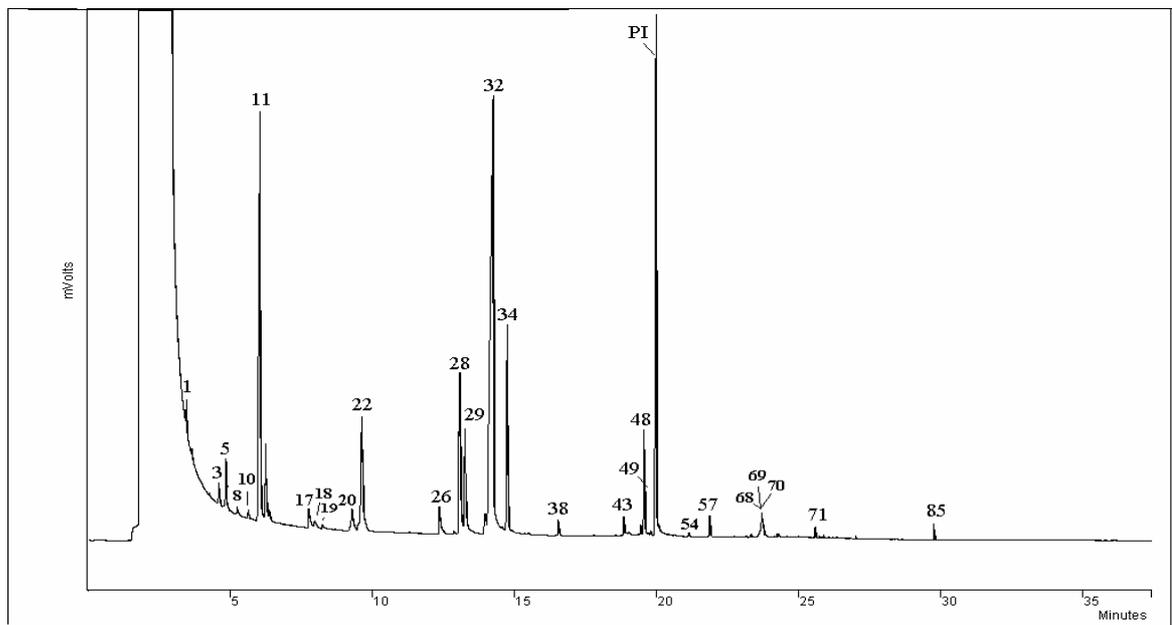


Figura 15 - Cromatograma típico dos voláteis do suco de acerola integral

Tabela 7 - Compostos voláteis dos isolados do suco de acerola integral.

PICO	IR1	IR2	COMPOSTO	% de área relativa
1	<800	-	NI	0,44
2	<800	-	NI	0,06
3	<800	673	1-penten-3-ol	0,62
4	<800	-	NI	nd
5	<800	686	3-pentanona	1,26
6	<800	695	2,4 dimetilfurano	nd
7	<800	-	NI	nd
8	<800	-	NI	0,19
9	<800	-	NI	0,05
10	<800	705	butanoato de metila	0,19
11	<800	719	3-metil-3-buten-1-ol	15,23
12	<800	739	3-metil-1-butanol	2,10
13	<800	747	2-metil-1-butanol	0,47
14	<800	-	NI	nd
15	<800	-	NI	0,77
16	<800	762	tolueno	nd
17	<800	766	1-pentanol	0,77
18	<800	767	Z-2-penten-1-ol	0,39
19	<800	800	Z-3-hexenal	0,19
20	804	800	hexanal	1,17
21	811	-	NI	nd
22	813	804	butanoato de etila	5,86
23	828	822	2,4-dimetilheptano	0,05
24	837	828	2,6 dimetilheptano	nd
25	841	845	1,1,3-trimetil-ciclohexano	nd
26	856	869	4-hidroxi-4-metil-2-pentanona	1,24
27	865	825	2-butenato de etila	0,13
28	866	840	E-3-hexen-1-ol	6,72
29	870	857	Z-3-hexen-1-ol	4,33
30	874	-	NI	nd
31	879	854	E-2-hexen-1-ol	0,90
32	883	872	1-hexanol	32,74
33	890	-	3-metil acetato de 1-butanol*	0,04
34	891	890	Acetato de 4-pentenila	5,97
35	901	889	2-heptanona	nd
36	904	898	pentanoato de etila	nd
37	929	902	3-metil acetato de 2-butenol	0,03
38	931	906	hexanoato de metila	0,39
39	961	951	Z-2-heptenal	0,05
40	968	969	1-heptanol	0,04
41	983	-	propionato de 4-pentenila*	0,03
42	986	-	NI	nd
43	986	968	1-octen-3-ol	0,56
44	986	980	6-metil-5-hepten-2-ona	nd
45	989	989	Ácido hexanóico	0,08
46	999	986	3-octanol	0,19
47	1000	-	NI	0,08
48	1001	983	hexanoato de etila	2,59

Continua....

49	1008	1008	Acetato de Z-3-hexenila	0,10
50	1008	1003	E-3- hexenoato de etila	0,03
PI	1016	1011	Z-3- hexenoato de etila	12,27
51	1019	1012	acetato de hexila	0,06
52	1020	1029	hexanol de 2-etil	nd
53	1035	-	NI	nd
54	1050	1044	E-2- hexenoato de etila	0,03
55	1057	1047	2-furoato de etila	0,10
56	1066	1060	butanoato de 3-metilbutila	nd
57	1076	1075	butanoato de 4-pentenila	0,57
58	1081	1080	1-octanol	nd
59	1099	1082	heptanoato de etila	nd
60	1100	1096	linalool	nd
61	1126	1120	3,5,5 – trimetil-2- ciclohexen-1-ona	nd
62	1130	1104	nonanal	nd
63	1133	-	3-metil-3-butenil-3-metil-3-buteniato*	nd
64	1088	-	NI	nd
65	1138	-	NI	0,05
66	1159	1170	benzoato de etila	nd
67	1187	1186	butanoato de Z-3-hexenila	nd
68	1192	1192	butanoato de hexila	0,73
69	1196	1180	octanoato de etila	0,20
70	1225	1216	decanal	0,10
71	1261	-	hexanoato de 4-pentenila*	0,13
72	1321	-	NI	nd
73	1342	-	NI	nd
74	1360	1350	2-undecenal	nd
75	1368	-	3-ciclohexene-1-propanal*	nd
76	1383	1373	2-metil- 2-etil-3-hidroxihexil propanoato	nd
77	1383	1384	hexanoato de hexila	nd
78	1522	-	NI	0,04
79	1523	-	NI	nd
80	1567	-	NI	nd
81	1600	-	NI	nd
82	1761	-	NI	nd
83	1784	-	NI	nd
84	1800	-	NI	nd
85	1875	-	NI	0,27
86	1921	-	NI	nd
87	1978	-	NI	nd
88	2003	-	NI	nd
89	2026	-	NI	nd
90	2071	-	NI	nd
91	2123	-	hexadecanoato de metila*	nd
92	2134	-	NI	nd
93	>2200	-	NI	nd

IR1: Índice de Retenção calculado com condições cromatográficas utilizadas neste trabalho

IR2: Índice de Retenção encontrado na base de dados NIST (2007) e na literatura especializada

NI: composto não identificado

*Composto tentativamente identificado

4.5 Qualidade do aroma dos compostos voláteis por CG-Olfatometria

Para o estudo do perfil odorífero do suco de acerola integral foi necessário determinar os compostos voláteis responsáveis pela qualidade do aroma dessa fruta, e para esse propósito utilizou-se a análise olfatométrica, através da técnica Osme. Na tabela 8 estão relacionados todos os compostos voláteis detectados no isolado concentrado de compostos voláteis do suco de acerola integral (etapa despoldadeira), bem como todos os compostos odoríferos detectados pela técnica Osme de olfatometria. Essa tabela apresenta Índices de Retenção obtidos na análise cromatográfica e na análise olfatométrica, identificação dos compostos, a descrição do aroma, a intensidade em que o aroma foi percebido e a área sob o pico do aromagrama consensual.

Para auxiliar a visualização dos compostos voláteis importantes para o aroma do suco de acerola, é apresentado, na Figura 16, o aromagrama consensual comparado ao cromatograma do isolado. A numeração dos picos do cromatograma e do aromagrama é a mesma, facilitando a comparação entre os picos. O aromagrama revelou uma grande concentração de compostos odoríferos ao longo do cromatograma.

A análise olfatométrica permitiu a percepção de 23 compostos odoríferos que foram detectados pela equipe sensorial, cuja presença não foi detectada no cromatograma do isolado concentrado do suco de acerola integral, portanto nem foram detectados pelo FID. (picos identificados por letras minúsculas no aromagrama).

Os compostos de elevada intensidade odorífera no aromagrama foram o 2,4 dimetilfurano (pico 6), Z-3-hexenal (pico 19), hexenal (pico 20), 2,4-dimetilheptano (pico 23), E-3-hexen-1-ol (pico 28), Z-3-hexen-1-ol (pico 29), acetato de 4-pentenila (pico 34), 2-heptanona (pico 35), hexanoato de metila (pico 38), 1-octen-3-ol (pico 43), 6-metil-5-hepten-2-ona (pico 44), 3-octanol (pico 46), hexanoato de etila (pico 48), acetato de Z-3-hexenila (pico 49), butanoato de 3-metilbutila (pico 56), benzoato de etila (pico 66), butanoato de 3-hexenila (pico 67), hexanoato de hexila (pico 77), além de compostos não identificados, como os picos 14, *e*, *h*, *i*, *j*, *l*, e *m*.

Os compostos tidos como majoritários do cromatograma foram os 3-pentanona (pico 5), 3-metil-3-buten-1-ol (pico 11), 3-metil-1-butanol (pico 12), butanoato de etila (pico

22), 4-metil-4-hidroxi-1-pentanona (pico 26), E-3-hexen-1-ol (pico 28), Z-3-hexen-1-ol (pico 29), 1-hexanol (pico 32), acetato de 4-pentenila (pico 34), hexanoato de etila (pico 48) e pico 79 (NI). Entretanto, observando a Figura 16, observou-se que apenas quatro destes picos são de expressiva intensidade odorífera: picos 28, 29, 34 e 48.

Por outro lado, a análise olfatométrica evidenciou que a importância odorífera de uma substância volátil não está necessariamente relacionada com a concentração do composto na amostra, pois compostos presentes no cromatograma em baixa percentagem relativa ou até mesmo em quantidade traços, como os picos *c*, 6, 19, *e*, 22, 31, *g*, 34, *j*, 38, 43, 44, 46, 49, *l*, *m*, 66, 67, 77, demonstraram elevada intensidade de aroma e expressiva importância odorífera, indicando possuírem um baixo *threshold*.

Pela análise olfatométrica foi possível perceber a existência de uma diversidade de descritores para um único pico existente no cromatograma, uma vez que, no uso da olfatométrica, os julgadores descrevem a qualidade do odor percebido oralmente. Em virtude de descrições agradáveis e desagradáveis citadas pelos julgadores para um mesmo pico, pode-se suspeitar da existência de compostos co-eluentes mas que estão em concentrações muito baixas (não detectado pelo DIC); uma outra possibilidade está na dificuldade de percepção e descrição da qualidade odorífera entre os julgadores. De acordo com a Tabela 8, o pico 29, cuja descrição é mato, frutal, fruta fermentada, chá de erva doce; o pico 34 descrito como esmalte, N.I, doce, cítrico; pico 35 como pamonha, canjica, fruta cozida, cheiro ruim, o pico *m* é descrito como cheiro ruim, complexo B, mato, folha; o pico 46 é denominado por N.I, fermentado, fruta madura, suave; o pico 67 identificado como butanoato de 3-hexenila apresentou na sua descrição de aroma percepções boas e ruins, descrito como N.I, cheiro bom, floral, sulfurado, fermentado, frutal, pode ser resultado de uma mistura de dois compostos, onde um deles é o butanoato de 3-hexenila e o outro pode ser um composto sulfurado, o qual não foi possível identificar.

Tabela 8 - Compostos detectados pelo DIC e pela técnica Osme, com índices de Retenção (IR), identificação, descrição do aroma, intensidade do aroma e área sob o pico no aromagrama.

PICO	(IR1)	(IR2)	COMPOSTO	DESCRITOR	OLFATOMETRIA	
					INTENS	ÁREA
Solv	<800	<800	Acetona	acetona	0,258	0,587
a	-	<800	nd	frutal	0,147	0,148
b	<800	<800	nd	desagradável	0,401	0,520
1	<800	<800	NI	flor	0,200	1,213
2	<800	<800	NI	flor	0,057	0,158
c	<800	<800	nd	doce, caramelo	1,006	3,016
3	<800	<800	1-penten-3-ol	Papel	0,162	0,482
d	<800	<800	nd	plástico queimado, fumaça	0,481	4,029
5	<800	<800	3-pentanona	Solvente	0,381	0,660
6	-	<800	2,4-dimetilfurano	plástico queimado, fumaça, metalico	2,792	9,567
10	<800	<800	butanoato de metila	Folha	0,104	0,178
11	<800	-	3-metil-3-buten-1-ol	Papel	0,114	0,187
12	<800	-	3-metil-butanol	aroma não percebido	-	-
13	<800		2-metil-butanol	aroma não percebido	-	-
14	<800	<800	NI	frutal, acerola(fraco),	0,944	6,061
15	<800	<800	NI	Flor	0,187	0,292
16	<800	<800	tolueno	fruta azeda, azedo, frutal	0,566	3,934
17	<800	<800	pentanol	Frutal	0,308	0,551
18	<800		Z-2-penten-1-ol	aroma não percebido	-	-
19	<800	<800	Z-3-hexenal	doce, chá doce	1,393	4,497
20	804	807	hexanal	folha, mato, fruta verde, acerola	5,442	21,639
22	807	812	Butanoato de etila	acerola, doce, folha, frutal	0,437	0,903
e	-	815	nd	doce, floral, coco, frutal maduro, acerola, folha	4,694	20,142
f	-	821	nd	doce, flor	0,564	3,653
23	828	827	2,4-dimetil-heptano	raiz, flor, jasmim, N.I	1,011	2,923
24	837		2,6-dimetil heptano	aroma não percebido	-	-

Continua.....

25	841	-	1,1,3-trimetil ciclohexano	aroma não percebido	-	-
g	-	846	nd	frutal, erva, cravo, chá	0,896	6,299
26	856	-	4-hidroxi- 4-metil- 2-pentanona	aroma não percebido	-	-
27	865	864	2-butenato de etila	N.I	0,355	0,756
28	868	867	E-3- Hexen-1-ol	doce, frutal, acerola	1,440	3,981
h		871	nd	xixi, desagradável, azeite, óleos	1,632	12,142
29	871	874	Z-3-hexen-1-ol	mato, frutal, fruta fermentada, chá de erva doce	1,704	6,045
31	881	881	E -2-hexen-1-ol	doce, mato	0,357	2,132
i		885	nd	cheiro ruim, roupa suada, vomito, azedo	1,922	6,433
32	885	887	1-hexanol	menta, frutal, meio floral	0,264	0,526
33	890	889	1-butanol-3-metil-acetato	remédio	0,208	0,208
34	892	894	acetato de 4-pentenila	esmalte, doce, cítrico	2,220	8,247
34	892	897	acetato de 4-pentenila	N.I, forte	2,093	7,450
35	901	901	2-heptanona	pamonha, canjica, fruta cozida, cheiro ruim	1,506	6,429
36	904	-	pentanoato de etila	aroma não percebido	-	-
j		913	nd	cheiro ruim, complexo B, mato, folha	1,482	4,515
37	929	-	2-butenol-3-metil acetato	aroma não percebido	-	-
38	931	934	hexanoato de metila	perfume, essência, N.I, frutal	1,218	4,189
39	961	-	Z-2- heptenal	aroma não percebido	-	-
40	968	967	1-heptanol	Doce, chá	0,333	1,062
41	983	-	propionato de 4-pentenila	aroma não percebido	-	-
43	984	984	1-octen-3-ol	inseto, cola epóxi, cheiro ruim, remédio	2,791	7,655
44	988	986	6-metil-5-hepten-2-ona	equip. elétrico queimado, fumaça, metálico	4,805	38,548
45	989	-	ácido hexanóico	aroma não percebido	-	-
46	997	992	3-octanol	fermentado, fruta madura, suave	1,423	4,273
48	1000	1001	hexanoato de etila	frutal, agradável, frutal maduro, carambola	3,023	9,006
49	1008	1004	acetato de Z-3-hexenila	N.I, azeite, óleo	2,559	11,666
50		-	3-hexenoato de etila	aroma não percebido	-	-

Continua.....

PI	1014	1015	P.I.(E-3-hexenoato de etila)	poeira, mato	5,529	31,845
51	1017		acetato de hexila	aroma não percebido		
52	1020	1020	2-etil -1-hexanol	borracha, cheiro ruim	0,296	0,140
53	1035	1039	N.I	chá de erva doce	0,112	0,364
54	1050	-	E-2-hexenoato de etila	aroma não percebido	-	-
55	1057	-	2- furoato de etila	aroma não percebido	-	-
56	1064	1066	butanoato de 3-metilbutila	acerola	1,122	7,286
57	1076	1080	butanoato de 4-pentenila	chá mate, folha, mato	0,240	0,679
58	1085	1089	1-octanol	remédio, queimado, N.I, desagradável	1,337	3,749
1		1100	nd	pimenta de cheiro, fedido	1,196	3,264
59	1113	1107	heptanoato de etila	cheiro suave, bom	0,458	2,581
62	1129	1130	nonanal	terra	0,190	0,271
63	1136	-	3-metil 3-butenil 3-metil 3-butenoato	aroma não percebido	-	-
66	-	1159	benzoato de etila	fruta verde, folha, doce, floral, frutal, N.I	1,265	4,823
67	-	1177	butanoato de 3-hexenila	cheiro bom, floral, sulfurado, fermentado, frutal	2,214	19,357
m	-	1181	nd	plástico, queimado, borracha, terra molhada, poeira	2,387	8,359
68	1208	-	butanoato de hexila	aroma não percebido	-	-
69	1213	-	octanoato de etila	aroma não percebido	-	-
70	1225	1223	decanal	cheiro ruim	0,369	1,012
71	1263	1263	hexanoato de 4-pentenila	cheiro ácido	0,299	0,425
74	1380	1380	NI	chulé	0,342	0,913
77	1394	1405	hexanoato de hexila	cheiro bom, chá, doce, suave, N.I, biscoito	1,674	5,041
78	1490	1502	NI	N.I, frutal	0,323	1,004
79	1520	1532	NI	N.I, doce	0,941	4,439
n	-	1585	nd	fruta estragada	0,005	0,517
o	-	1663	nd	N.I	0,202	0,611

Continua.....

p	-	1735	nd	N.I	0,315	0,613
q	-	1864	nd	floral	0,688	0,688
86	-	1916	NI	frutal	0,122	0,106
r	-	1944	nd	N.I, plástico de geladeira	0,330	0,524
s	-	1988	nd	N.I(fraco), biscoito	0,250	0,961
t	-	2019	nd	gordura de coco	0,157	0,165
u	-	2035	nd	biscoito wafer	0,139	0,282
90	-	2073	NI	N.I	0,527	2,845
91	-	2116	hexadecanoato de metila	Carne	0,194	0,148
92	-	2144	NI	N.I, agradável(fraco)	0,119	0,095
v	-	2169	nd	N.I (salivou a boca)	0,450	2,555
x	-	2169	nd	N.I	0,047	0,072
z	-	>2200	nd	floral	0,033	0,031

IR1 – índices de Retenção determinados na corrida cromatográfica da amostra que foi submetida a análise olfatométrica

IR2 – índices de Retenção determinados com os tempos de retenção máximos obtidos na análise olfatométrica

NI – não identificado

nd – não detectado pelo DIC

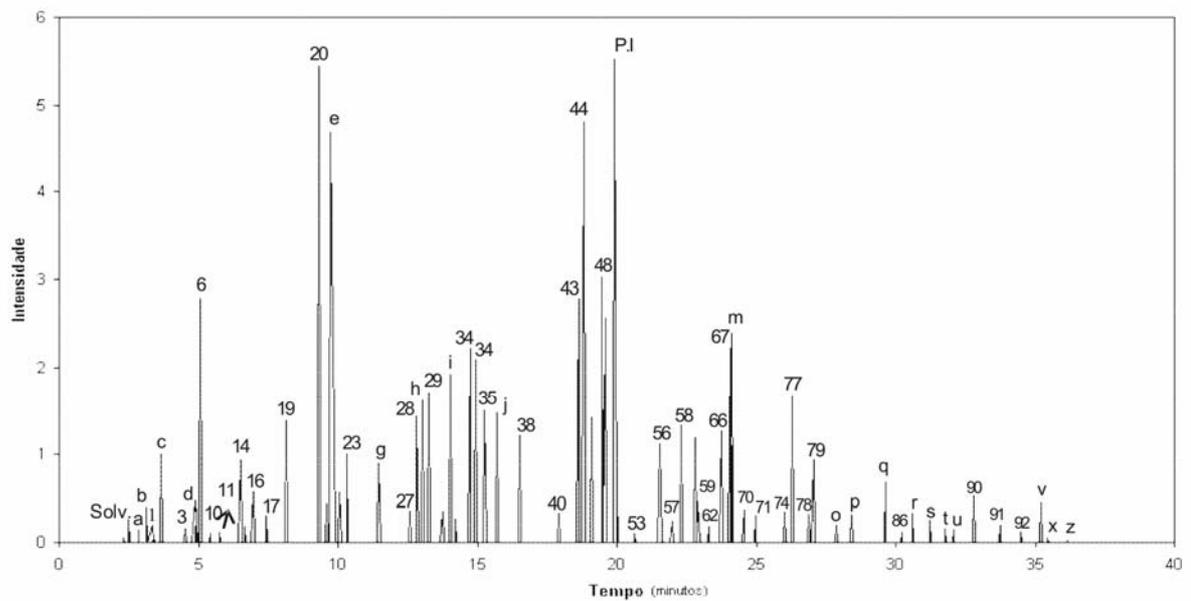
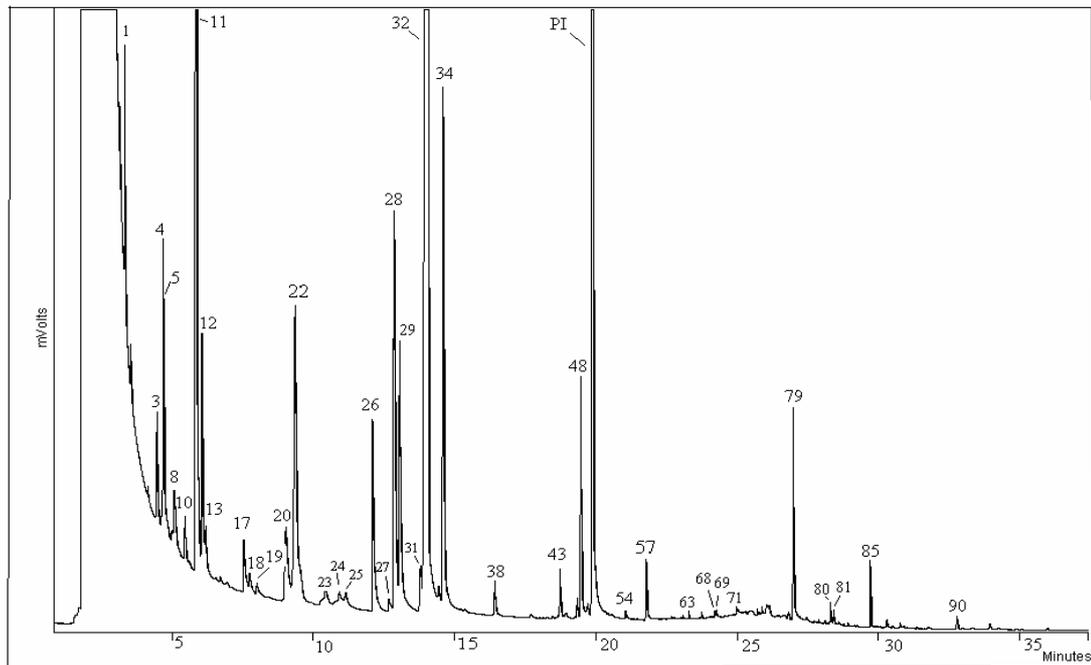


Figura 16 - Cromatograma (A) e aromagrama (B) consensual do suco de acerola integral da etapa da despoldadeira

Na análise olfatométrica, para caracterizar um composto como de grande importância odorífera, a intensidade de aroma e a área sob o pico são os dois fatores de maior importância para determinar a importância odorífera de um composto. Entretanto, não se deve analisar um desses fatores isoladamente, pois isso pode acarretar em uma classificação errada desses compostos odoríferos, uma vez que compostos de baixa intensidade, que são

percebidos por um longo tempo, apresentam uma área maior que compostos de elevada intensidade e curta duração (JALES, 2005).

No presente estudo, foram então considerados compostos de importância odorífera para a formação do aroma característico de acerola aqueles que apresentaram intensidade máxima e área do pico no aromagrama elevadas, assim como compostos que foram descritos como aroma característicos de acerola (Tabela 8), totalizando 26 compostos listados a seguir:

- ❖ Pico 6 (IK = <800), identificado como **2,4-dimetilfurano**, descrito como plástico queimado, fumaça, metálico.
- ❖ Pico 14 (IK <800), **não identificado**, cuja descrição foi frutal, acerola, apresentando uma intensidade considerada baixa, mas apresentou uma área relativamente alta.
- ❖ Pico 19 (IK <800), identificado como **Z-3-hexenal** e descrito como doce, chá doce, contribui de forma significativa para o sabor e aroma da fruta.
- ❖ Pico 20 (IK= 807), identificado como **hexanal**, descrito como folha, mato, fruta verde, capim, acerola. Corresponde ao segundo pico de maior área no aromagrama consensual caracterizando-se como um pico importante para o perfil aromático da fruta, devido a descrição de “acerola”.
- ❖ Pico 22 (IK = 812), identificado como **butanoato de etila** e descrito como acerola, doce, folha, frutal, corresponde a um pico de área e intensidade relativamente baixa, porém devido ser descrito como “acerola” contribui para o aroma global do suco de acerola.
- ❖ Pico *e* (IK= 815), não **detectado pelo DIC**, descrito como doce, floral, coco, frutal maduro, acerola, folha. Terceiro pico de maior área no aromagrama consensual e igualmente ao composto anterior, tem grande contribuição para o aroma da acerola devido a dois principais fatores, área sob o pico e aroma descrito como “acerola”.
- ❖ Pico 23 (IK = 827), identificado como **2,4 –dimetilheptano** e descrito como raiz, flor, jasmim.

- ❖ Pico 28 (IK = 867), identificado como **E-3-hexen-1-ol**, descrito como doce, frutal, acerola.
- ❖ Pico *h* (IK = 871), **não detectado pelo DIC**, mas descrito como xixi, desagradável, azeite, óleo.
- ❖ Pico *i* (IK = 885), não **detectado pelo DIC**, descrito como cheiro ruim, roupa suada, vomito, azedo.
- ❖ Pico 29 (IK = 874), identificado como **Z-3-hexen-1-ol**, descrito como mato, frutal, fruta fermentada, chá de erva doce.
- ❖ Pico 34 (IK = 894), identificado como **acetato de 4-pentenila** , descrito como esmalte, doce, cítrico, contribui para o aroma global da fruta acerola.
- ❖ Pico *j* (IK = 913), **não detectado pelo DIC**, mas descrito pelos julgadores como cheiro ruim, complexo B, mato e folha.
- ❖ Pico 35 (IK = 901) identificado como **2-heptanona**, descrito como pamonha, canjica. fruta cozida, cheiro ruim.
- ❖ Pico 38 (IK = 934), identificado como **hexanoato de metila**, que foi descrito como perfume, essência, frutal.
- ❖ Pico 43 (IK = 984), identificado como **1-octen-3-ol**, descrito como inseto, cola epóxi, cheiro ruim, remédio.
- ❖ Pico 44 (IK= 986), identificado como **6-metil-5-hepten-2-ona**, e descrito como equipamento elétrico queimado, fumaça, metálico.
- ❖ Pico 46 (IK = 992), identificado como **3-octanol** cuja descrição é fermentado, fruta madura, suave.

- ❖ Pico 48 (IK = 1001), identificado como **hexanoato de etila**, descrito como frutal agradável, frutal maduro, carambola.
- ❖ Pico 49 (IK = 1004), identificado como **acetato de Z-3-hexenila** descrito como não identificado, azeite, óleo.
- ❖ Pico 56 (IK = 1066), identificado como **butanoato de 3-metilbutila**, descrito como acerola. esse composto tem um certo grau de importância para o aroma da acerola, devido ser descrito como “acerola”.
- ❖ Pico 58: Pico l (IK = 1100), **não detectado pelo DIC**, descrito como pimenta de cheiro, fedido.
- ❖ Pico l (IK = 1100), **não detectado pelo DIC**, descrito como pimenta de cheiro, fedido.
- ❖ Pico m (IK = 1181), **não detectado pelo DIC**, descrito como plástico, queimado, borracha, terra.
- ❖ Pico 66 (IK = 1159), identificado como **benzoato de etila** e com descrição de fruta verde, folha, doce, floral, frutal, apresenta importância odorífera contribuindo para o aroma global do suco.
- ❖ Pico 67 (IK= 1177), identificado como **butanoato de 3-hexenila**, descrito como cheiro bom, floral, sulfurado, fermentado, frutal.
- ❖ Pico 77 (IK = 1405), identificado como **hexanoato de hexila**, descrito como cheiro bom, chá, doce, suave, biscoito.

Para facilitar a análise do perfil de voláteis odoríferos da acerola, estes compostos considerados como importantes contribuintes para o aroma característico de acerola foram classificados em três grupos:

Grupo 1: Compostos com aroma característico de acerola

Esse grupo é constituído de 6 compostos voláteis com qualidade de aroma descrita como acerola, portanto esses compostos certamente contribuem para as características sensoriais da fruta fresca. São eles: composto hexanal (pico 20), butanoato de etila (pico 22), butanoato de 3-metilbutila (pico 56), E-3-hexen-1-ol (pico 28), e dois compostos não identificados, pico 14 e pico *e*.

Grupo 2: Compostos com qualidade odorífera agradável

Esse grupo é constituído de 9 compostos, que devido à suas qualidades odoríferas descritas como frutal, doce, floral, perfume, essência, mato, chá doce, capim, folha, contribuem para o aroma e sabor característico do suco de acerola. São eles: Z-3-hexenal (pico 19), 2,4-dimetilheptano (pico 23), Z-3-hexen-1-ol (pico 29), acetato de 4-pentenila (pico 34), hexanoato de metila (pico 38), 3-octanol (pico 46), hexanoato de etila (pico 48), benzoato de etila (pico 66), butanoato de 3-hexenila (pico 67), hexanoato de hexila (pico 77).

Grupo 3: Compostos com qualidade odorífera desagradável

Esse grupo é constituído de 11 compostos cuja qualidade de seu aroma foi descrita como desagradável, fermentado, queimado, cozido, metálico, xixi, roupa suada, vômito, remédio, etc. Entre eles temos: 2,4 dimetilfurano (pico 6), 2-heptanona (pico 35), 1-octen-3-ol (pico 43), 6-metil-5-hepten-2-ona (pico 44), acetato de Z-3-hexenila (pico 49), 1-octanol (pico 58), e compostos não identificados como os picos *h*, *i*, *j*, *l* e *m*.

Os compostos desse grupo são importantes de serem observados no processamento, uma vez que esses componentes podem contribuir de forma desagradável no aroma do suco de acerola, podendo dessa forma acarretar transtornos na produção de suco de acerola integral. No suco de acerola *in natura* esses compostos de aroma desagradáveis encontram-se em pleno equilíbrio com as substâncias de aroma agradáveis. Mas durante o processamento, algumas etapas podem contribuir para que haja um desbalanceamento no perfil de voláteis, com a perda de substâncias agradáveis e/ou aumento dos compostos de aroma desagradáveis, acarretando em alterações sensoriais indesejáveis.

4.6 Efeito do processamento nas características sensoriais do suco de acerola integral

Nas figuras abaixo ilustra-se os perfis cromatográficos dos compostos voláteis do suco de acerola integral nas diferentes etapas do processamento, despulpadeira (Figura 17), refinamento (Figura 18), centrifugação (Figura 19), tratamento térmico (Figura 20) e produto final com adição de conservantes (Figura 21). Todos os cromatogramas apresentam picos com a mesma numeração, na tentativa de melhor visualizar as modificações ocorridas durante o processamento.

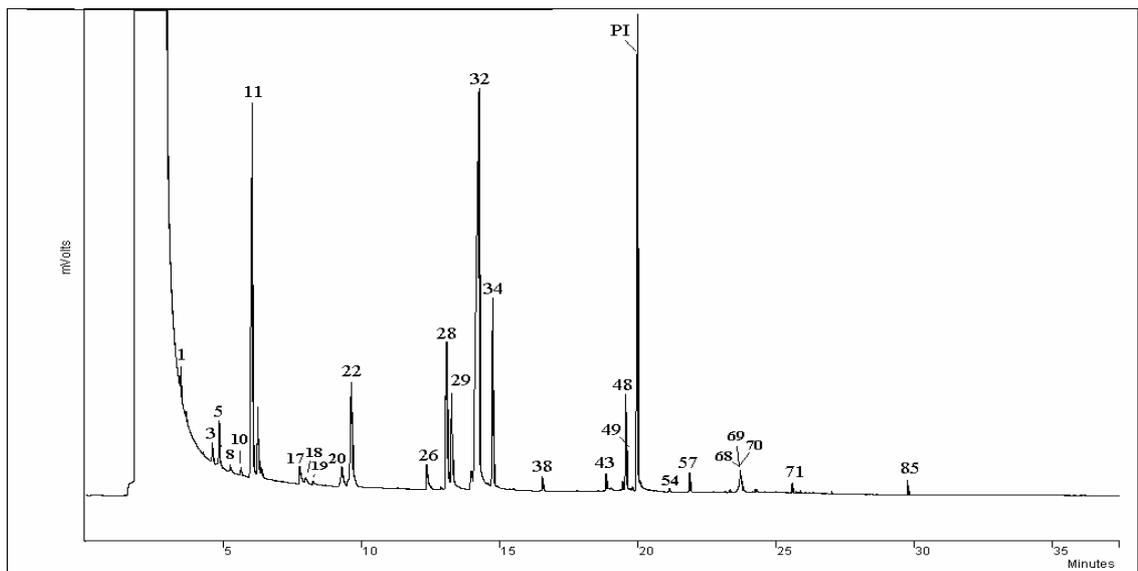


Figura 17 - Cromatograma típico dos voláteis do suco de acerola integral da etapa despulpadeira

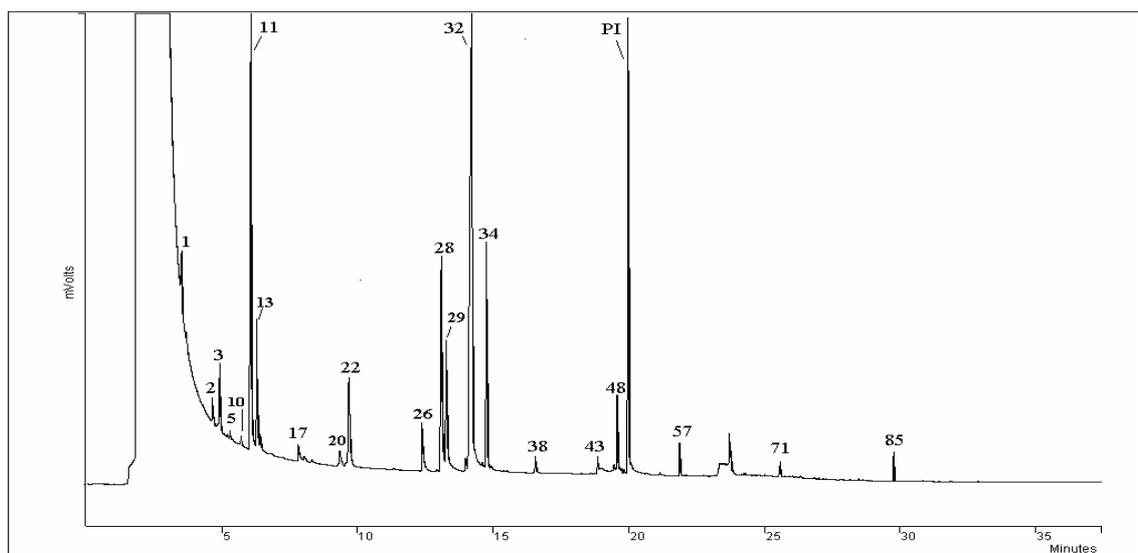


Figura 18 - Cromatograma típico dos voláteis do suco de acerola integral da etapa de refinamento.

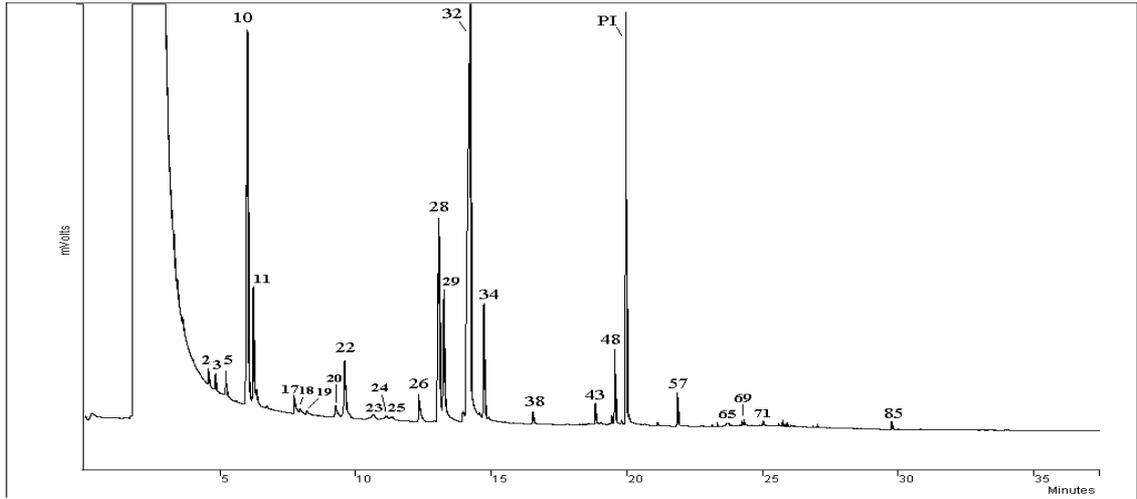


Figura 19 - Cromatograma típico dos voláteis do suco de acerola integral da etapa centrifugação.

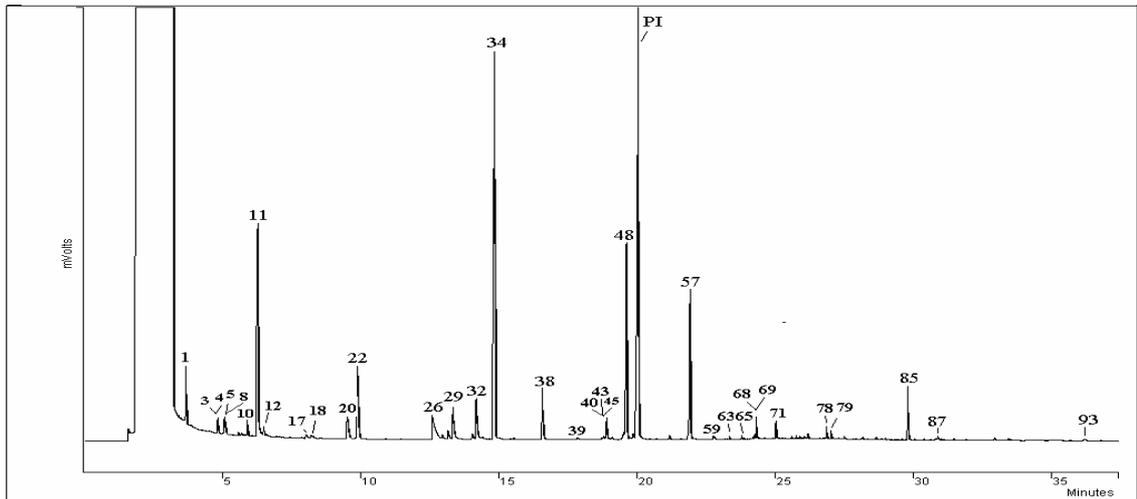


Figura 20 - Cromatograma típico dos voláteis do suco de acerola integral da etapa tratamento térmico.

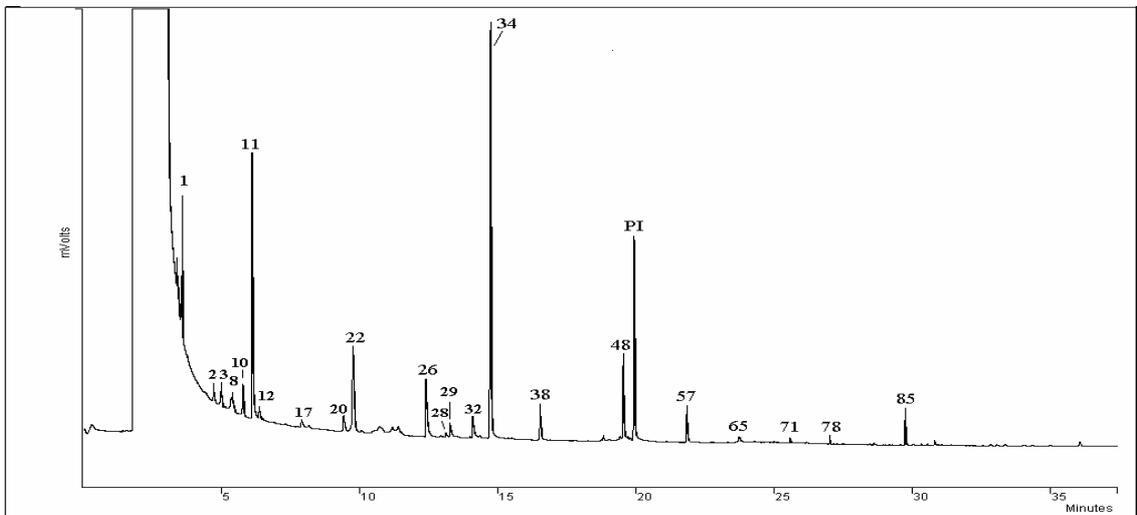


Figura 21- Cromatograma típico dos voláteis do suco de acerola integral produto final com adição de conservantes.

Na Tabela 9 estão relacionados os compostos voláteis identificados, as áreas padronizadas médias de cada composto, e os índices de retenção práticos (determinados neste estudo). De maneira geral, o processamento contribuiu para a alteração do perfil de voláteis dos isolados do suco de acerola integral em todas as etapas.

Dentre os 26 compostos de importância odorífera classificados no item 6.4 em três grupos, de acordo com sua contribuição ao aroma da acerola, foram escolhidos 11 compostos para fazer o monitoramento, por apresentarem maior importância odorífera levando em consideração a intensidade máxima acima de 1 e a área sob o pico no aromagrama consensual maior que 3 e que puderam ser quantificados no FID.

Os compostos monitorados foram hexanal, butanoato de etila e E-3-hexen-1-ol (pertencentes ao grupo 1 descrito como acerola), Z-3-hexenal, Z-3-hexen-1-ol, acetato de 4-petenila, hexanoato de metila, hexanoato de etila (grupo 2 descrito com qualidade odorífera agradável) e 1-octen-3-ol, 3-octanol e acetato de Z-3-hexenila (grupo 3 descrito com qualidade odorífera desagradável). O comportamento destes compostos ao longo do processamento estão representados separadamente nas Figuras 22, 23 e 24.

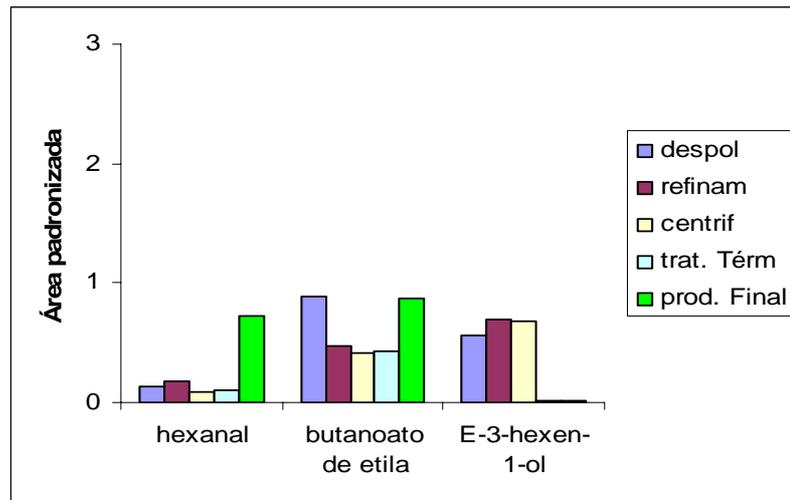


Figura 22 - Histograma das porcentagens de área padronizadas dos compostos com aroma característico de acerola, monitorados ao longo do processamento do suco de acerola integral.

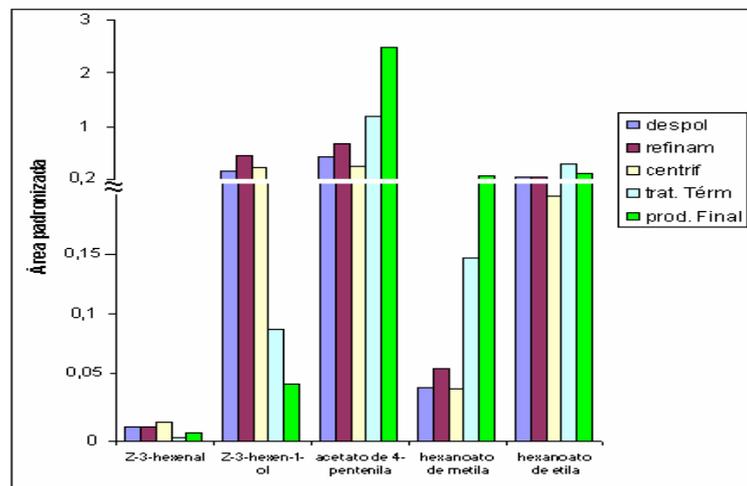


Figura 23 - Histograma das porcentagens de área padronizadas dos compostos com qualidade odorífera agradável, monitorados ao longo do processamento do suco de acerola integral.

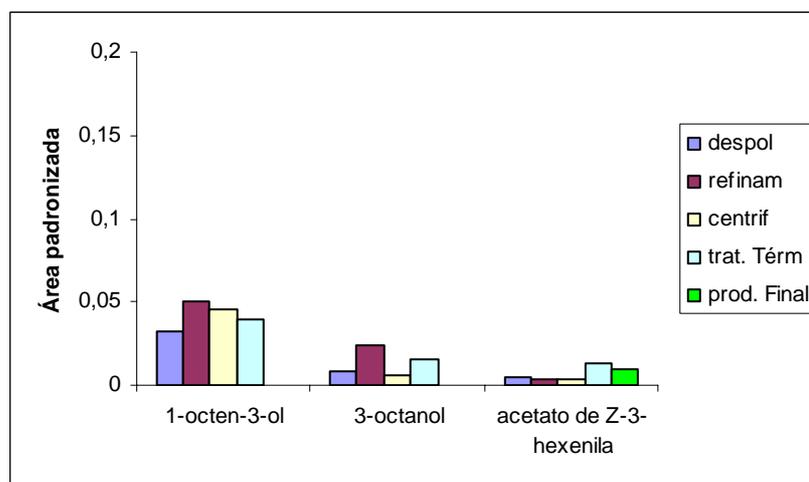


Figura 24 - Histograma das porcentagens de área padronizadas dos compostos com qualidade odorífera desagradável, monitorados ao longo do processamento do suco de acerola integral.

Os ésteres acetato de 4-pentenila (esmalte, doce, cítrico), hexanoato de metila (perfume, essência, frutal), hexanoato de etila (frutal, carambola) e acetato de Z-3-hexenila (azeite, óleo) mantiveram-se estáveis ao longo das etapas iniciais do processo, apresentando um aumento após a etapa de tratamento térmico, conforme pode ser observado nas Figuras 22, 23 e 24.

Poll *et al.*, (2006), estudando o efeito do processamento nos voláteis da polpa de maçã, analisaram amostras pasteurizadas e não pasteurizadas, após 1h de repouso a 20°C (com 1,3% de perda de peso por evaporação). Foi observado que 71-74% do teor de ésteres foi retido na polpa pasteurizada, enquanto que apenas 41-44% dos ésteres foram retidos na polpa não pasteurizada. Os autores atribuíram essa diferença à atividade da esterase, a qual foi parcialmente inibida pelo aquecimento.

No caso das amostras de sucos de acerola pode ter acontecido fenômeno semelhante, pois as amostras não foram imediatamente congeladas após a coleta, apenas resfriadas, sendo transportados da indústria para o laboratório, o que levou cerca de 3 horas, sob uma temperatura de aproximadamente 20°C. Durante esse período, as amostras que não sofreram tratamento térmico podem ter sofrido ação mais pronunciada das esterases, reduzindo consideravelmente seu conteúdo.

O butanoato de etila (acerola, doce, folha, frutal) apresentou um comportamento diferenciado diminuindo na etapa de refinamento (Figura 22), o que pode ser explicado pela redução do teor de polpa da amostra. Segundo Berlinet *et al.*, (2006), a retenção dos compostos voláteis na matriz do suco diminui à medida que se reduz o teor de polpa e a viscosidade do suco, como acontece no refinamento e na centrifugação. Esse composto apresentou um aumento no produto final com adição de conservantes, fato difícil de ser explicado, pois não se conhece a composição dessa formulação,

Os compostos hexanal (folha, mato, fruta verde, acerola) e acetato de 4-pentenila (esmalte, doce, cítrico) apresentaram um aumento no produto final com adição de conservantes.

Os compostos que se mantiveram estáveis nas etapas iniciais do processo desde a despulpadeira até a centrifugação, mas foram drasticamente reduzidos após o tratamento térmico foram o E-3-hexen-1-ol (doce, frutal, acerola), Z-3-hexen-1-ol (mato, frutal, doce) e o Z-3-hexenal (doce, chá doce), evidenciando a ação da temperatura na degradação e evaporação desses compostos, confirmando o que foi observado por Poll *et al.*, (2006) e Baxter *et al.*, (2005). Pêrede *et al.*, (1981), estudando as modificações durante o processamento de suco de maçã, verificaram que a etapa de tratamento térmico foi a que mais afetou a composição, causando perda qualitativa e quantitativa dos compostos voláteis, portanto havendo mudanças no perfil do aroma do produto final quando comparada à fruta fresca.

Na Figura 24 pode-se observar que os álcoois 1-octen-3-ol (inseto, cola epóxi, cheiro ruim, remédio) e 3-octanol (fermentado, fruta madura, suave) apresentaram oscilações ao longo do processamento, sendo observado um acréscimo na etapa de refinamento. Segundo Boulanger e Crouzet (2001) estes compostos encontram-se ligados glicosidicamente na acerola e que, durante o processamento, os mesmos sofrem ação enzimática (glicosidase) e são liberados para o meio. Os mesmos compostos não foram detectados no produto final com conservante, por estarem em baixíssimas concentrações, talvez por terem sofrido volatilização após a adição do conservante ou mesmo devido a alguma reação de degradação causada pela presença desses conservantes. Este fato não está bem elucidado, necessitando de estudos posteriores.

Tabela 9 - Áreas relativas médias dos compostos voláteis do suco de acerola integral nas diferentes etapas do processamento.

PICO	IR calc	COMPOSTO	desp	refin	centrif	trat. Term	prod.final
1	<800	NI	0,369	0,178	0,046	0,227	0,562
2	<800	NI	0,064	0,017	0,066	nd	0,031
3	<800	1-penten-3-ol	0,467	0,161	0,189	0,034	0,173
4	<800	NI	nd	0,009	nd	0,028	0,165
5	<800	3-pentanona	0,071	0,407	0,095	0,076	0,863
6	<800	2,4- dimetilfurano	nd	nd	0,009	nd	0,030
7	<800	NI	nd	nd	nd	nd	1,048
8	<800	NI	0,104	0,011	0,024	0,017	0,074
9	<800	NI	0,001	0,020	nd	0,001	0,008
10	<800	butanoato de metila	0,680	0,073	1,067	0,075	0,272
11	<800	3-buten-1-ol- 3 metil	0,831	1,762	0,585	0,654	1,274
12	<800	3-metil- 1-butanol	0,105	0,407	0,136	0,017	0,196
13	<800	2-metil-1-butanol	0,025	0,055	0,022	nd	nd
14	<800	NI	nd	0,025	0,003	nd	nd
17	<800	1-pentanol	0,061	0,074	0,065	0,011	0,046
18	<800	Z-2-penten-1-ol	0,023	0,022	0,025	0,007	nd
19	<800	Z-3-hexenal	0,011	0,011	0,014	0,003	0,006
20	804	hexanal	0,133	0,183	0,093	0,098	0,717
21	811	NI	0,005	nd	nd	nd	0,006
22	813	butanoato de etila	0,885	0,471	0,417	0,433	0,876
23	828	2,4-dimetilheptano	0,003	0,163	0,085	nd	0,915
24	837	2,6 dimetilheptano	nd	0,025	0,059	0,001	1,987
25	841	1,1,3-trimetil- ciclohexano	nd	nd	0,047	nd	0,806
26	856	4-hidroxi-4-metil-2-pentanona	0,368	0,462	0,216	0,283	5,286
27	865	2-butenoato de etila	0,009	0,011	0,005	0,005	0,039
28	866	E-3-hexen-1-ol	0,559	0,698	0,683	0,021	0,010

Continua...

29	870	Z-3-hexen-1-ol	0,354	0,642	0,411	0,087	0,045
30	874	NI	nd	0,121	nd	nd	nd
31	879	E-2-hexen-1-ol	0,078	0,055	0,035	0,013	0,003
32	883	1-hexanol	2,771	3,501	2,678	0,129	0,194
33	890	3-metil acetato de 1-butanol	0,003	0,008	0,009	0,007	0,016
34	891	acetato de 4-pentenila	0,641	0,857	0,435	1,390	2,670
35	901	2-heptanona	nd	0,002	0,004	0,002	nd
36	904	pentanoato de etila	nd	nd	nd	0,000	nd
37	929	3-metil acetato de 2-butenol	0,003	nd	nd	0,001	nd
38	931	hexanoato de metila	0,042	0,057	0,041	0,144	0,271
39	961	Z-2-heptenal	0,003	nd	0,001	0,012	nd
40	968	1-heptanol	0,001	0,014	0,002	0,003	0,009
41	983	propionate de 4-pentenila	0,002	nd	nd	0,001	nd
42	986	NI	nd	nd	nd	0,002	nd
43	986	1-octen-3-ol	0,032	0,050	0,045	0,039	nd
45	989	ácido hexanóico	0,008	0,011	0,006	0,004	0,014
46	999	3-octanol	0,008	0,024	0,006	0,016	nd
47	1000	NI	0,010	0,011	0,009	nd	0,016
48	1001	hexanoato de etila	0,237	0,253	0,193	0,483	0,304
49	1008	acetato Z-3-hexenila	0,005	0,004	0,003	0,013	0,009
50	1008	Z -3- hexenoato de etila	0,003	nd	0,003	0,002	nd
PI	1016	E-3- hexenoato de etila	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
51	1019	acetato de hexila	nd	nd	0,004	nd	nd
53	1035	NI	nd	nd	0,001	0,002	nd
54	1050	E-2- hexenoato de etila	0,004	0,002	0,005	0,007	nd
55	1057	2-furoato de etila	0,002	nd	nd	0,001	nd
57	1076	butanoato de 4-pentenila	0,046	0,085	0,067	0,271	0,130
58	1081	1-octanol	nd	nd	nd	nd	nd
59	1099	heptanoato de etila	nd	nd	0,001	0,004	nd

Continua.....

60	1100	linalool	nd	nd	0,002	0,002	nd
61	1126	3,5,5 – trimetil -2 -ciclohexen-1-ona	nd	nd	nd	nd	nd
63	1133	3-metil-3-butenil-3-metil-3-butenolato	nd	nd	0,003	0,001	0,160
64	1088	NI	nd	nd	nd	nd	1,901
65	1138	NI	0,040	nd	0,011	0,006	0,120
67	1187	Z-butanoato de 3-hexenila	nd	nd	nd	nd	nd
68	1192	butanoato de hexila	0,029	0,132	0,005	0,006	0,169
69	1196	octanoato de etila	0,023	0,053	0,008	0,017	3,866
70	1225	decanal	0,003	nd	nd	nd	nd
71	1261	hexanoato de 4-pentenila	0,015	0,019	0,006	0,012	0,177
72	1321	NI	nd	0,009	0,001	0,001	2,323
73	1342	NI	nd	nd	0,002	0,001	nd
74	1360	2-undecenal	nd	nd	0,001	0,001	nd
75	1368	3-ciclohexene-1-propanal	nd	nd	nd	0,001	nd
76	1383	2-metil- 2-etil-3-hidroxihexil propanoato	nd	nd	nd	nd	nd
77	1383	hexanoato de hexila	nd	nd	nd	0,002	nd
78	1522	NI	0,001	0,004	0,003	0,010	2,512
79	1523	NI	nd	nd	0,001	0,009	0,003
80	1567	NI	nd	nd	nd	0,000	0,216
81	1600	NI	nd	nd	nd	0,002	0,148
82	1761	NI	nd	nd	nd	0,013	nd
83	1784	NI	nd	nd	0,043	0,001	nd
84	1800	NI	nd	nd	nd	0,001	nd
85	1875	NI	0,052	0,113	nd	0,527	0,867
86	1921	NI	nd	nd	nd	nd	0,188
87	1978	NI	nd	0,020	nd	0,012	0,596
88	2003	NI	nd	0,004	0,015	0,012	0,009
89	2026	NI	nd	nd	0,002	0,006	nd
90	2071	NI	nd	nd	nd	0,287	0,178

Continua....

91	2123	hexadecanoato de metila	nd	0,012	nd	0,002	0,177
92	2134	NI	nd	nd	nd	0,001	nd
93	>2200	NI	nd	0,004	nd	0,017	0,012

NI – não identificado

nd – não detectado pelo DIC

compostos tentativamente identificados

IR - Índice de Retenção

Área padronizada = área do composto / área do padrão interno

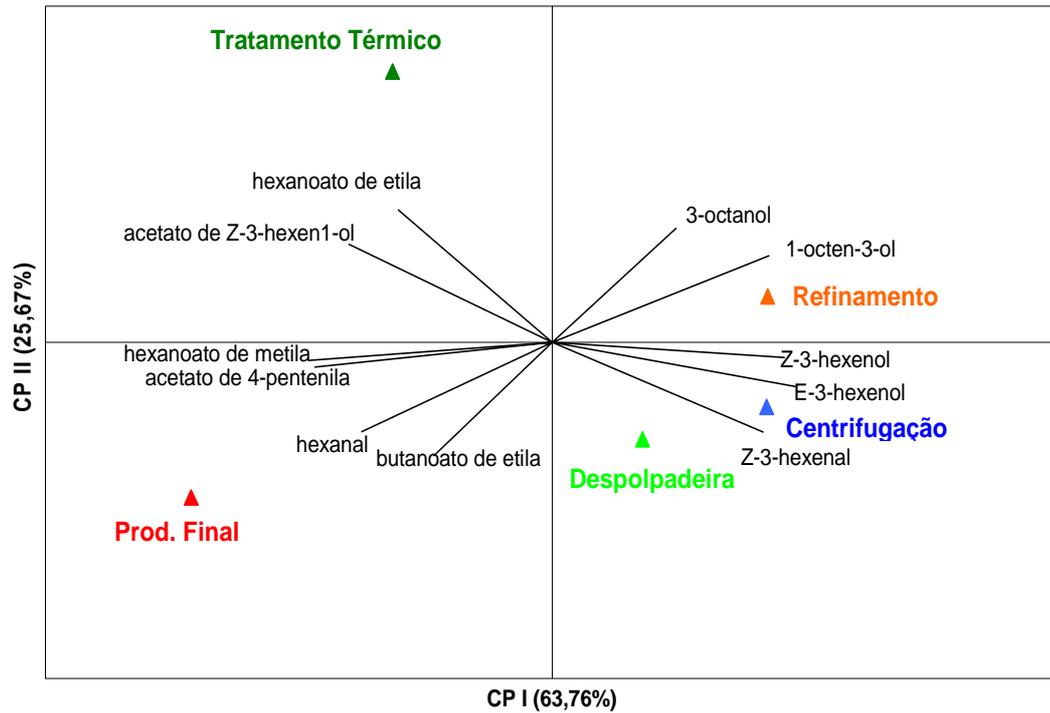
Para melhor visualizar a contribuição dos compostos identificados e escolhidos para fazer o monitoramento durante as cinco etapas do processamento foi realizada uma Análise de Componentes Principais (ACP), conforme pode ser observado na Figura 25.

Os compostos monitorados são representados por vetores e caracterizam as amostras localizadas próximas a eles, quanto maior o vetor nos eixos das componentes, maior será sua contribuição para caracterizar as diferenças existentes entre as amostras. Portanto observa-se que as duas componentes principais juntas conseguiram explicar 89,43% da variabilidade entre as amostras.

A primeira Componente Principal dividiu as cinco amostras analisadas em dois grupos distintos: um primeiro localizado a direita do gráfico, formado pelas amostras despoldadeira, refinamento e centrifugação, caracterizados por uma maior área relativa de Z-3-hexenal, Z-3-hexen-1-ol, E-3-hexen-1-ol, 1-octen-3-ol, 3-octanol. O segundo grupo localizado a esquerda do gráfico, formado pelas amostras do tratamento térmico e produto final com adição de conservante, caracterizou-se por apresentar uma redução nesses compostos, além de conter os compostos acetato de Z-3-hexenila, hexanoato de metila, acetato de 4-pentenila, hexanoato de etila e butanoato de etila em maiores quantidades.

A ACP conseguiu diferenciar a etapa de refinamento com relação à despoldadeira e centrifugação por uma maior contribuição do 1-octen-3-ol, 3-octanol naquelas amostras. Analisando ainda o gráfico fica evidenciado que o aumento da concentração dos ésteres (hexanoato de metila, butanoato de etila, acetato de 4-pentenila) e do hexanal, após a adição do conservante foi a principal causa de distanciamento entre as amostras do tratamento térmico e produto final.

Figura 25 - Análise de Componentes Principais dos compostos voláteis do suco de acerola



4.7 Análise Sensorial Descritiva

4.7.1 Elaboração da lista com a terminologia descritiva e ficha de avaliação

A Tabela 10 mostra a lista final com a terminologia descritiva desenvolvida para suco de acerola integral, incluindo os termos descritivos, definições e referências. A Figura 26 e 27 apresenta a ficha de avaliação descritiva de suco de acerola integral, com os termos e suas respectivas escalas não estruturadas de 9 cm ancoradas nos extremos com os termos de intensidade escolhidos consensualmente.

Tabela 10 - Relação de termos descritivos (descritores) do suco de acerola integral, com as respectivas definições e amostras-referências.

DESCRITOR	DEFINIÇÃO	REFERÊNCIAS
Aroma de acerola	Aroma característico de acerola	Fraca: suco de acerola integral em água 1+ 5 Forte: suco de acerola in natura 5°Brix
Aroma de acerola cozida	Aroma característico de suco acerola que sofreu tratamento térmico	Fraca: Ausência Forte: 200g acerola em 400 ml de água sob 11 minutos de cocção
Aroma ácido	Aroma característico de suco de limão	Fraca: 1 gota de essência de limão IFF em 500 ml de água Forte: 1 gota de essência de limão IFF em 300 ml de água
Aroma fermentado	Aroma característico de fruta em início de Fermentação	Fraca: Ausência Forte: 100g de fruta em 100 ml de água, fermentada a temperatura ambiente sob 24 hs
Aroma de acerola verde	Aroma que lembra fruta verde, sem no entanto identificar o tipo de fruta	Fraca: Ausência Forte: Suco de couve em água 1 + 30
Aroma artificial	Aroma que lembra suco artificial de acerola	Fraca: ausência Forte: preparado sólido em pó artificial de acerola em água 1 + 2
Sabor de acerola	Sabor característico de acerola	Fraca: suco de acerola integral em água 1+ 5 Forte: suco de acerola in natura sem água á 5°Brix
Sabor de acerola cozida	Sabor característico de acerola que sofreu tratamento térmico	Fraca: Ausência Forte: 200g acerola em 400 ml de água sob 11 minutos de cocção
Sabor de acerola verde	Sabor que lembra fruta verde, sem no entanto identificar o tipo de fruta	Fraca: Ausência Forte: Suco de couve em água 1 + 10
Sabor artificial	Sabor característico de suco artificial de acerola	Fraca: ausência Forte: preparado sólido em pó artificial de acerola em água 1 + 2

NOME _____	AMOSTRA _____	DATA ____ / ____ / ____
<p>Você está recebendo uma amostra de suco de acerola. Por favor, prove a amostra e avalie a intensidade percebida para cada atributo colocando um traço vertical na escala correspondente.</p>		
Aroma		
Acerola	_____	_____
	fraco	forte
Fermentado	_____	_____
	nenhum	forte
Ácido	_____	_____
	fraco	forte
Verde	_____	_____
	nenhum	forte
Artificial	_____	_____
	forte	forte
Cozido	_____	_____
	nenhum	forte
Comentários: _____		

Figura 26 - Modelo da ficha utilizada na análise descritiva quantitativa do aroma do suco de acerola

NOME _____	AMOSTRA _____	DATA ____ / ____ / ____
<p>Você está recebendo uma amostra de suco de acerola. Por favor, prove a amostra e avalie a intensidade percebida para cada atributo colocando um traço vertical na escala correspondente.</p>		
Sabor		
Acerola	_____	_____
	fraco	forte
Verde	_____	_____
	nenhum	forte
Artificial	_____	_____
	fraco	forte
Cozido	_____	_____
	nenhum	forte
Comentários: _____		

Figura 27 - Modelo da ficha utilizada na análise descritiva quantitativa do sabor do suco de acerola.

4.7.2 Seleção Final da Equipe de Provadores

Na seleção final dos julgadores do suco de acerola integral, um provador foi eliminado por ter apresentado poder discriminativo insuficiente ($p > 0,40$), para os 10 descritores avaliados.

A repetibilidade da maioria dos julgadores foi satisfatória ($p > 0,05$), uma vez que foi detectado apenas um problema em 4 julgadores, estando os demais com boa repetibilidade. Também houve consenso das respostas de cada julgador com relação à equipe.

Portanto, dos 10 julgadores que participaram da seleção final, 9 realizaram a análise sensorial descritiva dos suco de acerola integral, pois atenderam aos critérios estabelecidos para a seleção.

4.7.3 Avaliação sensorial das amostras

A Tabela 11 apresenta os valores de F_{amostra} , F_{provedor} e F da interação entre amostra e provedor ($F_{\text{amosxprov}}$) obtidos da análise de variância realizada com os dados da avaliação final das amostras. Valores de F_{amostra} significativos indicam que existe diferença significativa entre pelo menos duas amostras. Valores de $F_{\text{amosxprov}}$ significativos indicam que existe pelo menos um provedor avaliando as amostras de forma não consensual com o restante da equipe.

Observa-se que dos 10 atributos avaliados, 2 apresentaram valores de $F_{\text{amosxprov}}$ significativos (aroma e sabor artificial). Para investigar as causas das interações foi feito o desdobramento da interação, verificando a existência de alguns provedores que apresentaram comportamento diferente dos demais na avaliação de algumas amostras no atributo aroma e sabor artificial. Para esses atributos os valores de F_{amostra} foram recalculados utilizando-se a soma dos quadrados médios (SQM) da interação ao invés da SQM do resíduo, mas mesmo assim ainda foi observada diferença significativa entre as amostras.

Observou-se ainda uma diferença significativa entre os provedores para todos os descritores, significando que mesmo com o treinamento, os provedores usaram diferentes porções da escala para expressar a sensação provocada por uma mesma amostra, mas este fato não comprometeu a eficiência da equipe ou a validade dos resultados.

Tabela 11 - Valores de F da análise de variância dos descritores

Descritores	Valores de F			Amostra (e=amostra x prov)
	F _{amos}	F _{prov}	F _{amosxprov}	
Aroma de acerola	6,95**	13,74**	1,38 ns	-
Aroma fermentado	1,51 ns	6,80**	1,40 ns	-
Aroma ácido	1,03 ns	13,02 **	0,71 ns	-
Aroma de acerola verde	6,41 **	2,73**	1,07 ns	-
Aroma artificial	24,41 **	8,41 **	2,46**	9,22**
Aroma de acerola cozida	1,85 ns	9,07 **	1,38 ns	-
Sabor de acerola	6,37 **	29,87 **	1,50 ns	-
Sabor de acerola verde	2,94 *	5,96 **	1,09 ns	-
Sabor artificial	24,48**	10,48**	3,48**	7,04**
Sabor de acerola cozida	6,01**	9,78**	1,16 ns	-

(*) diferença significativa a $p < 0,05$;

(**) a $p < 0,01$;

(n.s.) não significativo.

Os valores médios atribuídos aos descritores de aroma e sabor do suco de acerola integral, nas diferentes etapas do processamento estão apresentados na Tabela 12.

Os descritores de aroma fermentado, aroma ácido, aroma de acerola cozida e sabor verde não apresentaram diferença significativa ao longo do processamento ($p > 0,05$).

O descritor aroma fermentado foi percebido pela equipe sensorial em todas as amostras de suco, indicando que a etapa de seleção apresentou deficiências permitindo a passagem de frutas em estado fermentativo para a linha de processamento.

Os descritores aroma de acerola e sabor de acerola apresentaram uma tendência de decréscimo ao longo do processamento, principalmente após o tratamento térmico, indicando que a ação da temperatura favoreceu uma alteração significativa desses descritores no suco final, em relação ao suco recém-extraído (despolpadeira).

Os descritores aroma e sabor artificial e sabor de acerola cozida, não característicos da fruta fresca, foram percebidos em baixa intensidade nas etapas iniciais do processo, sendo bastante intensificados após o tratamento térmico e persistindo no produto final, provocando uma alteração no perfil sensorial global das amostras das etapas finais.

Tabela 12 - Médias dos descritores sensoriais para suco de acerola integral nas diferentes etapas do processamento

Descritores	Etapas do processamento				
	Despolpadeira	Refinamento	Centrifugação	Trat. térmico	Prod. Final c/ conservante
Aacer	6,07 a	4,81 abc	5,45 ab	4,18 bc	3,85 c
Aferm	0,73 a	1,26 a	1,34 a	0,65 a	1,17 a
Aacid	2,21 a	1,93 a	2,50 a	1,84 a	2,13 a
Aaverde	3,42 a	1,94 bc	2,70 ab	1,24 c	1,80 bc
Aartif	0,56 b	1,49 b	1,03 b	4,61 a	3,67 a
Aacoz	1,34 a	2,19 a	2,06 a	2,27 a	2,72 a
Sacer	5,44 a	4,57 ab	2,06 a	3,8 4b	3,80 b
Saverde	3,89 a	3,79 a	3,04 a	2,72 a	2,62 a
Sartif	0,54 b	1,07 b	0,69 b	3,17 a	3,20 a
Sacoz	1,56 b	1,49 b	1,74 b	1,78 b	3,45 a

Médias com letras iguais numa mesma linha não diferem estatisticamente ($p < 0,05$) entre si

Aacer = Aroma de acerola; Aferm = Aroma fermentado; Aacid = Aroma ácido; Aaverde = Aroma de acerola verde; Aartif = Aroma artificial; Aacoz = Aroma de acerola cozida; Sacer = Sabor de acerola; Saverde = Sabor de acerola verde; Sartif = Sabor artificial; Sacoz = Sabor de acerola cozida

O perfil sensorial das cinco amostras estudadas pode ser melhor visualizado na Figura 28. Nessa figura, o valor médio atribuído pelos provadores a cada descritor é marcado no eixo correspondente, sendo que o centro do gráfico representa o ponto zero da escala utilizada.

As amostras do início do processamento do suco de acerola integral (despolpadeira, refinamento e centrifugação) apresentaram perfis sensoriais semelhantes entre si, com descritores característicos da fruta fresca mais acentuados como aroma e sabor de acerola e sabor e aroma de acerola verde, os quais foram diminuindo ao longo do processo.

Nas amostras do final do processamento (tratamento térmico e produto final), os descritores de sabor e aroma de cozido e artificial foram intensificados, assim como houve um decréscimo das características de sabor e aroma de acerola, devido à ação do calor e à presença de conservantes que modificaram o perfil sensorial inicial do suco.

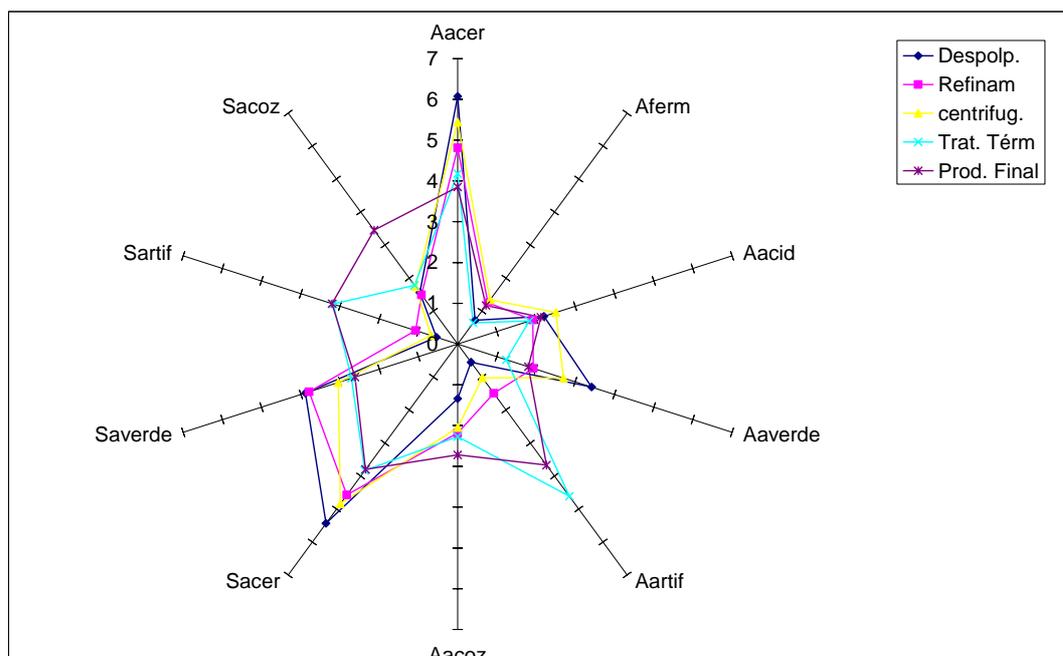


Figura 28 - Representação gráfica do perfil sensorial do suco de acerola em diversas etapas do processamento

Quando os resultados foram submetidos à Análise de Componentes Principais (ACP), as características sensoriais de cada amostra foram evidenciadas, apresentando grande concordância com os resultados obtidos na ANOVA. No gráfico da ACP (Figura 29), os descritores sensoriais são representados por vetores e caracterizam as amostras localizadas próximas a eles, quanto maior a decomposição do vetor nos eixos dos componentes, maior será sua contribuição para caracterizar as diferenças existentes entre as amostras.

Nessa Figura observa-se que as duas primeiras componentes principais juntas conseguiram explicar 70,7% da variabilidade entre as amostras. A primeira componente dividiu as cinco amostras em dois grupos distintos: um primeiro grupo situado à direita no gráfico, representado pelas amostras centrifugação, refinamento e despulpadeira, caracterizados principalmente pelo aroma e sabor de acerola, aroma e sabor de acerola verde. Um segundo grupo localizado à esquerda, composto pelas amostras tratamento térmico e produto final, caracterizados por aroma e sabor artificial bastante intensos. A segunda componente separou a amostra do produto final da amostra do tratamento térmico em função da maior intensidade dos descritores aroma e sabor de cozido.

Apesar das amostras do início do processo (despulpadeira, refinamento e centrifugação) apresentarem perfil sensorial semelhante, a ACP revelou um certo distanciamento da amostra despulpadeira com relação às amostras de refinamento e

centrifugação. Isto se devem principalmente pela maior intensidade de aroma e sabor característicos de acerola na amostra da etapa inicial.

A despolpa consiste em desintegrar as frutas e retirar as partículas mais grosseiras como casca, sementes e demais partes fibrosas. As etapas seguintes, de refinamento e centrifugação, as quais acontecem em série ao longo do processamento, visam obter um suco homogêneo e livre de partículas grosseiras, com teor desejável de polpa em suspensão. Entretanto, o problema básico do refinamento está em remover o material suspenso mais grosseiro e, ao mesmo tempo, reter uma quantidade suficiente de componentes necessários para obtenção da cor, sabor e aroma característico da fruta (MAIA *et al.*, 1998). Este fato pode então explicar este distanciamento entre as amostras nas etapas iniciais do processamento.

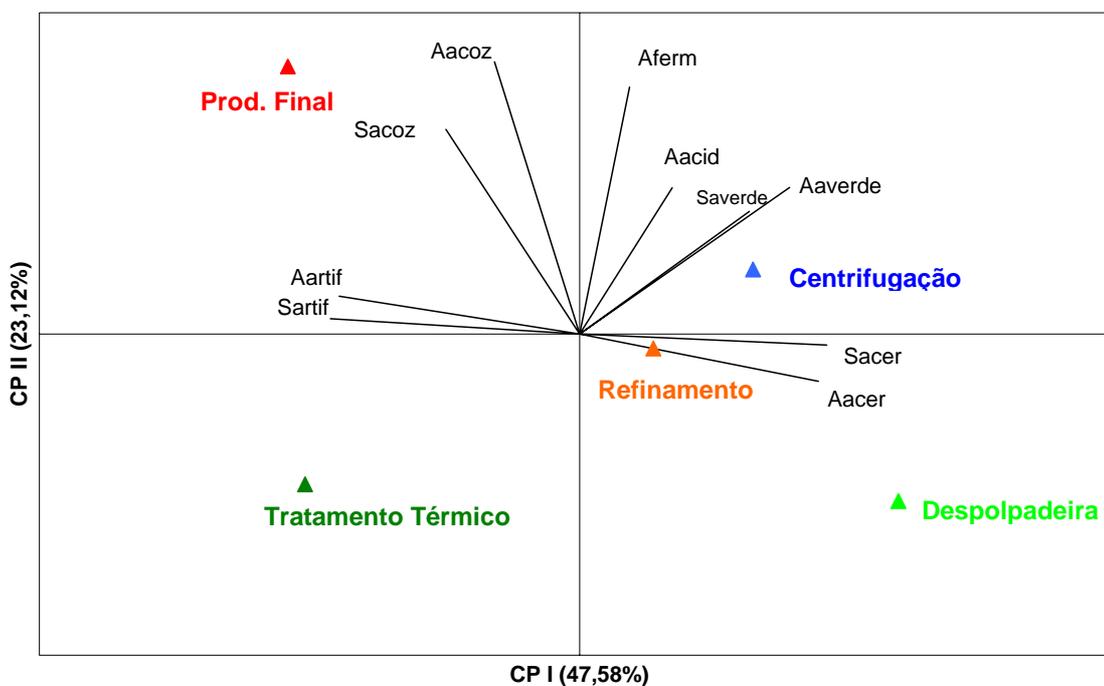


Figura 29 - Análise dos Componentes Principais dos descritores sensoriais de aroma e sabor do suco de acerola em diversas etapas do processamento

4.8 ANÁLISE DE CORRELAÇÃO

Para avaliar o grau de associação entre a variação dos compostos voláteis monitorados ao longo do processamento e o perfil sensorial das amostras coletadas em cada etapa do processo foi calculada uma matriz de correlação a partir dos dados cromatográficos (área padronizada) e a intensidade dos descritores sensoriais. Os resultados são apresentados na Tabela 13.

Apenas o E-3-hexen-1-ol entre os compostos descritos como “acerola” na análise olfatométrica, correlacionou-se significativamente ($p=0,09$) com sabor de acerola. Este fato indica que este descritor talvez esteja correlacionado com outros compostos que não foram monitorados.

O aroma de acerola correlacionou-se negativamente com acetato de 4-pentenila (descrito como doce, cítrico) a $p=0,07$ e o hexanoato de metila (descrito como perfume, essência e frutal) a $p=0,06$.

Verificou-se que os compostos hexanoato de etila (descrito como frutal) e hexanoato de metila (descrito como perfume, essência e frutal) apresentaram-se positivamente correlacionados com o aroma artificial e sabor artificial respectivamente, enquanto que o acetato de Z-3-hexenila (descrito como óleo, azeite) apresentou-se diretamente proporcional à intensidade de ambos descritores artificiais (aroma e sabor).

Por sua vez, os compostos E-3-hexen-1-ol (descrito como frutal, doce e acerola), Z-3-hexenal (doce, chá doce) indicaram elevada correlação negativa com o aroma e sabor artificial, indicando que possivelmente a diminuição de notas frutais associadas à fruta fresca podem ter acentuado a percepção de outras notas mais doces (típicas de essências), ao ponto de senti-las como nos produtos aromatizados artificialmente.

O sabor cozido apresentou-se positivamente correlacionado com o hexanal (descrito como folha, capim, verde e acerola), hexanoato de metila (descrito como perfume, essência e frutal), acetato de 4-pentenila (descrito como doce, cítrico), enquanto o 1-octen-3-ol (descrito como cheiro ruim, copa epóxi, remédio) apresentou-se negativamente correlacionado com o mesmo. Dentre essas correlações, apenas a do hexanal parece não ter um significado físico real, pois o aumento de um composto com aroma verde não poderia contribuir para o aumento de uma nota de qualidade doce, como é o sabor cozido.

O butanoato de etila (descrito como doce, acerola, frutal, folha), 3-octanol (descrito como fruta madura) não apresentaram nenhuma correlação com os descritores sensoriais.

Tabela 13 - Matriz de correlação entre os descritores sensoriais e os compostos voláteis monitorados e respectivas significâncias estatísticas (valores entre parênteses).

	Hexanal	butanoato de etila	E-3-hexen-1-ol	Z-3-hexenal	Z-3-hexen-1-ol	acetato de 4-pentenila	Hexanoato de metila	hexanoato de etila	1-octen-3-ol	3-octanol	acetato de Z-3-hexenila
Aace	-0,6191 (0,2655)	0,0879 (0,8882)	0,7849 (0,1158)	0,7721 (0,1260)	0,5783 (0,3070)	-0,8738 (0,0768)	-0,8513 (0,0673)	-0,6470 (0,2380)	0,4785 (0,4149)	0,0163 (0,9793)	-0,7121 (0,1772)
Aacoz	0,6666 (0,2192)	-0,1598 (0,7974)	-0,5899 (0,2951)	-0,5019 (0,3889)	-0,4289 (0,4712)	0,7666 (0,1305)	0,7862 (0,1148)	0,36322 (0,5479)	-0,4513 (0,4455)	-0,1270 (0,8387)	0,4456 (0,4520)
Aacid	-0,0348 (0,9557)	0,1188 (0,8491)	0,4640 (0,4312)	0,7350 (0,1571)	0,1552 (0,8032)	-0,3380 (0,5780)	-0,2937 (0,6315)	-0,7605 (0,1355)	-0,0381 (0,9515)	-0,6363 (0,2484)	-0,6519 (0,2332)
Aferm	0,2791 (0,6494)	-0,2257 (0,7151)	0,4457 (0,4519)	0,5839 (0,3013)	0,4541 (0,4423)	-0,0128 (0,9837)	-0,0281 (0,9642)	-0,65746 (0,2279)	0,0399 (0,9492)	-0,0947 (0,8796)	-0,6330 (0,2517)
Aaverde	-0,2702 (0,6602)	0,4114 (0,4914)	0,6535 (0,2317)	0,7575 (0,1380)	0,4026 (0,5016)	-0,5732 (0,3124)	-0,5962 (0,2887)	-0,76767 (0,1296)	0,1155 (0,8533)	-0,3139 (0,6070)	-0,7225 (0,1680)
Aartif	0,3614 (0,5091)	-0,0961 (0,8778)	-0,9243 (0,0247)	-0,9419 (0,0167)	-0,7761 (0,1228)	0,7380 (0,1545)	0,7825 (0,1177)	0,89037 (0,0428)	-0,4197 (0,4818)	-0,0372 (0,9526)	0,9392 (0,0178)
Sacer	-0,5313 (0,3569)	0,1692 (0,7856)	0,8137 (0,0938)	0,7999 (0,1042)	0,6320 (0,2526)	-0,7884 (0,1131)	-0,8213 (0,0882)	0,71299 (0,1764)	0,4270 (0,4734)	0,0280 (0,9644)	-0,7675 (0,1298)
Sacoz	0,96113 (0,0091)	0,5380 (0,3497)	-0,6779 (0,2085)	-0,4289 (0,4711)	-0,6829 (0,2039)	0,9236 (0,0251)	0,9276 (0,0231)	0,1196 (0,8481)	-0,9381 (0,0183)	-0,6918 (0,1956)	0,3689 (0,5412)
Saverde	-0,45549 (0,4408)	0,1224 (0,8446)	0,7788 (0,1207)	0,6075 (0,2772)	0,8052 (0,1002)	-0,6563 (0,2290)	-0,7464 (0,1473)	-0,53818 (0,3495)	0,5000 (0,3910)	0,4670 (0,4277)	-0,6641 (0,2216)
Sartif	0,57009 (0,3156)	0,0779 (0,9010)	-0,9604 (0,0094)	-0,9288 (0,0226)	-0,8250 (0,0855)	0,8585 (0,0625)	0,8916 (0,0421)	0,80622 (0,0994)	-0,5896 (0,2954)	-0,1749 (0,7784)	0,9058 (0,0342)

CONCLUSÃO

1. A metodologia de isolamento dos compostos voláteis da acerola em polímero Porapak Q, utilizando a técnica do headspace dinâmico por sucção, obteve como condições ótimas de captura dos voláteis 150g de polpa de acerola em um período de 105 minutos de captura, sendo o solvente acetona mais apropriado para a eluição dos compostos. O emprego dessas condições possibilitou a obtenção de isolado com aroma característico da fruta.
2. No cromatogramas dos isolados do suco de acerola integral foram detectados 86 compostos voláteis, dos quais 55 compostos foram identificados e 6 compostos tentativamente identificados. Os compostos majoritários foram 1-hexanol (29,24%), 3-metil-3-buten-1-ol, (13,51%), E- 3-hexen-1-ol (5,9%), acetato de 4-pentenila (6,07%), butanoato de etila (7,61%), Z-3-hexen-1-ol (3,85%), hexanoato de etila (2,30%), 3-metil-1-butanol (1,98%), 3-pentanona (1,91%), hexanal (1,24%).
3. A análise olfatométrica permitiu a detecção de 79 compostos odoríferos, dos quais 26 compostos foram considerados de maior importância odorífera para a formação do aroma característico da acerola. Os compostos voláteis da acerola considerados importantes contribuintes para o aroma característico da acerola foram classificados em três grupos: “compostos contribuintes com aroma característico de acerola” (grupo 1) como hexanal e um composto não detectado pelo DIC; “compostos contribuintes com qualidade odorífera agradável” (Grupo 2) como Z-3-hexen-1-ol, acetato de 4-pentenila, hexanoato de etila e hexanoato de hexila e “compostos contribuintes com qualidade odorífera desagradável” (grupo 3) como 2,4 dimetilfurano, 2-heptanona, 1-octen-3-ol, 6-metil-5-hepten-2-ona e butanoato de 3-hexenila.
4. Dentre os 26 compostos de importância odorífera classificados em três grupos, de acordo com sua contribuição ao aroma da acerola, foram escolhidos 11 compostos para fazer o monitoramento. Os compostos que se mantiveram estáveis ao longo do processamento nas etapas iniciais do processo foram o hexanal, acetato de 4-pentenila, hexanoato de etila, hexanoato de metila e acetato de Z-3-hexenila. Enquanto isso os compostos que se mantiveram estáveis nas etapas iniciais desde a despulpadeira até a centrifugação, mas foram drasticamente reduzido após o tratamento térmico foram o E-3-hexen-1-ol, Z-3-hexen-1-ol, e o Z-3-hexenal.

5. Através da análise sensorial pode-se observar que as amostras do início do processamento do suco de acerola integral (despolpadeira, refinamento e centrifugação) apresentaram perfis sensoriais semelhantes entre si, caracterizados por aroma e sabor de acerola, aroma e sabor de acerola verde os quais foram diminuindo ao longo do processamento.
6. As amostras do final do processamento (tratamento térmico e produto final com adição de conservante) modificaram o perfil sensorial inicial do suco de acerola integral. Os descritores aroma e sabor artificial e sabor de acerola cozida, não característicos da fruta fresca, foram percebidos em baixa intensidade nas etapas iniciais do processo, sendo bastante intensificados após o tratamento térmico e persistindo no produto final, provocando uma alteração no perfil sensorial global das amostras das etapas finais.
7. Foi observada uma correlação positiva significativa entre o E-3-hexen-1-ol o sabor de acerola. O aroma de acerola correlacionou-se negativamente com acetato de 4-pentenila e hexanoato de metila. Os compostos hexanoato de etila e hexanoato de metila apresentaram-se positivamente correlacionados com o aroma artificial e sabor artificial respectivamente, enquanto que o acetato de Z-3-hexenila apresentou-se diretamente proporcional à intensidade de ambos descritores artificiais (aroma e sabor). O sabor cozido apresentou-se positivamente correlacionado com hexanoato de metila e acetato de 4-pentenila, e negativamente com o 1-octen-3-ol. Os compostos butanoato de etila e 3-octanol não apresentaram nenhuma correlação significativa com os descritores sensoriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Análise sensorial de alimentos e bebidas** – NBR 12806. Rio de Janeiro: ABNT, 1993. 8p.

ACREE, T. E.; HEINRICH, Flavornet-Gas chromatography-olfatometry (GCO) of natural products. Disponível em: www.nysaes.cornell.edu/flavornet/chem.html
Acesso em 20 de dezembro de 2006.

ACREE, T. E.; BARNARD, J.; CUNNINGHAM, D. G.; A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. **Food Chemistry**, v.14, p. 273-286, 1984.

ALMEIDA, J. I. L.; LOPES, J.G.V.; OLIVEIRA, F.M.M.; Produtos de acerola. Fortaleza – Ce: **Edições Demócrito Rocha**, Instituto Centro de Ensino Tecnológico, p. 40, 2002.

ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E.C.; Embalagens para sucos de frutas. In: **Colet ITAL**, Campinas-SP, v.23, n. 2, p. 105-122, julh/dez 1993.

ALVES, R. E. Características das frutas para exportação. In: GORGAETI NETTO, A. et al. Acerola para exportação: Procedimentos de colheita e pós-colheita. Brasília-DF: EMBRAPA-SPI, **Série Publicações técnicas FRUPEX**, nº 21, p.09-12, 1996.

ALIMENTOS PROCESSADOS. Modas y tendencias europeias. [S.I.:s.n.],v.19,n.7, Julho/Agosto 2000.

AMAYA-FARFAN, J.; DOMENE, S. M. A.; PADOVANI, R. M. DRI. Síntese comentada das novas propostas sobre recomendações nutricionais para antioxidantes. **Rev. Nutrição**, Campinas, v. 14, n. 1, p. 71-78, 2001.

AQUINO NETO, F. R. de.; NUNES, D. da S e S. CromATOGRAFIA: Princípios básicos e técnicas afins. Rio de Janeiro, editora Interciência, 2003.

ARAÚJO, P.S.R.; Acerola. Campinas –SP: Fundação Cargill, p.81, 1994.

ARTHUR, C.L.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Anal. Chem**, v.62, n.19, p.2145-2148, 1990.

ASTN (Associação das Indústrias Processadoras de Frutos Tropicais); **APEX** (Programa Setorial Integrado de Promoção de Exportações de Sucos Tropicais). Brasília 2001. Disponível em: <http://webm5.uol.com.br/cgi-bin/webmail.exe/messages>. Acesso em 15/12/2005.

BASTOS, D. H. M.; **Compostos voláteis de méis de eucalipto e laranja**. Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos para obtenção do título de doutor em Ciências de Alimentos. Departamento de Ciências de Alimentos, Campinas. São Paulo, p. 148, 1996.

BASTOS, D. H. M.; DA SILVA, M. A. A. P. FRANCO, M. R. B. Otimização da etapa de isolamento dos compostos voláteis de mel para análise por cromatografia gasosa. **Alimento e nutrição**, v. 9, p. 77-78, 1998.

BAXTER, I. A.; EASTON, K.; SCHNEEBELI, K.; WHITFIELD, F. B. High pressure processing of Australian navel orange juices: Sensory analysis and volatile flavor profiling. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, p. 372-387, 2005.

BERLINET, C.; BRAT, P.; PLESSIS, C.; DUCRUET, V. Influence of pasteurisation and pulp amount on partition coefficients of aroma compounds in orange juice. **Flavor Science: Recent Advances and Trends**, 2006.

BLEINROTH, E.W.; MENEZES, J. B.; ALVES, R. E. Colheita e beneficiamento. Ministério. In: GORGATTI NETTO, A et al. Acerola para exportação: Procedimentos de colheita e pós-colheita. Brasília – DF: EMBRAPA-SPI, **Série publicações técnicas FRUPEX**, n21, p. 13-21, 1996.

BOELENS, M. H.; Trends in aroma research and gas chromatography-olfactometry. **Perfumer & Flavorist**, v.20, n.1, p. 1-5, 1995.

BOULANGER, R., CROUZET, J. Identification of the aroma components of acerola (*Malpighia glabra* L.): free and bound flavour compounds; **Food Chemistry**, v.74,p.209-216, 2001.

BRAITHWAITE, A.; SMITH, F. J.; Chromatographic methods.; **Chapman and Hall**, NY, p. 414., 1985.

BRANDT, M. A.; SKINNER, E. Z.; COLEMAN, J. A. Texture profile method. **Journal Food Science**, v. 28, n. 4, p. 404, 1963.

BRASIL, Ministério da Agricultura e do Abastecimento. **Padrões de Identidade e Qualidade para polpas e sucos de frutas**: Portaria no 12 de setembro de 1999. Brasília, 1999.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa. nº 12, de 04 de setembro de 2003. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade Gerais para Sucos Tropical e dá outras providências. Publicado em **diário oficial da união**, Brasília-DF, de 09/09/2003, seção 1. disponível em < www.agricultura.gov.br/legislação> Acesso em 20/01/2007.

CAIRNCROSS, S. E.; SJOSTROM, L. B. Flavor profiles - a new approach to flavor problems. **Food Technology**, v. 4, p. 308, 1950.

CARRINGTON, C. M.S.; KING, R. A.G.; Fruit development and ripening in Barbados cherry, *Malpighia emarginata* D. C. Departamento of Biological and Chemical Sciences, University of the West Indies: *Scientia Horticulturae*, vol. 92, Issue 1, p. 1-7, January 2002.

CARVALHO, R. A .et al. Análise econômica da produção de acerola no município de Tomé-Açu, Pará. Belém: **Embrapa Amazônica Oriental**, n. 49, Outubro 2000.

CAUL, J. F. The profile method of flavor analysis. **Adv. Food Res.** v. 7, n. 1, 1957.

CIANCI, F. C.; SILVA, L. F. M.; CABRAL, L. M. C. et al. Clarification and concentration of cashew apple juice by membrane processes. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 25, n. 3, p.579-583, jul./sep. 2005. ISSN 0101-2061.

CIENTUERGOS, F.;VAITSMAN, D. Análise Instrumental, Rio de Janeiro, editora Interciência, 2000).

CLIFF, M.; HEYMANN, H. Time-intensity evaluation of oral burn. **Journal of sensory studies**, v. 8, n. 3, p. 201-211, 1993.

COELHO, Y. S. et al. PROACEROLA: Programa de Desenvolvimento da Cultura da Acerola no Estado da Bahia. In: XLIX REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE INTERAMERICANA DE HORTALICULTURA TROPICAL, 2003, Fortaleza. Resumos... Fortaleza, p.303, 2003.

COUCEIRO, E. M.; Acerola – *Malpighia glabra* L. – Fabulosa fonte de vitamina C natural. In: **X REUNIÃO NORDESTINA DE BOTÂNICA**, 1986, Rio Grande do Norte-UFRN, setembro 1986.

DA MATTA, V. M.; CABRAL, L. M.C; SILVA, L.F. M.; SUCO DE ACEROLA MICROFILTRADO: AVALIAÇÃO DA VIDA-DE-PRATELEIRA; **Ciências Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.24, n.2, p. 293-297, abr.-jun. 2004.

DAMÁSIO, M. H.; COSTELL, E. Analisis Sensorial Descriptivo: Generación de Descriptores y Selección de Catadores. **Rev. Agroquím. Technol. Alimentos**, v. 31, n. 2, p. 165-178, 1991.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<http://www.embrapa.gov.br>>. Acesso em: 04 jul. 2006.

EMPRESAS de sucos crescem. **Revista Brasil Alimentos**, n 34, maio. 2006.
Disponível em:< <http://www.brasilalimentos.com.br/BA/PDF/34/BA34%20-%20Movimento.pdf>>.
Acesso em: 11 jul. 2006.

ETIÉVANT, P. X.; CALLEMENT, G.; LANGLOIS, D.; ISSANCHOU, S.; COQUIBUS, N. Odor evaluation in gas chromatography-olfactometry by finger-span method. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. N. 47, v. 4, p. 1673-1680, 1999.

ETTRE, L. S.; The Kováts retention index system. *Analytical Chemistry*, v. 36, n.8, p. 31A-41A, 1964.

FAO/OMS. Comissão do Codex Alimentarius. Codex Stan 164-1989. Estabelece padrões gerais para sucos de fruta preservados exclusiva,ente por meios físicos, não cobertos por padrões específicos. **Codex Alimentarius**, v.6, p.1-3, 1989.

FRANCO, M. R. B.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B.; Trapping of soursop (*Annona muricata*) juice volatiles on porapak Q by suction; **Journal of the Science of Food And Agriculture**, v. 34, n. 4, p. 293-299, 1983.

FRANCO, M. R. B.; Aromas de frutas tropicais: acerola, cupuaçu, bacuri, jenipapo, umbu-cajá, arará-boi, camu-camu, umbu e murici; **Aroma e sabor de alimentos: Temas atuais**. São Paulo, Editora Varela, p. 87-89, 2003.

FRANCO, M. R. B.; JANZANTTI, N. S.; Avanços na Metodologia Instrumental da pesquisa do sabor; **Aroma e sabor de alimentos: Temas atuais**. São Paulo, Editora Varela, p. 17-27, 2003.

FULLER, G. H.; STELTENKAMP, R.; TISSERAND, G. A. The gas gas chromatography with human sensor: performer model. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* v. 116, p11-724, 1964.

GONZAGA NETO, L.; SOARES, J. M.; **Acerola para exportação: Aspectos técnicos da produção**. Coleção FRUPEX. Brasília: EMBRAPA –SPI, 43p. 1994.

GONZAGA NETO *et al.* Clima e solo. In: Gonzaga Neto *et al.* A cultura da acerola. Brasília-DF: EMBRAPA-SPI, **coleção plantar**, n.22, 1995.

GROB, K.; Injection Techniques in capillary GC. **Analytical Chemistry**, vol. 66, 1994.

GUADAGNI, D. G.; OKANO, S.; BUTTERY, R. G.; BURR, H. K. Correlation of sensory and gas-liquid chromatographic measurements of apple volatiles. **Food Technology**, v. 18, n.2, p.166-169, 1964.

GUTH, H.; GROSCH, W.; In: Teranishi R, Wick El, Homstein I, Editors. **Flavor Chemistry**. New York: Kluwer Academic/Plenum, p. 387-395, 1999.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Censo Agropecuário 1996. Disponível em:
http://www.ibge.gov.br/ibge/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/35/d35_t10.shtm. Acesso em: 10 de Dezembro de 2006.

IBRAF (Instituto Brasileiro de Frutas). Fruticultura: Síntese. Estatísticas. Disponível em:
<http://www.ibraf.org.br/x-es/f-esta.html>, acesso em 20/02/2006.

JALES, K. A.; **Efeito do processamento sobre os constituintes voláteis do suco de maracujá**, Trabalho de conclusão de curso de Mestrado em Tecnologia de Alimentos. Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

JENNINGS, W.G.; SHIBAMOTO, T. **Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography**. NY: Academic Press, 472p, 1980.

JOULAIN, D. Modern analysis methodologies: use and abuse. **Perfumer & Flavorist**, v.19, n. 2, p. 5-17, 1994.

KOLB, B. Headspace sampling with capillary column.; **Journal of Chromatography A**, 842, p.163 – 205, 1999.

KOVÁTS, E. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone. **Helvetica Chimica Acta**, v. 41, n.7, p.1915-1932, 1958.

LOPES, R.; BRUCKNER HORST, C.; LOPES, M. T. G.; Polinização e vingamento de frutos em aceroleira (*Malpighia puniceifolia* L.). **Revista Brasileira de Fruticultura**. Jaboticabal-SP, v.22, n.3, p. 314-317, dezembro 2000.

MACIEL, M. I., MELO, E., DE LIMA, V., DA SILVA, M., & DA SILVA, I; Processing and storage of acerola (*Malpighia sp*) fruit and its products. **Journal of Food Science and Technology**, v.36, p.142-146, 1999.

MAIA, G. A.; de OLIVEIRA, G. S. F.; GUIMARÃES, A. C. L. Curso de especialização por tutoria à distância. Abeas (Associação brasileira de educação agrícola superior. Brasília-DF, 1998.

MARINO NETTO, L.; **Acerola a cereja tropical**. São Paulo – SP: Nobel, 94p, 1986.

MATSUURA, F. CÉSAR. A.U.; CARDOSO, R. L.; FOLEGATTI, M.I. S.; OLIVEIRA, J. R. P.; DE OLIVEIRA, O. J. A. B.; DOS SANTOS, D. B. Avaliações Físico-Químicas Em Frutos De Diferentes Genótipos de Acerola (*Malpighia Punicifolia* L.), **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 23, n. 3, p. 602-606, Jaboticabal – SP, dezembro, 2001.

McDANIEL, M. R.; MIRANDA-LOPEZ, R.; WATSON, B. T.; MICHEALS, N. J.; LIBBEY, L. M. In Charalambous, G. (Eds). **Flavors and off flavors**, Elsevier, NY, p. 23-36, 1990.

McLAFFERTY, F. W.; TUREČEK, F. Interpretation of mass spectra. 4.ed. Sausalito: Univ. Science Books, 371p, 1993.

MacFIE, H. J.; BRATCHELL, N.; GREENHOFF, K.; VALLIS, L. V. Designs to balance the effect of order of presentation and first-order carry-over effects in hall tests. **Journal of Sensory Studies**, v. 4, p. 129-148, 1989.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B.T. **Sensory Evaluation Techniques**. Boca Raton: CRC Press Inc., v. 2, 1987. 159p.

MORGANO, M. A.; QUEIROZ, S. C. N.; FERREIRA, M. M. C. Determinação dos teores de minerais em sucos de frutas por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.19, n.3, p.344-348, set./dez, 1999. ISSN 0101-2061.

NARAIN, N; ALMEIDA, J. N; GALVÃO, M, S, MADRUGA, M. S; BRITO, E.S; **Compostos voláteis dos frutos maracujá (*passiflora edulis forma flavicarpa*) e de cajá (*Spondias mombin* L) obtidos pela técnica de headspace dinâmico**. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.24, n.2, p. 212-216, abril/junho, 2004.

NICKERSON, G. B.; LIKENS, S. T. Gas chromatographic evidence for occurrence of hop oil components in beer. **Journal of Chromatographic Science**, v. 21, 1p, 1966.

NIST – National Institute of Standards and Technology, Base de dados de referência padrão do Nist, n. 69, junho 2005. Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
Acesso em: 10/01/2007.

NOGUEIRA, R. J.M.C. et al.; Efeito do estágio de maturação dos frutos nas características físico-químicas de acerola. **Pesq. Agropec. Bras.** Brasília-DF, v. 37, n. 4, p. 463-470, abril 2002.

NUTRINEWS. **Mercado de sucos prontos cresce 270% em cinco anos**. Disponível em http://www.nutrinews.com.br/nutrinet1.0/news_view_novo.asp?id=711.

PAIVA, J.R. et al.; Variabilidade genética em caracteres morfológicos d epopulações de plantas jovens de acerola. **Revista Brasileira de Fruticultura**. Jaboticabal-SP, v.23, n.2, p. 350-352, Agosto 2001.

PÊREDE, K.; VIGYAXÓL, V.; KISS-KUTZ, N. Flavor losses in apple juice-manufacture. *Die Nahrung*, v. 25, n.6, p. 53-582, 1981.

PETERSEN, M. A.; IVANOVA, D.; MØLLER, P.; BREDIE, W. L. P. Validity of ranking criteria in gas chromatography- olfactometry methods. In: LE QUERE, J. L. ÉTIÉVANT, P.X. Ed. *Flavour*

research at the Dawn of the Twenty-first century: Proceedings of the 10th Weurman Flavour Research Symposium. Dijon: Intercept Tec & Doc, p. 494-499, 2003.

PINHEIRO, A. M., FERNANDES, A. G., FAI, A. E. C. et al. Chemical, physicochemical and microbiological evaluation of single strength fruit juices: pineapple, cashew apple and passion. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 26, n. 1, p. 98-103, jan./mar. 2006. ISSN 0101-2061.

PINO, J. A.; MARBOT, R. Volatile flavor constituents of acerola (*Malpighia enarginata D.C*) fruit. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 49, p. 5880-5882, 2001.

POLLIEN, P.; FAY, L. B.; BAUMGARTNER, M.; CHAINTREAU, A. First attempt of odorant quantitation using gas chromatography-olfactometry. **Analytical Chemistry**, v. 71, n.23, p. 5391-5397, 1999.

POLL, L.; NIELSEN, G. S.; VERMING, C.; PETERSEN, M. A. Aroma changes from raw to processed products in fruits and vegetable. **Flavor Science: Recent Advances and Trends**, 2006.

POLL, L.; FLINK J. M. Aroma analysis of apple juice: influence of salt addition on headspace volatile composition as measured by gas chromatography and corresponding sensory evaluations. **Food Chemistry**, v. 13, n. 3, p. 193-207, 1974.

QUINTEROS, E. T. T.; Processamento e estabilidade de néctares de acerola – cenoura. Campinas: UEC, 95 p. 1995.

RITZINGER, R.; RITZINGER, C.H. S. P.; Acerola – Aspectos Gerais da Cultura; EMBRAPA – **Mandioca e Fruticultura**, n. 9, Outubro, Cruz das Almas – BA, 2004.

SANDI, D.; CHAVES, J. B. P., SOUZA, A. C. G. SILVA, M. T. C.; PARREIRAS, J. F. M. . Correlações entre características físico-químicas e sensoriais em suco de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* var. *flavicarpa*) durante o armazenamento. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 3, p. 355-361, set./dez. 2003.

SAS (Statistical Analysis System) for Windows, Versão 8, USA: Microsoft Corporation, 1999.1 CD-ROM.

SGARBIERI, V. C. Nutrição e Tecnologia de Alimentos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de alimentos**, 2093/40: 115-139, Jul./Dez.1986.

SHIPPA, C.; GEORGE, G.; FELLOUS, R.; **Constituantes volatils de I'acerola. Parfums Cosmétiques Arômes**, 113, p. 81-84, 1993.

SIGA – SIATEMA DE INFORMAÇÃO GERENCIAL AGRÍCOLA. Origem dos Produtos Comercilizados na CEASA/ce EM 2000 e 2001. Disponível em: www.ce.gov.br/páginas/siga1.html. Acesso em 12 de Dezembro de 2006.

STONE, H.; SIDEL, J. L.; OLIVER, S.; WOOLSEY, A.; SINGLETON, R. C. Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis. **Food Technology**, v.28, n.11, p.24-34, 1974.

SOARES, L. C.; OLIVEIRA, G. S. F.; MAIA, G. A. et al. Obtenção de bebida a partir de suco de caju (*Anacardium occidentale*, L.) e extrato de guaraná (*Paullinia cupana sorbilis* Mart. Ducke). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 23, n. 2, p. 387-390, ago. 2001a.

SOARES, E.C. *et al.*, Desidratação da polpa de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) pelo processo "foam-mat". **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, Campinas-SP, vol. 21, n.2, p. 164-170, Maio-Agosto 2001b.

STONE, H.; SIDEL, J. L. **Sensory Evaluation Practices**. San Diego, CA: Academic Press, 1993. 308p.

STONE, H.; SIDEL, J. L. **Sensory Evaluation Practices**. Florida: Academic Press, Inc. 1985. 311p.

SZCZESNIAK, A. S.; BRANDT, M. A.; FRIEDMAN, H. H. Development of standard rating scales for mechanical parameters of texture and correlation between the objective and the sensory methods of texture evaluation. **Journal Food Science**, v. 28, n. 4, p. 397, 1963.

TERANISHIR, R.; FLATH, R. A.; SUGISAWA, H. **Flavor research** – recent advances. New York: Marcel Dekker, cap 2, p. 15-51, 1986.

TERANISHI, R.; ISSENBERG, P.; HORNSTEIN, I.; WICK, E. L. **Flavor research** - principles and techniques. New York: Marcel Dekker, cap. 2, p. 37-77, 1971.

THOMAZINI, M.; FRANCO, M. R. B.; Metodologia para análise dos constituintes voláteis do sabor. **Boletim SBCTA**, v.34, n.1, p.52-59, Jan/Jun, 2000 (Artigo Técnico: Revisão).

ULLRICH, F.; GROSCH, W. Identification of the most intense volatile flavor compounds formed during autoxydation of linoleic acid. *Zeitschrift fur Lebensmittel Untersuchung und Forschung*. v. 184, p.277-282, 1987.

VAN RUTH, S.M.; O'CONNOR, C. H. Influence of assessors qualities and analytical conditions on gás chromatography-olfactometry analysis. **European Food Research and Technology**, v. 213, p.77-82, 2001.

VENDRAMINI, A. L.; TRUGO, L. C. Chemical composition of acerola fruit (*Malpighia puniceifolia* L.) at three stages of maturity. **Food Chemistry**. v.71, p.195-198, 2000.

WILLIAMS, A. A.; LANGRON, S. P. The use of free-choice for the evaluation of commercial ports. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 35, p. 558-568, 1984.