

**ÉRIKA ENDO**

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE FILMES AROMATIZADOS PARA  
MELHORIA DA QUALIDADE SENSORIAL DE NÉCTAR DE LARANJA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2010

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

E56d  
2010

Endo, Érika, 1979-

Desenvolvimento e aplicação de filmes aromatizados para  
melhoria da qualidade sensorial de néctar de laranja / Érika  
Endo. – Viçosa, MG, 2010.

xvii, 138f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Valéria Paula Rodrigues Minim.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Suco de laranja - Avaliação sensorial. 2. Suco de  
laranja - Embalagens. 3. Alimentos - Aroma. 4. Filmes  
plásticos. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

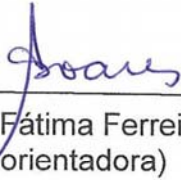
CDD 22. ed. 664.80431

ÉRIKA ENDO


**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE FILMES  
AROMATIZADOS PARA MELHORIA DA QUALIDADE  
SENSORIAL DE NÉCTAR DE LARANJA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 27 de setembro de 2010.



Prof<sup>a</sup> Nilda de Fátima Ferreira Soares  
(Coorientadora)



Prof. Luis Antonio Minim  
(Coorientador)



Prof<sup>a</sup> Suzana Maria Della Lucia



Prof. João de Deus Souza Carneiro



Prof<sup>a</sup> Valéria Paula Rodrigues Minim  
(Orientadora)

*A Deus, Senhor da minha vida  
Aos meus pais, Rosa e Jorge, exemplos de vida  
À minha família, meu porto seguro  
Ao Evander, pelo amor e carinho*

*DEDICO*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela presença constante em minha vida... por me guiar e fortalecer nos momentos de dúvida, medo e dificuldade. Por desatar todos os nós que apareceram durante o percurso. Por me cobrir de bênçãos, saúde e amor. Pelos momentos maravilhosos e pelos anjos que colocastes no meu caminho. Muito obrigada!!!

Aos meus pais, Rosa e Jorge, por estarem presentes em todas as etapas da minha vida, torcendo, apoiando, aconselhando e mostrando a importância e o valor da educação. Muito obrigada pela compreensão, esforços, apoio incondicional e amor!

À minha família, pela torcida, ajuda, carinho, atenção, e por serem meu refúgio, meu porto seguro.

Ao Evander, pelo amor, carinho, companhia, paciência e compreensão. Por estar ao meu lado nos momentos difíceis, me acalmando e escutando as minhas reclamações e dúvidas. Muito obrigada querido!

Aos companheiros e amigos queridos de “batalha”: Neuma, Fernanda Rocha, Aline Fonseca, Solange, João Tomáz, Miriam, Érica Granato, Aurélia, Aline Arruda, Fernanda Ciolfi, Ana Clarissa, Francelini, Paula Santiago, Paula Espitia, Washington & família, Silvane & família, Michele Bertoldi & família e tantos outros amigos, pela amizade, companheirismo, apoio moral, pelo ombro amigo e pela mão sempre estendida para ajudar.

À Ana Ermelinda, pela amizade, palavras de incentivo e orações.

À dona Verônica & família pelo carinho, preocupação e torcida.

À Alessandra & família, Tie, Emilly e Mônica, pela amizade, torcida e por se fazerem presentes mesmo à distância.

À professora Valéria Paula Rodrigues Minim, muito obrigada pela orientação, voto de confiança, compreensão, apoio, ajuda, paciência e atenção nestes 4 anos de caminhada.

À professora Nilda de Fátima Ferreira Soares pela coorientação, carinho, ensinamentos, apoio, paciência e atenção.

Ao professor Luis Antonio Minim pela coorientação, ensinamentos, esclarecimentos e atenção.

Ao professor José Benício Paes Chaves, pelos esclarecimentos e ajuda na análise estatística dos resultados.

Ao professor Paulo César Stringheta, pelos comentários e críticas que ajudaram a enriquecer este trabalho.

Ao professor Afonso Mota Ramos, pela paciência, colaboração e esclarecimentos.

Aos professores, pelos ensinamentos, amizade, por instigarem o pensamento crítico e estimularem a busca pelo saber.

À Soraia Vilela Borges, pela amizade, apoio, carinho e incentivo.

Às amigas e colegas do Laboratório de Análise Sensorial, Márcia (Júlia e Miguel), Ritinha, Naiara, Maria Patrícia, Simone e Ana Cristina pela amizade, palavras de carinho, ajuda, compreensão, apoio e torcida. Muito obrigada meninas!

Ao Éber, Roberta, Antônio Maradini, Renatinho e aos amigos do Laboratório de embalagens (sem citar nomes para não ser injusta e por faltar espaço, rrsrs), pela recepção e por todo o apoio, amizade, ajuda e carinho que recebi durante todo o tempo que estive com vocês.

Aos julgadores dos filmes aromatizados e do néctar de laranja (Ana Alice, Caio, Elaine, Germanna, Gerson, Hiasmyne, Isadora Rebouças, Juninho, Laura, Marcela Cravo, Márcia, Naiara, Paula Espitia, Raquel e Rêmili) e a todos que participaram dos treinamentos (Christiane, Diego, Isadora Moreira, João Tomáz, Johnson, Juan Camilo, Juan Delgado, Lizzy, Ludmilla, Miriane, Mônica e Solange), muito obrigada pela colaboração, empenho, assiduidade, comprometimento e carinho! A participação de todos vocês foi fundamental para a realização deste trabalho!

À Isadora Rebouças e José Carlos Baffa Júnior (Juninho) pela paciência e colaboração nas análises cromatográficas.

À Geany Peruch Camilloto pela paciência e ajuda na extrusão dos filmes plásticos.

Aos estagiários, Aline, Amanda, Andréa, Jocielle, Liliane, Luiz Paulo, Paula e Renata pela colaboração, presteza, alegria e ajuda na montagem do experimento e nas análises realizadas.

Aos funcionários do DTA, Geralda, Vaninha, Juarez, Letícia, Carla, “Seu Manoel”, “Seu Zé” e aos técnicos “Pi”, Fernando e Divino pelo apoio, carinho, alegria, paciência e colaboração durante todos esses anos de convivência.

Aos membros da banca, professora Suzana Maria Della Lucia e professor João de Deus Souza Carneiro, pelas sugestões e críticas que ajudaram a enriquecer este trabalho.

À UFV pela recepção, acolhida e por me proporcionar a oportunidade de crescimento profissional e pessoal.

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado e pelo suporte financeiro.

Ao CNPq, FINEP e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

Ao PPGCTA pela oportunidade, apoio e voto de confiança.

À Braskem, Döhler, Goody e Embaquim pela colaboração e doação da resina de PEBD, aromas, amostras de suco concentrado e embalagens utilizadas no experimento.

A todos que participaram e colaboraram direta ou indiretamente na realização deste trabalho. Muito obrigada!!!

*"O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis."*

*(Maria Júlia Paes de Silva)*

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>ix</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>xi</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>xiv</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xvi</b>
<b>INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>1</b>
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	3
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
1- SUCO DE LARANJA.....	5
2- AROMA DO SUCO DE LARANJA.....	9
3- ANÁLISE INSTRUMENTAL E ANÁLISE SENSORIAL EMPREGADOS NA AVALIAÇÃO DOS AROMAS .....	17
4- EMBALAGENS UTILIZADAS NO ACONDICIONAMENTO DE SUCOS .....	25
5- EMBALAGENS ATIVAS PARA ALIMENTOS .....	27
6- EMBALAGENS ATIVAS AROMATIZADAS .....	28
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	33
<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>45</b>
<b>DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FILMES PLÁSTICOS INCORPORADOS     COM AROMA DE LARANJA.....</b>	<b>45</b>
RESUMO .....	45
ABSTRACT .....	46
1- INTRODUÇÃO.....	47
2- MATERIAL E MÉTODOS .....	48
2.1- Desenvolvimento dos filmes aromatizados.....	48
2.2- Análises físicas e mecânicas dos filmes desenvolvidos .....	49
2.3- Avaliação da estabilidade do aroma .....	50
2.3.1- Preparo das amostras.....	50
2.3.2- Análise cromatográfica .....	51
2.4- Análise descritiva quantitativa dos filmes desenvolvidos.....	51
2.5- Análise de correlação entre as medidas instrumental e sensorial.....	55
3- RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55
3.1- Propriedades físicas e mecânicas dos filmes desenvolvidos .....	55
3.2- Estabilidade do aroma .....	60
3.3- Perfil descritivo do aroma dos filmes desenvolvidos .....	67
3.4- Correlação entre as medidas instrumental e sensorial.....	70
4- CONCLUSÃO .....	73
5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73



<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>79</b>
NÉCTAR DE LARANJA ACONDICIONADO COM FILMES AROMATIZADOS.....	79
RESUMO .....	79
ABSTRACT .....	80
1- INTRODUÇÃO.....	81
2- MATERIAL E MÉTODOS .....	82
2.1- Produção dos filmes aromatizados.....	82
2.2- Processamento do néctar de laranja .....	83
2.3- Avaliação da qualidade microbiológica dos néctares .....	85
2.4- Análises físico-químicas dos néctares.....	86
2.4.1- Cor .....	86
2.4.2- pH .....	86
2.4.3- Acidez total titulável (%).....	86
2.4.4- Sólidos solúveis totais (°Brix).....	87
2.4.5- Relação entre sólidos solúveis totais e acidez total titulável ( <i>Ratio</i> ).....	87
2.5- Avaliação dos voláteis dos néctares.....	87
2.5.1- Preparação das amostras por SPME .....	87
2.5.2- Análise em GC/MS .....	88
2.6- Avaliação dos voláteis dos néctares acondicionados em <i>vials</i> .....	89
2.7- Caracterização sensorial dos néctares .....	89
2.7.1- Perfil sensorial .....	89
2.7.2- Aceitabilidade dos néctares .....	94
3- RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	95
3.1- Qualidade microbiológica dos néctares.....	95
3.2- Características físico-químicas dos néctares .....	96
3.3- Voláteis dos néctares de laranja.....	100
3.4- Voláteis dos néctares de laranja acondicionados em <i>vials</i> .....	109
3.5- Caracterização sensorial dos néctares.....	111
3.5.1- Perfil sensorial .....	111
3.5.2- Aceitabilidade dos néctares .....	123
4- CONCLUSÃO .....	125
5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	125
CONCLUSÕES GERAIS .....	133
ANEXO 1- Questionário para recrutamento de julgadores .....	134
ANEXO 2-Níveis de probabilidade (valor p) de $F_{amostra}$ dos julgadores para os atributos sensoriais dos filmes plásticos de PEBD incorporados com aromas.....	137
ANEXO 3-Níveis de probabilidade (valor p) de $F_{repetição}$ dos julgadores para os atributos sensoriais dos filmes plásticos de PEBD incorporados com aromas .....	137
ANEXO 4- Níveis de probabilidade (valor p) de $F_{amostra}$ dos julgadores para os atributos sensoriais dos néctares de laranja .....	138
ANEXO 5- Níveis de probabilidade (valor p) de $F_{repetição}$ dos julgadores para os atributos sensoriais dos néctares de laranja .....	138

## LISTA DE SÍMBOLOS

ACP	Análise de componentes principais
ADQ	Análise descritiva quantitativa
Filme PEBD	Filme de polietileno de baixa densidade
Filme PEBD15IN	Filme de polietileno de baixa densidade incorporado com 15% do aroma “idêntico ao natural”
Filme PEBD20IN	Filme de polietileno de baixa densidade incorporado com 20% do aroma “idêntico ao natural”
Filme PEBD15F	Filme de polietileno de baixa densidade incorporado com 15% do aroma “orange fruit”
Filme PEBD20F	Filme de polietileno de baixa densidade incorporado com 20% do aroma “orange fruit”
GC/MS	Cromatógrafo gasoso - espectrômetro de massas
G.L.	Grau de liberdade
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPa	Mega Pascal
p(F)	Probabilidade do teste F
Q.M.	Quadrado médio
SPME	Microextração em fase sólida
UFC/mL	Unidade formadora de colônia por mililitro

## LISTA DE TABELAS

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1-	Composição obrigatória do suco integral de laranja	5
Tabela 2-	Concentrações (em ppm) dos principais componentes químicos do aroma do suco de laranja	16
Tabela 3-	Revestimentos comercialmente disponíveis e aplicações sugeridas	21

### CAPÍTULO 1- DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FILMES PLÁSTICOS INCORPORADOS COM AROMA DE LARANJA

Tabela 1-	Termos descritivos, definições e padrões de referência para os filmes de PEBD incorporados com aroma de laranja	53
Tabela 2-	Resumo da análise de variância dos parâmetros físico e mecânicos dos filmes de PEBD desenvolvidos	56
Tabela 3-	Comparação entre médias da tensão de ruptura (em MPa) dos filmes de PEBD aromatizados e do filme PEBD, pelo teste de Dunnett ao nível de 5% de probabilidade	56
Tabela 4-	Comparação entre médias percentuais do alongamento na ruptura dos filmes de PEBD aromatizados e do filme PEBD, pelo teste de Dunnett ao nível de 5% de probabilidade	57
Tabela 5-	Massa dos compostos avaliados antes e após a extrusão	60
Tabela 6-	Concentração média e desvio padrão do citral ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) durante a estocagem dos filmes aromatizados	61
Tabela 7-	Concentração média e desvio padrão do limoneno ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) durante a estocagem dos filmes aromatizados	62
Tabela 8-	Concentração média e desvio padrão do linalol ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) durante a estocagem dos filmes aromatizados	62
Tabela 9-	Concentração média e desvio padrão do octanal ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) durante a estocagem dos filmes aromatizados	63
Tabela 10-	Resumo da análise de variância das características sensoriais dos filmes aromatizados	68
Tabela 11-	Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre as médias dos atributos sensoriais e os compostos voláteis avaliados por GC/MS	71

## **CAPÍTULO 2- NÉCTAR DE LARANJA ACONDICIONADO COM FILMES AROMATIZADOS**

Tabela 1-	Atributos, definições e padrões de referência para os néctares de laranja acondicionados com filmes plásticos aromatizados	92
Tabela 2-	Resumo da análise de variância das áreas dos componentes voláteis avaliados nos néctares de laranja acondicionados com os filmes de PEBD	101
Tabela 3-	Resumo da análise de variância das características sensoriais dos néctares de laranja acondicionados com os filmes de PEBD	112
Tabela 4-	Resumo da análise de variância da aceitação do néctar de laranja acondicionado com filmes de PEBD	123

## LISTA DE FIGURAS

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1-	Representação esquemática de processamento industrial de extração de suco de laranja	7
Figura 2-	Estruturas químicas do acetaldeído (a), citral (cis (b) e trans (c)), linalol (d), butirato de etila (e), octanal (f) e $\alpha$ -pineno (g)	10
Figura 3-	Estrutura química do $d$ -limoneno	11

### CAPÍTULO 1- DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FILMES PLÁSTICOS INCORPORADOS COM AROMA DE LARANJA

Figura 1-	Modelo da ficha descritiva utilizada na avaliação dos filmes desenvolvidos	53
Figura 2-	Forma de apresentação dos filmes desenvolvidos	54
Figura 3-	Micrografias dos filmes PEBD (corte transversal (a) e vista lateral (b)); PEBD20IN (corte transversal (c) e vista lateral (d)) e PEBD20F (corte transversal (e) e vista lateral (f))	59
Figura 4-	Cromatogramas do filme PEBD20IN no tempo 0 (a) e aos 40 dias de armazenamento (b); Legenda: T.R.= tempo de retenção; 1- octanal (12,02 min), 2- limoneno (13,64 min), 3- linalol (19,15 min), 4- citral (cis- 30,27 min), 5- citral (trans- 32,39 min)	65
Figura 5-	Cromatogramas do filme PEBD20F no tempo 0 (a) e aos 40 dias de armazenamento (b); Legenda: T.R.= tempo de retenção; 1- octanal (12,02 min), 2- limoneno (13,64 min), 3- linalol (19,15 min), 4- citral (cis- 30,27 min), 5- citral (trans- 32,39 min)	66
Figura 6-	Variação da concentração dos compostos avaliados durante a estocagem dos filmes aromatizados	67
Figura 7-	Escores médios relativos ao aroma característico de laranja durante o armazenamento dos filmes aromatizados	69
Figura 8-	Escores médios relativos ao aroma de casca de laranja durante o armazenamento dos filmes aromatizados	70

## CAPÍTULO 2- NÉCTAR DE LARANJA ACONDICIONADO COM FILMES AROMATIZADOS

Figura 1-	Fluxograma de produção do néctar de laranja acondicionado com os filmes aromatizados	84
Figura 2-	Néctar de laranja acondicionado em embalagem <i>bag</i>	85
Figura 3-	Modelo da ficha utilizada na análise descritiva dos néctares de laranja acondicionados com os filmes desenvolvidos	91
Figura 4-	Modelo da ficha empregada no teste de aceitação	95
Figura 5-	Variação da área do citral cis (a) e citral trans (b) durante a estocagem dos néctares de laranja acondicionados com filmes de PEBD	102
Figura 6-	Variação da área do limoneno durante a estocagem dos néctares de laranja acondicionados com filmes de PEBD	103
Figura 7-	Variação da área do linalol durante a estocagem dos néctares de laranja acondicionados com filmes de PEBD	104
Figura 8-	Cromatogramas do néctar PEBD no tempo 0 (a) e aos 30 dias de armazenamento (b); Legenda: T.R.= tempo de retenção; 1- limoneno (13,64 min), 2- linalol (19,15 min)	105
Figura 9-	Cromatogramas do néctar PEBD20IN no tempo 0 (a) e aos 30 dias de armazenamento (b); Legenda: T.R.= tempo de retenção; 1- limoneno (13,64 min), 2- linalol (19,15 min), 3- citral (cis- 30,27 min), 4- citral (trans- 32,39 min)	106
Figura 10-	Cromatogramas do néctar PEBD20F no tempo 0 (a) e aos 30 dias de armazenamento (b); Legenda: T.R.= tempo de retenção; 1- limoneno (13,64 min), 2- linalol (19,15 min), 3- citral (cis- 30,27 min), 4- citral (trans- 32,39 min)	107
Figura 11-	Variação das áreas do citral cis (a) e do citral trans (b) durante o armazenamento do néctar de laranja acondicionado com embalagem de PEBD e com filme PEBD20IN	110
Figura 12-	Variação da área do linalol durante o armazenamento do néctar de laranja acondicionado com embalagem de PEBD e com filme PEBD20IN	110

Figura 13-	Variação da área do limoneno durante o armazenamento do néctar de laranja acondicionado com embalagem de PEBD e com filme PEBD20IN	111
Figura 14-	Escores médios relativos ao aroma de cozido do néctar de laranja durante o armazenamento	114
Figura 15-	Escores médios relativos ao aroma de casca do néctar de laranja durante o armazenamento	115
Figura 16-	Escores médios relativos ao sabor característico de suco natural das amostras de néctar de laranja durante o armazenamento	116
Figura 17-	Escores médios relativos ao sabor de cozido do néctar de laranja durante o armazenamento	117
Figura 18-	Escores médios relativos ao sabor de casca do néctar de laranja durante o armazenamento	118
Figura 19-	Análise de Componentes Principais dos atributos sensoriais para as amostras de néctares de laranja, relativos aos tempos 0 (a), 10 (b), 20 (c) e 30 dias (d) de estocagem	122
Figura 20-	Médias hedônicas relativas ao néctar de laranja acondicionado com filmes de PEBD durante o armazenamento	124

## RESUMO

ENDO, Érika, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2010. **Desenvolvimento e aplicação de filmes aromatizados para melhoria da qualidade sensorial de néctar de laranja.** Orientadora: Valéria Paula Rodrigues Minim. Coorientadores: Nilda de Fátima Ferreira Soares e Luis Antonio Minim.

O suco de laranja processado constitui um dos principais produtos exportados pelo Brasil, sendo a forma *in natura* apreciada mundialmente, devido ao aroma e sabor agradáveis e, também, pela reconhecida qualidade nutricional. No entanto, o consumidor apresenta certa resistência ao suco de laranja industrializado, fato relacionado às alterações sensoriais decorrentes do processamento. Devido à importância econômica do produto, do mercado consumidor cada vez mais exigente e dos problemas encontrados para sua industrialização, diversos estudos vêm sendo realizados com o intuito de prolongar sua vida de prateleira sem comprometer a qualidade sensorial. Dentro deste contexto, o uso de embalagens aromatizadas apresenta-se como alternativa potencial para melhorar o aroma do suco de laranja processado, visto que libera o aroma gradualmente para o produto, além de não ser degradado durante o processamento. Diante desta possibilidade, o presente estudo teve como objetivo desenvolver e avaliar filmes plásticos para aromatizar o néctar de laranja. Em uma 1ª etapa, desenvolveram-se filmes plásticos de polietileno de baixa densidade (PEBD) incorporados com 0% (controle), 15% e 20% dos aromas de laranja “idêntico ao natural” e “orange fruit”, os quais foram avaliados quanto à espessura, alongamento, tensão na ruptura, módulo de elasticidade, estrutura (microscopia eletrônica de varredura), estabilidade do aroma e quanto à caracterização sensorial (por meio da análise descritiva quantitativa). Após o desenvolvimento e avaliação dos filmes, procedeu-se à avaliação do néctar de laranja acondicionado com os filmes desenvolvidos. Nesta etapa, o néctar produzido foi avaliado quanto à qualidade microbiológica (coliformes e fungos filamentosos e leveduras), características físico-químicas (cor, pH, acidez total titulável, sólidos solúveis totais e *ratio*), análise de voláteis e caracterização sensorial (perfil sensorial e



aceitação do produto). Os resultados indicaram poucas alterações estruturais e que a extrusão dos filmes aromatizados foi bem sucedida. Na avaliação da estabilidade do aroma e caracterização sensorial, verificou-se que os filmes perderam o aroma para o ambiente, indicando que necessitam de cuidados especiais durante a estocagem até o momento do uso. Os resultados obtidos para os néctares acondicionados com os filmes desenvolvidos demonstraram que houve estabilidade microbiológica, pouca alteração nas características físico-químicas, perda de voláteis e alterações consideráveis nas características sensoriais, uma vez que as amostras com filmes aromatizados apresentaram os maiores escores para os atributos sabor característico de suco natural, aroma e sabor de casca, além de apresentarem médias hedônicas superiores a 6,0 (ficando entre os termos “gostei ligeiramente” e “gostei moderadamente”) no final da estocagem. Desta forma, verifica-se que os filmes plásticos desenvolvidos têm potencial para aromatizar o néctar de laranja e melhorar sua qualidade sensorial, sem causar grandes alterações em suas características físico-químicas.

## ABSTRACT

ENDO, Érika, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, September, 2010. **Development and application of flavored films to improve sensory quality of orange nectar.** Adviser: Valéria Paula Rodrigues Minim. Co-Advisers: Nilda de Fátima Ferreira Soares and Luis Antonio Minim.

Processed orange juice is one of the main products exported by Brazil and the fresh juice is appreciated worldwide because of the aroma, flavor and nutritional quality. However, the consumer has a certain resistance to orange juice industrialized, related to the sensory changes resulting from the processing. Due to the economic importance of the product, the consumer market and problems encountered for industrialization, several studies have been conducted in order to prolong their shelf life without compromising sensory quality. In this context, the use of flavored packaging is the potential alternative to improve the flavor of orange juice processed, as it gradually releases the aroma to the product, besides not being degraded during processing. Given this possibility, this study aimed to develop and evaluate plastic films to flavor orange juice processed. In a 1<sup>st</sup> step, plastic films of low density polyethylene (LDPE) were developed and added with 0% (control), 15% and 20% of the aromas of orange "identical to natural" and "orange fruit", which were evaluated the thickness, elongation, tensile strength, modulus of elasticity, structure (scanning electron microscopy), stability of the aroma and sensory characterization (through the quantitative descriptive analysis). After the development and evaluation of films, we performed the evaluation of orange nectar stored with the films developed. In this step, the nectar produced was evaluated for microbiological quality (coliforms and yeast and mold), physical-chemical characteristics (pH, titratable total acidity, soluble solids, ratio, and color), volatiles analysis and sensory characterization (sensory profile and acceptability of the product). The results indicated little structural change and that the extrusion of the flavored films was successful. In study of the stability of the aroma and sensory characterization, it was found that the films have lost the aroma to the environment, indicating that it is required special care during

storage until the time of use. The results for the nectars stored with the developed film showed that there was microbiological stability, little change in physicochemical properties, loss of volatiles and considerable changes in the sensory characteristics, since the samples with flavored films showed the highest scores for flavor characteristic of juice, aroma and taste of peel, and showed hedonic averages higher than 6.0 (between "liked slightly" and "liked moderately") at the end of storage. Thus, it appears that the plastic films developed have the potential to flavor orange nectar and improve its sensory quality, without causing major changes in their physicochemical characteristics.

## INTRODUÇÃO GERAL

Com uma fruticultura diversificada e uma produção superior a 35 milhões de toneladas de frutas, o Brasil desponta como o terceiro pólo mundial de fruticultura, sendo, inclusive, o maior produtor e exportador mundial de laranja. Este cítrico, além de ter um grande volume comercializado na forma *in natura*, possui cerca de 70% da produção destinada à obtenção de suco concentrado, um dos principais produtos exportados pelo país e que corresponde a 80% do suco de laranja concentrado produzido no mundo (BRASIL, 2010; ABECITRUS, 2007; OLIVEIRA et al., 2006; NEVES & VAL, 2003).

A despeito do seu sucesso no exterior, no mercado interno observa-se que a demanda do suco de laranja industrializado ainda é pequena, demonstrando que necessita de uma cadeia produtiva articulada. Este fato fica mais evidente quando se compara o consumo *per capita* anual nos Estados Unidos (aproximadamente 40 L por ano) ao consumo no Brasil, cujo valor estimado é de somente 20 L anuais, dos quais apenas um litro corresponde ao suco pasteurizado, indício de que o maior consumo refere-se à bebida *in natura* (NEVES & VAL, 2003).

O consumo do suco de laranja *in natura* está relacionado principalmente à sua qualidade nutricional e sensorial. Entretanto, durante a industrialização, as formas tradicionais de produção alteram sensivelmente o aroma e o sabor da bebida, conferindo-lhe termos descritos como “cozido” e “artificial” (PEREZ-CACHO & ROUSEFF, 2008; JORDÁN, GOODNER & LAENCINA, 2003; BURGARD, 1995). Tais alterações sensoriais caminham contra a atual e crescente demanda dos consumidores por alimentos saudáveis e com característica de frescor própria da matéria-prima.

De uma maneira geral, observa-se que o consumo de alimentos e bebidas está intimamente relacionado à estimulação dos receptores químicos humanos associados ao aroma e ao sabor. O aroma de um produto resulta da combinação complexa de centenas de compostos voláteis presentes em diferentes concentrações. O sabor, por sua vez, é composto pelas sensações advindas do aroma, dos gostos básicos (ácido, amargo, doce, salgado e

umami) e das sensações táteis bucais (FRANCO & JANZANTTI, 2004; BERGER, 1995). No caso do suco de laranja, o sabor resulta do balanço entre os componentes responsáveis pelo aroma e de outras propriedades, tais como pH, teor de açúcares, entre outros (SELLI, CABAROGLU & CANBAS, 2004).

Devido à importância econômica do suco de laranja e às dificuldades encontradas para manter sua qualidade após o processamento, diversos estudos foram realizados com o intuito de minimizar as perdas nutricionais e sensoriais do suco de laranja, gerando novas tecnologias de produção, tais como a pasteurização a frio, pervaporação, ultra alta pressão, osmose reversa, entre outros (JESUS et al., 2007; PALLET et al., 2005; CAMPOS, 2004).

Uma alternativa promissora para aromatizar o suco de laranja processado constitui-se no uso de embalagens ativas incorporadas com aroma, cuja ação baseia-se na liberação gradual dos compostos ativos para o produto (BRODY, 2005; AHVENAINEN, 2003; BRODY, STRUPINSKY & KLINE, 2001). Uma das principais vantagens desta tecnologia baseia-se no fato de os aromas não serem incorporados diretamente ao alimento, fato que evita sua degradação durante o processamento e o uso excessivo, além de minimizar o risco de contaminação microbológica no momento da incorporação ao produto.

Desta forma, diante da importância econômica deste agronegócio para o Brasil, do mercado promissor que o suco de laranja representa no país, dos desejos do consumidor por alimentos saudáveis e dos novos conhecimentos e possibilidades relacionados ao uso das embalagens ativas, a realização de pesquisas focalizando esses aspectos pode oferecer, tanto à indústria nacional de sucos cítricos como às empresas produtoras de aromas naturais de laranja, conhecimentos que contribuirão para a melhoria da qualidade sensorial do suco reconstituído no Brasil.

Seguindo esta tendência, a presente pesquisa teve como proposta o estudo de uma alternativa para recompor o aroma do suco de laranja processado (neste caso, do néctar), fazendo uso da tecnologia de embalagens ativas e empregando os conhecimentos pertinentes à área da análise sensorial e ao desenvolvimento de embalagens.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABECITRUS – Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos. **Historia da laranja**. Disponível em: <[http://www.abecitrus.com.br/historia\\_br.html](http://www.abecitrus.com.br/historia_br.html)> Acesso em: 28 mar. 2007.

AHVENAINEN, R. Active and intelligent packaging- an introduction. In: AHVENAINEN, R. **Novel food packaging techniques**. 1st ed., Cambridge: CRC Press, p. 5-21, 2003.

BERGER, R. G. **Aroma Biotechnology**. New York: Springer, 1995. 240p.

BRASIL – MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Agronegócio Brasileiro: uma oportunidade de investimentos**. Disponível em:<[http://www.agricultura.gov.br/portal/page?\\_pageid=33,968707&\\_dad=portal&\\_schema=PORTAL](http://www.agricultura.gov.br/portal/page?_pageid=33,968707&_dad=portal&_schema=PORTAL)>.Acesso em: 03 mar. 2010.

BRODY, A. L. RFID and Active Packaging Among Topics in New Orleans. **Food Tech**. v. 59, n. 6, p. 108-111, June/2005.

BRODY, A. L.; STRUPINSKY, E. R.; KLINE, L. R. Aroma emissions from plastics. In: BRODY, A. L.; STRUPINSKY, E. R.; KLINE, L. R. **Active packaging for food applications**. USA: CRC Press LLC, 2001. 220p.

BURGARD, D. R. Chemical and sensory correlations for orange juice. In: ROUSSEF, R. L.; LEAHY, M. M. **Fruit flavors: biogenesis, characterization and authentication**. USA: American Chemical Society, p. 21-32, 1995.

CAMPOS, F. P. **Estudo do processamento de suco de laranja através da tecnologia de homogeneização a ultra alta pressão**. 2004, 94f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). FEA, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FRANCO, M. R. B.; JANZANTTI, N. S. Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor. In: FRANCO, M. R. B. **Aroma e sabor de alimentos: Temas atuais**. São Paulo: Livraria Varela, p. 17-27, 2004.

JESUS, D. F.; LEITE, M. F.; SILVA, L. F. M.; MODESTA, R. D.; MATTA, V. M.; CABRAL, L. M. C. Orange (*Citrus sinensis*) juice concentration by reverse osmosis. **J. Food Eng.** v. 81, p.287-291, 2007.

JORDÁN, M. J.; GOODNER, K. L.; LAENCINA, J. Deaeration and pasteurization effects on the orange juice aromatic fraction. **LWT - Food Sci. Tech.** v. 36, p. 391-396, 2003.

NEVES, M. F.; VAL, A. M. Marcas em canais de distribuição: o caso da indústria de suco de laranja. *Administração e Economia*. **Laranja**, v. 24, n.2, p. 289-310, 2003.

OLIVEIRA, J. C.; SETTI-PERDIGÃO, P.; SIQUEIRA, K. A. G.; SANTOS, A. C.; MIGUEL, M. A. L. Características microbiológicas do suco de laranja *in natura*. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** Campinas, v. 19, n.2, p. 241-245, abr./jun. 2006.

PALLET, D.; CABRAL, L.; MATTA, V.; PEZOA-GARCÍA, N. H.; MENEZES, H. C.; ABREU, F. A. P.; DORNIER, M.; REYNES, M. Aplicação da tecnologia de membranas no processamento de sucos de frutas brasileiras. **Cadernos de Ciência e Tecnologia**. v. 22, n.2, p. 427-437, 2005.

PEREZ-CACHO, P. R.; ROUSEFF, R. Processing and storage effects on orange juice aroma – A review. **J. Agric. Food Chem.** v. 56, n.21, p. 9785-9796, 2008.

SELLI, S.; CABAROGLU, T.; CANBAS, A. Volatile flavour components of orange juice obtained from the cv. Kozan of Turkey. **J. Food Comp. Anal.** v. 17, p. 789-796, 2004.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1- SUCO DE LARANJA

Com mais de 1 milhão de hectares de plantas cítricas em seu território, o Brasil tornou-se, na década de 80, o maior produtor mundial de laranja. A maior parte desta produção destina-se à indústria do suco, onde se destaca o estado de São Paulo, responsável por 70% da produção da laranja e 98% do suco produzido no país (ABECITRUS, 2007).

O suco de laranja, de acordo com a legislação brasileira, é uma bebida não fermentada e não diluída, obtida da parte comestível da laranja (*Citrus sinensis*), por meio de processo tecnológico adequado, devendo possuir como características cor amarela, sabor e aroma próprios e seguir os Padrões de Identidade e Qualidade geral para sucos de frutas (BRASIL, 2000). A composição deve obedecer aos níveis estabelecidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento – MAPA (Tabela 1).

**Tabela 1-** Composição obrigatória do suco integral de laranja

	Mín.	Máx.
Sólidos solúveis em °Brix, a 20°C	10,5	-
Relação de sólidos solúveis em Brix/acidez em g/100 g de ácido cítrico anidro	7,0	-
Açúcares totais, naturais da laranja (g/100 g)	-	13,0
Ácido ascórbico (mg/100g)	25,0	-
Óleo essencial % (VN)	-	0,035

Fonte: BRASIL (2000)

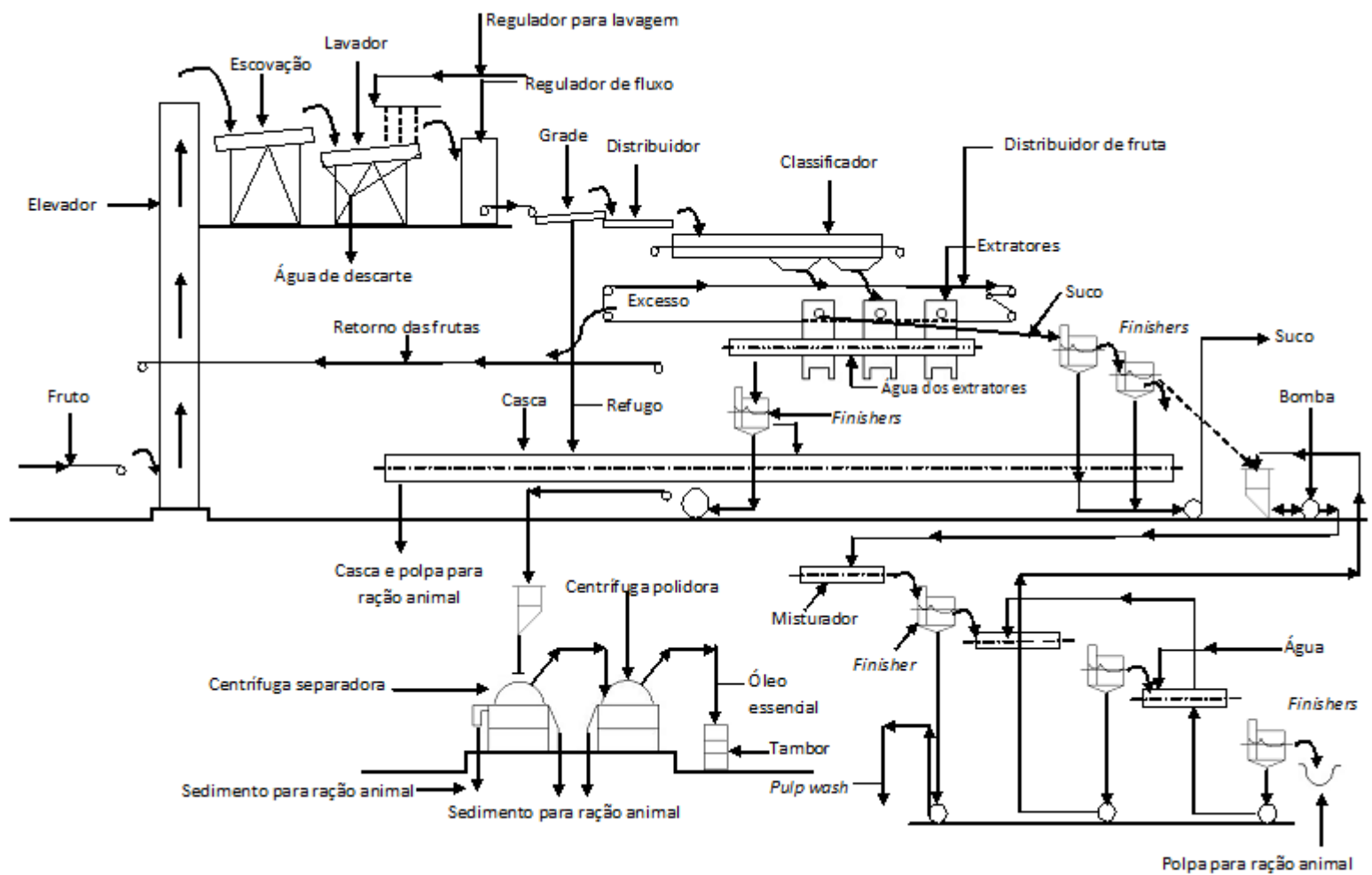
O consumo do suco de laranja pronto para beber tende a acompanhar o comportamento verificado para os sucos prontos em geral, um dos mercados que mais crescem no Brasil e que começou a ser notado com maior ênfase a partir da chegada da empresa Del Valle ao país em 1997. Entre 2001 e 2005, o mercado de sucos prontos cresceu 207,43% no Brasil, crescimento que, segundo a agência ACNielsen, em 2006 se traduziu em números, com o setor



movimentando cerca de R\$ 930 milhões correspondentes à venda de 260 milhões de litros (EMBALAGEMMARCA, 2007).

Apesar desta forte tendência à industrialização, a participação do suco de laranja processado no mercado interno ainda é tímida, correspondendo a 10,5% em 2009 (ABIR, 2010), evidenciando que o suco de laranja é consumido principalmente na forma *in natura*, fato que está intimamente relacionado às suas características sensoriais (sabor agradável, fresco etc.) e nutricionais, reconhecido como fonte de vitamina C e de importantes nutrientes (MIRHOSSEINI et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2006; BARBOZA et al., 2003; SUGAI et al., 2002). Estas características podem, no entanto, ser alteradas por fatores microbiológicos, enzimáticos, químicos, físicos e pelo tipo de processo adotado na industrialização do suco (OLIVEIRA et al., 2006; KIMBALL, PARISH & BRADDOCK, 2005; JORDÁN, GOODNER & LAENCINA, 2003; CORRÊA NETO & FARIA, 1999).

De forma geral, a produção industrial do suco de laranja (Figura 1) envolve as etapas de lavagem, seleção e transporte da matéria-prima para a extração do suco. Em uma única etapa, o fruto é separado em emulsão oleosa, suco, casca e bagaço. A emulsão é lavada e centrifugada para coletar o óleo, cujo líquido remanescente é reciclado através do processo. O suco, por sua vez, é filtrado para a remoção de resquícios da polpa, tratado termicamente e enviado às unidades de embalagem. A polpa é lavada e filtrada, sendo após a lavagem, reincorporada ao suco (KIMBALL, PARISH & BRADDOCK, 2005; FRANCIS, 2000).



**Figura 1-** Representação esquemática de processamento industrial de extração de suco de laranja.

FONTE: QUEIROZ & MENEZES (2005).

De acordo com Tribess (2003), no Brasil coexistem quatro formas principais de processamento utilizadas na produção do suco de laranja: processamento para obtenção de suco de laranja concentrado congelado (responsável pela utilização de 72% da produção nacional do fruto e destinado principalmente à exportação), suco reconstituído, suco natural pasteurizado e suco de laranja fresco.

O suco concentrado congelado é obtido pela concentração do suco a 95°C por 20s, com aplicação de vácuo para evitar a exposição do suco a temperaturas elevadas. Após a concentração (produto com 65° Brix), a temperatura é rapidamente abaixada para 10°C e o produto mantido em tanques de refrigeração e homogeneização, onde o aroma é incorporado ao suco. Após esta etapa, o produto é bombeado através de trocadores de calor (resfriamento a -10°C) e acondicionado em tambores forrados com sacos de polietileno de alta densidade (PEREZ-CACHO & ROUSEFF, 2008; QUEIROZ & MENEZES, 2005; TRIBESS, 2003).

O suco reconstituído, por sua vez, é preparado a partir do suco concentrado, adicionado de água (diluição de 65° Brix a aproximadamente 11° Brix), açúcar, aromas, essências de laranja ou frutas cítricas. Após a reconstituição, o suco é pasteurizado e acondicionado em embalagens cartonadas, garrafas de vidro ou de polietileno de alta densidade (PEAD) (QUEIROZ & MENEZES, 2005; TRIBESS, 2003).

No caso do suco pasteurizado, o suco obtido após a extração e centrifugação é submetido ao tratamento térmico (UHT (*Ultra High Temperature*) – a 150°C por curto período ou HTST (*High Temperature Short Time*) – a 95°C por 20 s). Neste tipo de processo, o tratamento térmico que emprega a maior temperatura e menor tempo de processamento (UHT), produz um produto mais estável, permitindo o armazenamento em temperatura ambiente e acondicionado em embalagens cartonadas, enquanto o produto obtido por HTST possui vida de prateleira, aproximada, de 35 dias sob refrigeração (suco comercializado em embalagens cartonadas, garrafas de vidro ou de PEAD). Entretanto, o produto gerado pelo processo UHT possui

pouca aceitação no mercado devido à forte alteração de suas características sensoriais (MCLELLAN & PADILLA-ZAKOUR, 2005; TRIBESS, 2003).

O suco de laranja fresco, por sua vez, não recebe tratamento térmico, fato que confere um produto com características sensoriais semelhantes ao da matéria-prima, uma vida de prateleira extremamente reduzida (cerca de 2 dias sob refrigeração a 8°C – 10°C) e problemas relacionados à qualidade microbiológica (RAIMUNDO et al., 2007; TRIBESS, 2003).

Queiroz & Menezes (2005) citam, ainda, o néctar e o refresco, como bebidas à base de laranja. O néctar de laranja é a bebida não fermentada, obtida da diluição em água potável do suco de laranja e açúcares, podendo ser adicionada de ácidos, devendo conter no mínimo 51% de suco da fruta. O refresco ou bebida de laranja é a bebida não gaseificada, não fermentada, obtida pela diluição em água potável do suco de laranja, adicionada de açúcar, devendo conter, no mínimo, 30% de suco de laranja.

Segundo Corrêa Neto & Faria (1999), esta variedade de sucos de laranja teve origem nas modificações do mercado brasileiro no início da década de 90 e surgiram como resposta à tendência de auto-suficiência e competitividade dos norte-americanos, à implantação de um programa de estabilidade econômica no Brasil e aos novos hábitos dos consumidores.

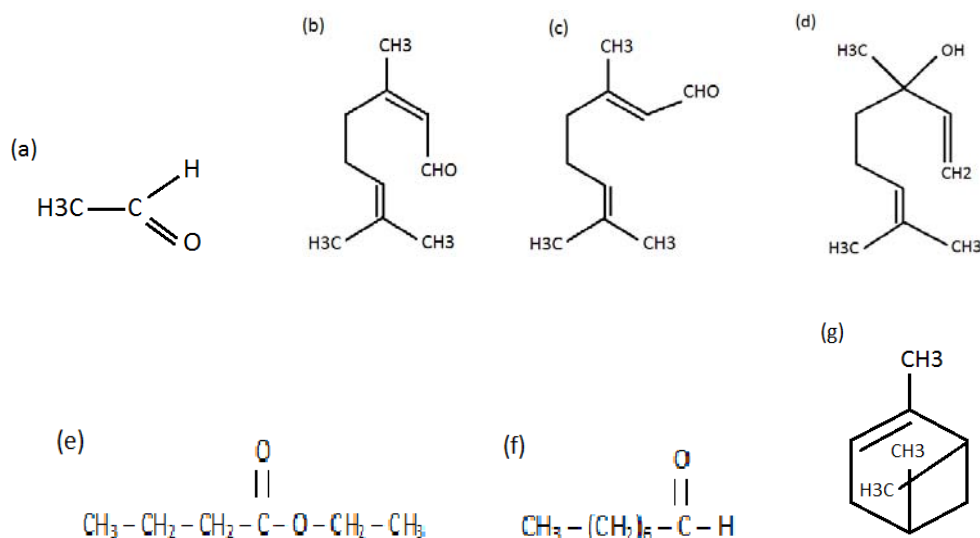
## **2- AROMA DO SUCO DE LARANJA**

O aroma do suco de laranja é o mais estudado dentre todos os aromas de frutas cítricas, fato que resulta, em parte, da popularidade do suco. Seu aroma delicado e fresco constitui atributo sensorial fundamental para a aceitação do produto e resulta das combinações de vários componentes odoríferos que apresentam relações quantitativas interdependentes (AVERBECK & SCHIEBERLE, 2009; CAVA et al., 2005; WIDDER et al., 2004; MACCARONE et al., 1998 *apud*. SELLI, CABAROGLU & CANBAS, 2004; ROBARDS & ANTOLOVICH, 1995). O sabor, por sua vez, deriva de uma combinação natural dos compostos voláteis com um sistema balanceado de açúcares, ácidos e sólidos insolúveis (SELLI, CABAROGLU & CANBAS, 2004).

Como este atributo é substancialmente influenciado pelo aroma, compreender como o aroma é formado (seus constituintes e suas contribuições) ou alterado acaba contribuindo para sua própria compreensão e melhoria.

Os compostos presentes no aroma do suco de laranja correspondem a apenas 0,02% do seu peso total, dos quais 75-98% são hidrocarbonetos; 0,6-1,7% aldeídos; 1% ésteres; 1% cetonas e 1-5% álcoois (YAYLAYAN, 2000; SIZER et al., 1988 *apud*. JIA, ZHANG & MIN, 1998; NISPEROS-CARRIEDO & SHAW, 1990).

Ahmed et al. (1978) *apud*. Jia, Zhang & Min (1998) mencionam que o acetaldeído, citral, butirato de etila, limoneno, linalol, octanal e  $\alpha$ -pineno são os mais representativos para o aroma do suco de laranja, contribuindo com termos descritos como doce, cítrico, floral, verde, casca de laranja etc. Gómez-Ariza, García-Barrera & Lorenzo (2004) e Robards & Antolovich (1995) também relatam em seus estudos a importância desses compostos, mencionando que podem ser utilizados na autenticação do suco de laranja. As estruturas dos compostos mencionados (com exceção do limoneno) estão representadas na Figura 2.



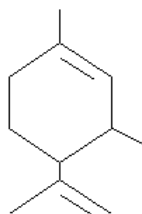
**Figura 2-** Estruturas químicas do acetaldéido (a), citral (cis (b) e trans (c)), linalol (d), butirato de etila (e), octanal (f) e  $\alpha$ -pineno (g).

FONTE: BURDOCK (2002).

Selli, Cabaroglu & Canbas (2004) estudaram os componentes voláteis presentes no suco de laranja da cultivar Kozan (nativa da Turquia) e encontraram 34 componentes, dos quais sete eram ésteres, dois aldeídos, cinco álcoois, cinco terpenos, doze terpenóis e três cetonas. Dentre os compostos identificados e quantificados, os autores verificaram que os que estavam presentes em maior concentração eram o linalol (3290 µg/L), limoneno (18400 µg/L), β-felandreno (2760 µg/L), terpineno-4-ol (969 µg/L) e 3-hidroxi hexanoato de etila (758 µg/L).

Entretanto, os compostos presentes nas maiores concentrações não são, necessariamente, os mais representativos para a formação do aroma. É o caso do *d*-limoneno que, segundo Almeida (2006); Yaylayan (2000) e Sadler et al. (1995), contribui muito pouco para o aroma, agindo, no entanto, como carreador de vários componentes aromáticos e como inibidor do crescimento de microrganismos deteriorantes.

O *d*-limoneno é um hidrocarboneto monoterpreno, que possui duas unidades de isopreno - (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) e, devido à presença de insaturações em sua estrutura, é bastante sensível à oxidação (Figura 3). Desta reação, formam-se hidroperóxidos muito instáveis que dão origem a uma mistura de compostos oxigenados (hidroxilimoneno, oxilimoneno e diidroxiperóxido), responsáveis pelo *off-flavor* descrito como característico de suco “velho” ou enlatado (ARAÚJO, 2004). Além destes, existem outros compostos derivados da degradação do limoneno e que também conferem *off-flavor* ao produto, tais como o α-terpeniol e o carvone, que são formados sob certas condições de acidez e de níveis de oxigênio (ELSS, KLEINHENZ & SCHREIER, 2007).



**Figura 3-** Estrutura química do *d*-limoneno.

FONTE: ARAÚJO (2004).

Outros fatores também podem alterar o aroma e o sabor do suco de laranja, destacando-se, entre eles, os de natureza microbiológica e química. O crescimento de bactérias lácticas, tais como *Lactobacillus* e *Leuconostoc*, é acompanhado da produção de diacetil, composto que confere odor forte e sabor desagradável, descritos como “manteiga” e rancidez, ao produto. Outros microrganismos também podem alterar o aroma, tais como as leveduras e as bactérias do gênero *Allycyclobacillus*, que conferem odor fermentado (devido à produção de aldeído) e de “medicamento” (APARICIO, MEDINA & ROSALES, 2007; CORRÊA NETO & FARIA, 1999).

As alterações de natureza química estão relacionadas principalmente à oxidação da vitamina C e ao tratamento térmico aplicado. A oxidação do ácido ascórbico envolve compostos responsáveis pelo aroma do suco, alterando sensivelmente as características sensoriais, principalmente o aroma e a cor do produto. A ocorrência desta reação depende do processamento, da presença de oxigênio, da embalagem utilizada, da relação tempo-temperatura de estocagem e da influência da luz. Outros fatores também contribuem para diminuir a estabilidade do produto, destacando-se as reações não-oxidativas e as interações dos aromas com os materiais da embalagem (KIMBALL, PARISH & BRADDOCK, 2005; QUEIROZ & MENEZES, 2005; CORRÊA NETO & FARIA, 1999).

O aroma e o sabor do suco de laranja são, também, um reflexo do processamento adotado. Este fato foi comprovado por Burgard (1995), que comparou sucos de laranja não concentrados e sucos refrigerados preparados em laboratório aos sucos de laranja disponíveis no mercado norte-americano. Como resposta, verificou que, quanto à composição química, os sucos comercializados apresentavam características intermediárias às das demais amostras, fato que, segundo o autor, pode ter se refletido nas notas baixas dadas pela equipe de julgadores ao produto. Os avaliadores relataram que estes sucos apresentavam forte aroma de “artificial/cozido” e que os compostos químicos envolvidos na formação deste *off-flavor* eram o c-3-hexenol, hexanal, 3-hidroxi-hexanoato de etila, t-2-hexenal,  $\gamma$ -terpineno, caproato de etila e 4-terpineol.

Segundo Perez-Cacho & Rouseff (2008), existe grande variação de aroma entre os vários tipos de suco de laranja comercializados e que tem relação com os efeitos combinados entre cultivar e maturação; condições de tempo-temperatura utilizadas para estabilizar o suco; número de vezes em que o suco foi aquecido; concentração do suco e reconstituição do seu aroma. Segundo os autores, os principais voláteis ativos dos sucos de laranja processados são os terpenos (limoneno, mirceno,  $\alpha$ -pineno e *p*-cimeno); aldeídos (hexanal, octanal, decanal, nonanal etc.); álcoois (linalol,  $\alpha$ -terpineol, geraniol e nerol); cetonas (1-octen-3-one, carvone); fenóis (guaiacol, 4-vinilguaiacol), furanos (furfural, 5-metilfurfural) e voláteis contendo enxofre e nitrogênio (metanotiol, dióxido de enxofre, metional, 2-isopropil-3-metoxipirazina etc.), muitos deles contribuindo para a formação de aroma desagradável (descrito como “cozido”, “medicamento”, “sulfuroso”, “queimado” etc.).

Oliveira (2006) comparou a composição química do aroma de sucos de laranja *in natura* e sucos concentrados a 22°Brix e 65°Brix, comercializados no mercado interno e externo, respectivamente, e obtidos por diferentes processos utilizados no Brasil. Observaram-se perdas significativas nas concentrações de acetato de etila, butirato de etila, caproato de etila, etanol, linalol e limoneno para as amostras dos sucos concentrados. Os resultados indicaram que as maiores perdas foram verificadas para o suco concentrado a 65°Brix, concentração exigida para reduzir a atividade de água e aumentar a vida comercial do produto. Essas perdas, segundo a autora, geram produtos com aroma e sabor de “cozido”, fato que justifica a prática de reconstituição adotada pelas indústrias importadoras, por meio da adição de água, aroma e óleos essenciais ao produto concentrado.

A degradação e a perda dos componentes voláteis do aroma provocam grande impacto sobre a aceitação do produto pelo consumidor, fato constatado por Jordão (2005), que avaliou o perfil sensorial e a aceitabilidade do suco de laranja integral pasteurizado e do suco reconstituído, verificando, por meio da Análise Descritiva Quantitativa (ADQ), que o suco reconstituído apresentou maior intensidade para os atributos aroma de sumo, sabor passado e sabor



cozido, contrastando com o suco pasteurizado, produto em que se destacaram os atributos aroma e sabor de laranja. Entretanto, no teste realizado com consumidores, observou-se que ambos produtos apresentaram aceitações semelhantes, descritos pelos termos hedônicos “indiferente” (suco reconstituído) e “gostei ligeiramente” (suco integral pasteurizado). O mapa de preferência indicou, por sua vez, baixa aceitação dos produtos pela maioria dos consumidores.

Frata (2006) avaliou oito marcas comerciais de suco de laranja adoçado e de néctar de laranja, cujos resultados para o teste de aceitação indicaram a formação de três grupos de amostras: um grupo de maior aceitação (com médias oscilando entre 5,6 a 6,1 e situado entre os termos hedônicos “indiferente” e “gostei ligeiramente”), um de aceitação intermediária (médias entre 5,0 e 5,6) e outro de menor aceitação, com médias 3,4 e 4,0, situando-se entre os termos “desgostei moderadamente” e “desgostei ligeiramente”.

Os resultados obtidos por meio de testes sensoriais são um indicativo do que pode ocorrer na prática, visto que no Brasil uma pesquisa de mercado realizada com jovens consumidores demonstrou que os sucos de laranja obtidos por processos mais severos apresentam baixo consumo. Tal informação baseou-se nos dados coletados por meio de entrevistas e que indicaram o suco acondicionado em embalagem cartonada (suco reconstituído) e o suco artificial como menos preferidos. Nesta mesma pesquisa, o suco caseiro foi apontado como preferido por 91% dos respondentes, fato que evidencia a perda de mercado devido às alterações do sabor (TEIXEIRA, LOPES & NEVES, 2004).

Os estudos mencionados expõem as limitações encontradas na industrialização do suco de laranja e justificam a necessidade de estudos que gerem tecnologias que garantam a segurança, a extensão da vida de prateleira e a qualidade nutricional, sem abrir mão das características sensoriais do produto *in natura*.

Seguindo esta tendência, Ribeiro Júnior (2005) propôs uma rota alternativa para o processamento de sucos de frutas, utilizando uma combinação das técnicas de evaporação por contato direto e permeação de

vapor. Segundo o autor, a evaporação por contato direto permite a vaporização do solvente sob temperaturas consideravelmente inferiores ao seu ponto de ebulição na pressão de operação, sendo recomendada, portanto, para a concentração de soluções termosensíveis; enquanto que a permeação de vapor, técnica que emprega membranas para o tratamento de correntes gasosas, é indicada para a recuperação dos aromas.

Tribess (2003) estudou a pasteurização mínima do suco de laranja, utilizando temperatura e tempo mínimos para a inativação parcial da pectinesterase, enzima envolvida na instabilidade do suco de laranja e que leva à alteração da aparência (precipitação de sólidos), *off-flavor* etc. Dentre os resultados obtidos, verificou que o tratamento térmico mínimo garantiu um produto sensorialmente satisfatório e com vida útil inferior a 34 dias quando armazenado em garrafas de PEAD (Polietileno de alta densidade) sob temperatura de 4°C.

Almeida (2006) avaliou a qualidade e a estabilidade sensorial do suco de laranja reconstituído e aromatizado com quatro diferentes aromas naturais de laranja, observando que a qualidade sensorial deste produto pode ser melhorada pela adição de novos aromas naturais, destacando o uso das frações destiladas de óleo essencial por conferirem melhor estabilidade sensorial ao suco.

Diante do exposto, observa-se a complexidade envolvida na formação do aroma e do sabor do suco de laranja industrializado, que por diferirem substancialmente das características originais da fruta, levam à constatação de que os métodos usuais de reconstituição do aroma não conseguem fazer essa aproximação. As informações apresentadas também indicam o quão delicada é a composição do aroma da laranja *in natura* e a importância do estudo sobre o perfil de voláteis no desenvolvimento de alternativas que minimizem o impacto do processamento sobre a qualidade sensorial do produto. Complementando esta revisão, encontram-se especificados na Tabela 2, os principais componentes responsáveis pela formação do aroma do suco de laranja indicados pela literatura consultada.

**Tabela 2-** Concentrações (em mg.kg<sup>-1</sup>) dos principais componentes químicos do aroma do suco de laranja

Compostos	Descrição do aroma	Suco <i>in natura</i>	Suco concentrado
Acetaldeído	Doce	11,1 <sup>a</sup>	2,4 <sup>a</sup>
Etanol		35 <sup>f</sup> ; 470 <sup>b</sup> ; 730 <sup>a</sup>	240 <sup>a</sup>
Metanol		61 <sup>a</sup> ; 72 <sup>b</sup>	13 <sup>a</sup>
Butirato de etila		0,34 <sup>b</sup> ; 0,40 <sup>c</sup> ; 0,47 <sup>f</sup> ; 0,79 <sup>a</sup>	0,25 <sup>a</sup>
Acetato de etila		0,29 <sup>b</sup> ; 0,33 <sup>a</sup> ; 1,11 <sup>f</sup>	0,12 <sup>a</sup>
Octanol		0,43 <sup>a</sup> ; 3,95 <sup>d</sup>	0,11 <sup>a</sup>
Hexanol		0,21 <sup>a</sup>	0,009 <sup>a</sup>
Hexanal		0,28 <sup>a</sup>	0,06 <sup>a</sup>
Valenceno		11,2 <sup>a</sup>	1,83 <sup>a</sup>
Carvone		0,07 <sup>g</sup> ; 0,20 <sup>d</sup>	0,2 <sup>g</sup>
Cítralo	Cítrico	0,18 <sup>d</sup> ; 0,2 <sup>e</sup>	
Linalol		0,22 <sup>b</sup> ; 0,11 <sup>f</sup> ; 1,5 <sup>a</sup> ; 7,87 <sup>d</sup>	1,2 <sup>a</sup>
$\alpha$ -pineno	Casca de laranja	0,038 <sup>b</sup> ; 0,94 <sup>a</sup> ; 1,395 <sup>c</sup> ; 2,83 <sup>d</sup>	0,63 <sup>a</sup>
$\alpha$ -terpineol		0,26 <sup>b</sup> ; 0,75 <sup>a</sup> ; 3,69 <sup>d</sup> ; 11 <sup>g</sup>	0,25 <sup>a</sup> ; 5,5 <sup>g</sup>
Sabineno		0,35 <sup>a</sup> ; 1,55 <sup>d</sup>	0,08 <sup>a</sup>
Octanal		0,089 <sup>b</sup> ; 0,80 <sup>a</sup> ; 1,047 <sup>c</sup> ; 1,31 <sup>d</sup>	0,50 <sup>a</sup>
Limoneno		43 <sup>b</sup> ; 53,2 <sup>f</sup> ; 159 <sup>a</sup> ; 254,26 <sup>c</sup> ; 772,36 <sup>d</sup>	16,1 <sup>f</sup> ; 132 <sup>a</sup>
$\beta$ -mirceno		4,2 <sup>a</sup> ; 11,95 <sup>d</sup>	2,8 <sup>a</sup> ;
Decanal		0,013 <sup>b</sup> ; 0,64 <sup>a</sup> ; 0,989 <sup>c</sup> ; 2,45 <sup>d</sup>	0,60 <sup>a</sup> ;
c-3-hexenol			0,025 <sup>b</sup>
3-hidroxi-hexanoato de etila	Cozido, artificial, azedo, amargo	1,4 <sup>a</sup>	2,1 <sup>a</sup>
$\gamma$ -terpineno		0,024 <sup>a</sup> ; 0,26 <sup>b</sup> ; 0,65 <sup>d</sup>	0,017 <sup>a</sup>
Caproato de etila		0,24 <sup>f</sup>	

<sup>a</sup>SHAW, MOSHONAS & BUSLIG (1995); <sup>b</sup>STEFFEN & PAWLISZYN (1996); <sup>c</sup>JIA, ZHANG & MIN (1998); <sup>d</sup>JORDÁN, GOODNER & LAENCINA (2003); <sup>e</sup>GÓMEZ-ARIZA, GARCÍA-BARRERA & LORENZO (2004); <sup>f</sup>OLIVEIRA (2006); <sup>g</sup>ELSS, KLEINHENZ & SCHREIER (2007).

### **3- ANÁLISE INSTRUMENTAL E ANÁLISE SENSORIAL UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO DOS AROMAS**

O consumo dos alimentos e bebidas está intimamente relacionado à estimulação dos receptores químicos humanos associados ao aroma e sabor. O sabor de um alimento, juntamente com a aparência e a textura, é um atributo considerado como decisivo para a sua seleção e ingestão. Quanto à formação, verifica-se que o aroma de um produto resulta da combinação complexa de centenas de compostos voláteis presentes em diferentes concentrações, geralmente muito baixas. O sabor, por sua vez, é composto pelas sensações advindas do aroma, dos gostos básicos (ácido, amargo, doce, salgado e umami) e das sensações táteis bucais (ZELLNER et al., 2008; FRANCO & JANZANTTI, 2004; BERGER, 1995).

Diante da importância destes atributos, seu estudo constitui valiosa ferramenta para instituições de pesquisa e indústrias de alimentos, podendo, entre outras funções, contribuir para a caracterização, reconstituição e formulação de aromas que sejam mais próximos ao aroma natural do alimento, além de promover a compreensão sobre a forma como o sabor característico de um dado produto é perdido ou modificado durante o processamento (FRANCO & JANZANTTI, 2004).

A primeira lista de moléculas voláteis identificadas em matrizes alimentícias compreendia pouco mais de mil compostos. No início da década de 70, menos de 1500 compostos aromáticos haviam sido identificados, uma situação que evoluiu com o advento da cromatografia gasosa (GC) e da espectrometria de massa (MS), fato considerado como um divisor de águas para a pesquisa do aroma. Atualmente, este campo tem se beneficiado com o desenvolvimento da área da Química Analítica Instrumental, cuja lista de aromas possui mais de 7000 compostos identificados (ZELLNER et al., 2008; CARERI, BIANCHI & CORRADINI, 2002).

A cromatografia de fase gasosa consiste na separação de componentes vaporizados, por meio da combinação dos princípios de partição dos componentes vaporizados entre a fase estacionária líquida e a fase gasosa,

adsorção e volatilidade. Nesta técnica, a fase móvel consiste de um gás (hélio, hidrogênio ou nitrogênio) e a fase estacionária de um líquido orgânico de alto ponto de ebulição que envolve um material sólido inerte. Esta fase encontra-se “empacotada” em uma coluna de metal ou vidro, que é disposta dentro do forno do cromatógrafo. A fase estacionária, assim como o peso molecular e a pressão de vapor, exerce influência sobre a velocidade com que os diferentes componentes da amostra se movimentam na coluna. Desta forma, as frações eluem em diferentes velocidades da coluna para o detector, onde produzem impulsos elétricos que são registrados na forma de um cromatograma. A resolução do cromatograma (distância entre o centro de dois picos dividido pela média da largura de suas bases) depende, por sua vez, da temperatura e do tamanho da coluna; do fluxo de gás; do volume da amostra injetada e da natureza da fase estacionária (MILLER, 2005; ARAÚJO, 2004).

O uso desta técnica acoplada à espectrometria de massa tem considerável potencial na separação e caracterização dos compostos formadores de aromas presentes nos alimentos. Enquanto a cromatografia gasosa é empregada na separação dos compostos, a espectrometria de massa é utilizada para a elucidação de suas estruturas e, conseqüentemente, na identificação destes compostos. Em um espectrômetro de massa, operado sob vácuo, os analitos são ionizados, algumas vezes fragmentados e, então, direcionados ao analisador de massa, onde são separados de acordo com as suas razões de massa e carga ( $m/z$ ). O íon gerado é plotado contra as razões  $m/z$  para produzir o espectro de massa, que é característico do analito original e pode ser usado para análises qualitativas e quantitativas. Geralmente o valor  $z$  dos íons é igual a +1, fato que leva a razão  $m/z$  ser igual à massa do íon gerado (MILLER, 2005; CARERI, BIANCHI & CORRADINI, 2002; SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000).

De uma forma geral, os espectrômetros de massa desenvolvidos para análises GC-MS e empregados na pesquisa do aroma, utilizam o campo magnético ou o formato quadrupolo, filtro de massas com quatro barras sujeitas a uma diferença de potencial, para a separação dos íons. Os espectrômetros de massas com captura de íons, filtro onde os íons ficam retidos

temporariamente, também são muito utilizados para obter a fragmentação de estruturas específicas dos compostos voláteis do aroma em análises GC/MS/MS (cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas em seqüência). Quanto à forma de ionização, a ionização eletrônica é usualmente empregada para a caracterização da fração de voláteis e a ionização química para a confirmação da massa molecular dos compostos (CARERI, BIANCHI & CORRADINI, 2002; SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000).

A técnica GC/MS tem sido muito utilizada para a identificação do perfil de voláteis de diversos produtos alimentícios, tais como vinhos, queijos, azeite, mel, sucos de frutas, óleo essencial de laranja, etc. (FERREIRA, PINHO & SAMPAIO, 2009; KRUZLICOVA et al., 2009; BACCOURI et al., 2008; KASKONIENÉ, VENSKUTONIS & CEKSTERYTÉ, 2008; GÓMEZ-ARIZA, GARCÍA-BARRERA & LORENZO, 2004; RIU-AUMATELL et al., 2004). Entretanto, a análise cromatográfica de aromas e *off-flavors* requer, geralmente, uma etapa de pré-tratamento da amostra (etapa de *clean up*), a fim de remover grande parte dos possíveis compostos interferentes. Assim, os procedimentos para o isolamento de compostos aromáticos geralmente envolvem alguma forma de destilação (a vácuo, por vapor); extração (utilizada isoladamente ou combinada à destilação); evaporação de aroma auxiliado por solvente ou extração com fluido supercrítico. Entretanto, a maioria destes métodos demanda tempo, necessita de etapas exaustivas de concentração e requer cromatógrafos gasosos equipados com dispositivo de amostragem do *headspace* (GÓMEZ-ARIZA, GARCÍA-BARRERA & LORENZO, 2004; STEFFEN & PAWLISZYN, 1996).

Neste contexto, a microextração em fase sólida (SPME) surge como método alternativo para o preparo de amostras, podendo ser aplicado na análise de compostos voláteis presentes em pequenas concentrações, cujo uso é reportado, inclusive, para auxiliar na detecção de voláteis aromáticos de bebidas cítricas, tais como suco de laranja e grapefruit. A microextração em fase sólida é considerada como uma microtécnica de extração e pré-concentração de analitos, visto que ocorrem em escala muito pequena e baseia-se em um processo de sorção (absorção e/ou adsorção, dependendo

do revestimento da fibra), com a amostragem podendo ser realizada por meio de submersão na fase líquida ou pela exposição à fase gasosa. Assim, durante esta etapa, a fibra revestida é exposta no interior da matriz para entrar em contato com os analitos que, por partição, são concentrados na fase estacionária. Após o período de exposição, a fibra revestida é removida da amostra e inserida no cromatógrafo, onde permanece durante um tempo pré-determinado para dessorção dos analitos. Desta forma, a SPME constitui uma técnica rápida, prática e conveniente, pois promove a extração sem o uso de solventes, considerada uma técnica limpa, e pode ser utilizada para extrair analitos de matrizes sólidas, líquidas e gasosas, reduzindo drasticamente o efeito dos interferentes presentes na matriz do alimento (MIRHOSSEINI et al., 2007; OLIVEIRA, 2006; RIU-AUMATELL et al., 2004; QUINTEIRO et al., 2003; STEFFEN & PAWLISZYN, 1996).

Entretanto, é uma técnica muito sensível às condições experimentais, tais como temperatura de aquecimento, tempo de extração, volume da amostra, concentração, amostra e uniformidade da matriz. Além disso, verifica-se que as características do revestimento da fibra, tais como espessura e natureza (polar, apolar ou bipolar) governam a seletividade e a eficiência da extração, em que os revestimentos com grande afinidade pelo analito (alta seletividade) e mais espessos (extraem em maior quantidade) proporcionam alta sensibilidade ao método (OLIVEIRA, 2006; QUINTEIRO et al., 2003). Na Tabela 3 encontram-se os tipos de revestimentos e as aplicações sugeridas.

**Tabela 3-** Revestimentos comercialmente disponíveis e aplicações sugeridas

Revestimento e espessura ( $\mu\text{m}$ )	Natureza	Aplicações sugeridas
PDMS 7 PDMS 30 PDMS 100	Não polar	Substâncias apolares de alto peso molecular Substâncias semivoláteis não polares Substâncias voláteis
PA 85 CW/TR 50 CW/DVB 65 CW/DVB 70 Carboxen/DVB 50/30	Polar	Substâncias semivoláteis polares Substâncias surfactantes Álcoois e compostos polares Álcoois e compostos polares Flavorizantes (voláteis e semivoláteis)
PDMS/DVB 60 PDMS/DVB 65 Carboxen/PDMS 75 Carboxen/PDMS 85	Bi-polar	Aminas; compostos polares Voláteis; aminas; nitroaromáticos Gases; compostos de baixo peso molecular Gases; compostos de baixo peso molecular

Legenda: PDMS= polidimetilssiloxano; CW= carbowax; DVB= divinilbenzeno; PA= poliacrilato.

Fonte: ARAÚJO (2004); QUINTEIRO et al. (2003).

Adicionalmente, para que os resultados sejam reprodutíveis, outras variáveis também devem ser controladas durante a extração, tais como agitação da amostra, método de amostragem (*headspace versus* imersão), pH da amostra, força iônica, volume, tempo e temperatura (ARAÚJO, 2004; QUINTEIRO et al., 2003; MIRHOSSEINI et al., 2007).

O uso isolado da análise instrumental na identificação e quantificação dos voláteis apresenta sua importância e mérito, mas não explica como esses compostos contribuem na formação do aroma, levando à necessidade de avaliações sensoriais para complementar o estudo sobre seu comportamento. Assim, dentre as ferramentas disponíveis estão os testes sensoriais descritivos, tal como a análise descritiva quantitativa (ADQ), estudos que integram a análise instrumental e sensorial, como a GC-O (Cromatografia gasosa-olfatometria) e sistemas que procuram “imitar” o funcionamento do nariz humano, os chamados “narizes eletrônicos”.

Os testes sensoriais descritivos estão entre as ferramentas sensoriais mais sofisticadas, envolvendo a detecção (discriminação) e a descrição qualitativa e quantitativa dos atributos sensoriais de um determinado produto pelo painel de julgadores treinados (MURRAY, DELAHUNTY & BAXTER, 2001; MEILGAARD, CIVILLE & CARR, 1999). A análise descritiva quantitativa (ADQ) representa um dos testes descritivos mais utilizados, empregando indivíduos



recrutados por meio de questionários e que passam por uma série de etapas, até chegar à fase de avaliação do produto. Entre as principais considerações que devem ser feitas durante o desenvolvimento deste método estão: ser sensível a todas as propriedades sensoriais do produto; ter um número limitado de julgadores para cada teste (10 a 12 julgadores); utilizar julgadores qualificados antes da participação (por meio das respostas obtidas pelo questionário); os julgadores devem ser capazes de avaliar várias amostras simultaneamente; usar um processo de desenvolvimento de linguagem livre da influência do líder; ser quantitativo e empregar um planejamento com julgamentos repetidos; ter um sistema de análise de dados disponível (STONE & SIDEL, 1993).

Para evitar divergências, os julgadores necessitam de certo nível de prática antes de fazerem a avaliação das amostras. Para atingir tal objetivo, a equipe de julgadores deve ser treinada com os padrões escolhidos para as características a serem avaliadas, cujo número de sessões pode chegar a mais de quatro. A ADQ emprega escalas não estruturadas, demarcadas nas extremidades por pontos âncoras (expressões quantitativas, tais como “fraco” e “forte” e “claro” e “escuro”), com a intensidade da característica aumentando da esquerda para a direita. O método assume que os julgadores podem usar diferentes partes da escala para avaliar os atributos do produto, avaliando, portanto, as diferenças relativas entre os produtos e não as diferenças absolutas (MURRAY, DELAHUNTY & BAXTER, 2001; STONE & SIDEL, 1993).

Todos estes cuidados no desenvolvimento do método fazem com que a ADQ apresente vantagens sobre os outros métodos de avaliação descritiva, sendo elas: a confiança do julgamento de uma equipe treinada; o desenvolvimento de uma linguagem descritiva objetiva, próximo à linguagem do consumidor; o desenvolvimento consensual da terminologia descritiva utilizada, que leva a maior concordância de julgamentos na equipe; e o fato de os produtos serem analisados com repetições e os resultados analisados estatisticamente (STONE & SIDEL, 1993).

Os problemas da ADQ residem na dificuldade em comparar os resultados entre painéis, entre laboratórios e entre diferentes períodos

(MURRAY, DELAHUNTY & BAXTER, 2001; STONE & SIDEL, 1993). No caso da análise de aromas existem, ainda, problemas relacionados à fadiga olfatória (devido à sua enorme capacidade de adaptação ao aroma) e variações relacionadas à idade, sexo, genética, doenças e injúrias (MOSKAVITCH, SZYPER-KRAVITZ & SHOENFELD, 2009; ACREE, DEIBLER & KITTEL, 2004; THOMAS-DANGUIN et al., 2004).

Os dados obtidos pela ADQ vêm sendo correlacionados aos dados obtidos pela análise instrumental para identificação dos compostos de importância odorífera para os alimentos avaliados, tal como observado para queijo (LEUVEN, CAELENBERG & DIRINCK, 2008), vinho (VILANOVA et al., 2010), suco de laranja (JORDÃO, 2005; BURGARD, 1995) etc. Assim, análises de correlação e análise multivariada de componentes principais são alguns dos testes estatísticos empregados e que permitem prever a qualidade sensorial a partir das medidas analíticas (EBELER, 2004; POWERS, 1992 *apud*. BASTOS et al., 2002). Além disso, a correlação entre as referidas análises pode ser utilizada na compreensão dos mecanismos envolvidos na percepção sensorial (ROSS, 2009).

Seguindo a necessidade de integração das análises instrumentais e sensoriais, a cromatografia gasosa-olfatométrica (GC-O) surgiu como uma importante técnica para a avaliação dos aromas, cujos procedimentos compreendem quatro etapas fundamentais: isolamento dos compostos voláteis, separação por cromatografia gasosa de alta resolução, análise sensorial e identificação dos compostos voláteis. O isolamento dos compostos voláteis e a separação por cromatografia gasosa ocorrem da mesma forma que o usual para GC. Entretanto, após a separação, os efluentes cromatográficos deixam a coluna e seguem para a avaliação sensorial. Algumas das técnicas GC-O empregam um divisor de fluxo na saída da coluna olfatométrica, para dividir o efluente entre o detector (ou espectrômetro de massas) e um dispositivo (*sniffer*), que conduz o efluente cromatográfico até o nariz do julgador. Com esta divisão, enquanto o indivíduo avalia cada odor percebido, simultaneamente, os compostos voláteis separados pela coluna são detectados e registrados pelo equipamento. Entretanto, as análises cromatográfica e

sensorial do efluente podem ser realizadas separadamente e correlacionadas posteriormente. Geralmente, as técnicas GC-O empregam de 1 a 10 julgadores, sendo a quantidade e a necessidade de treinamento dos mesmos relacionados à técnica aplicada. Ao final das avaliações, além das descrições da qualidade de odor dos voláteis percebidos no efluente cromatográfico, os resultados também são expostos graficamente por meio de um aromagrama, com os parâmetros de construção variando de acordo com a técnica aplicada. Adicionalmente, a GC/MS é empregada para a identificação dos compostos de importância odorífera (ALMEIDA, 2006; FRANCO & JANZANTTI, 2004; SILVA, SAMPAIO & BERTOLINI, 2004).

Segundo Acree & Barnard (1994) *apud* Almeida (2006), as técnicas GC-O podem ser classificadas em: métodos de análise por diluição (estimam a potência odorífera por meio de diluições sucessivas do isolado de compostos voláteis até atingir o limiar de detecção dos mesmos); métodos de intervalos de resposta (utilizam o tempo de duração do odor como medida de sua potência odorífera); métodos de tempo-intensidade (avaliam a variação da intensidade do odor durante o período que o volátil leva para deixar a coluna); métodos de intensidade *a posteriori* (avaliam a intensidade do odor após a eluição do composto). A GC-O vem sendo empregada em diversos produtos, tais como goiaba e abacaxi (FRANCO, 2004); compostos voláteis do café (MELLO & TRUGO, 2004); mel (BASTOS, 2004); vinho (EBELER, 2004); suco de laranja (AVERBECK & SCHIEBERLE, 2009; QIAO et al., 2008; ALMEIDA, 2006), entre outros.

Os sistemas de nariz eletrônico incluem um hardware sofisticado, com sensores, componentes eletrônicos, condicionador de ar, controlador de fluxo, entre outros, e software para monitorar o hardware, pré-processamento de dados, análises estatísticas etc. Como instrumentos analíticos, estes sistemas devem ser projetados para uso a longo prazo e com alta repetibilidade (habilidade de obter o mesmo padrão para uma amostra, na mesma ordem, sob intervalos de tempo curtos) e reprodutibilidade (habilidade de diferentes grupos de sensores ou diferentes instrumentos para produzir o mesmo padrão para a mesma amostra) (SCHALLER, BOSSET & ESCHER, 1998).

Seu funcionamento considera os voláteis totais do *headspace* e cria uma impressão única de odor. O nariz eletrônico não identifica a amostra na forma de componentes individuais, mas responde para o conjunto de voláteis em um padrão digital único. Estes padrões são assinaturas do conjunto particular de compostos aromáticos; para cada processo ou aplicação de interesse, uma base de dados destes padrões digitalizados é criada, sendo chamada de conjunto de treinamento. Quando uma amostra desconhecida é exposta aos sensores do nariz eletrônico, o sistema primeiro digitaliza os voláteis da amostra e depois compara ao conjunto de treinamento. Apesar do seu desempenho, os sensores usados no nariz eletrônico não apresentam respostas comparáveis às do sistema olfatório humano (ROSS, 2009; ZHANG, WANG & YE, 2008). O nariz eletrônico vem sendo utilizado em diversas áreas, como: médica (WANG et al., 2007), farmacêutica (ZHU et al., 2004) e alimentos (LEBRUN et al., 2008; ZHANG, WANG & YE, 2008; SHAW et al., 2000; SCHALLER, BOSSET & ESCHER, 1998).

#### **4- EMBALAGENS UTILIZADAS NO ACONDICIONAMENTO DE SUCOS**

O procedimento tradicional para o acondicionamento dos sucos de frutas envolve o aquecimento do suco desaerado até 90 - 95°C em um trocador de calor tubular ou de placas, enchimento de latas metálicas com o suco quente, selagem, inversão das latas (posição em que são mantidas por 10 a 20 min) e resfriamento. Este procedimento confere um suco comercialmente estéril (com vida útil de 1-2 anos) exigindo, no entanto, atenção quanto ao tipo de verniz interno empregado na embalagem (verniz resistente a ácidos) e, também, quanto à desaeração do suco. A acidez natural dos sucos de frutas, a presença de algumas imperfeições ou arranhões no revestimento da lata ou na camada de estanho, levam a uma rápida corrosão, dissolução do metal no suco, produção de gás hidrogênio e estufamento da lata (MAIA, SOUSA & LIMA, 2007; McLELLAN & PADILLA-ZAKOUR, 2005; ROBERTSON, 1993).

Devido a estes problemas, o vidro apresenta-se como uma alternativa aos materiais metálicos, principalmente por ser quimicamente inerte,

transparente e resistente ao calor. As garrafas de vidro são amplamente empregadas como embalagens para sucos de frutas, especialmente de produtos *premium*, com maior valor agregado, apesar do processo de enchimento a quente/inversão/resfriamento exigir atenção para evitar a quebra do recipiente (McLELLAN & PADILLA-ZAKOUR, 2005; ROBERTSON, 1993).

Uma tendência observada nas últimas décadas consiste no aumento do volume de sucos e concentrados de frutas embalados assepticamente, geralmente em embalagens compostas por filme plástico/folha de alumínio/papel. Os produtos acondicionados nestas embalagens podem ser mantidos em temperatura ambiente, e possuem a vida-de-prateleira e a composição nutricional profundamente influenciadas pelas propriedades de barreira dos cartonados, pelas interações entre o produto e a embalagem e pelo ambiente de armazenamento. A vida comercial destes produtos varia de 4 a 6 meses, sendo que, em alguns casos, são relatados problemas decorrentes do aumento de reações não-enzimáticas e da sorção de compostos-chave do aroma pelo material plástico da embalagem (processo denominado *scalping*). Devido à natureza lipofílica, a fração oleosa dos sucos cítricos pode ser absorvida em muitos polímeros não polares, afetando, desta forma, seu aroma e sabor. Além de provocar a perda de aroma do produto, a sorção de moléculas orgânicas também pode alterar as propriedades mecânicas do filme e aumentar a permeabilidade ao oxigênio (SIEGMUND, DERLER & PFANNHAUSER, 2004; TAWFIK et al., 1998; ROBERTSON, 1993).

Os sucos de frutas também podem ser acondicionados em embalagens do tipo *bag-in-box*, bolsa composta por um ou mais filmes sintéticos multicamadas, completamente selada e dotada de um bico tubular para a entrada do produto e embalagens de OPET (polietileno tereftalato orientado) (ROBERTSON, 1993).

No Brasil, a presença de dezenas de marcas de sucos no mercado torna a embalagem um dos principais diferenciais no momento da escolha do produto pelo consumidor, fato que leva à busca pela inovação no *design*, no formato e na variedade de materiais (PALHARES, 2007).

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes e de Bebidas não alcoólicas (ABIR, 2010), em 2009 as embalagens utilizadas em maior volume para acondicionar sucos foram as embalagens cartonadas (69,6%), plásticas (23,8%), metálicas - lata (5,2%) e vidro (1,4%).

Outras embalagens com grande potencial para acondicionar este tipo de produto são as embalagens ativas, cujo conceito e forma de atuação são mencionados a seguir.

## **5- EMBALAGENS ATIVAS PARA ALIMENTOS**

Tradicionalmente, o material de embalagem é selecionado no sentido de ter o mínimo de interação com o alimento que acondiciona, constituindo barreira inerte. Entretanto, apesar de a embalagem convencional ter contribuído substancialmente para o rápido desenvolvimento dos sistemas de distribuição de alimentos, atualmente não é capaz de satisfazer a todos os requisitos devido às profundas mudanças na produção, distribuição, armazenamento e vendas dos gêneros alimentícios. Esta lacuna vem impulsionando a busca por novos sistemas de embalagem que tenham, como objetivo, a interação positiva entre o produto, a embalagem e o ambiente, de maneira a prolongar a vida útil ou para conferir algumas características desejáveis. Esses sistemas, denominados como “embalagens ativas”, representam um dos conceitos inovadores introduzidos como resposta às contínuas mudanças nas atuais demandas de consumo, tendências de mercado e preocupações relativas à segurança alimentar e à recente ameaça do bioterrorismo (AHVENAINEN, 2003; AZEREDO, FARIA & AZEREDO, 2000; VERMEIREN et al., 1999; YAM, TAKHISTOV & MILTZ, 2005).

A embalagem é considerada ativa quando tem outras funções além de ser uma barreira inerte às condições externas, podendo ser definida, também, como uma embalagem que sente a mudança no ambiente e que se modifica para se adequar à mudança ocorrida. As interações que ocorrem entre o alimento e esta embalagem são neste caso, intencionais e muito distintas daquelas que ocorrem acidentalmente nas embalagens convencionais. Deste

modo, é possível compreender, também, que ela é planejada para corrigir as deficiências existentes nas embalagens passivas, sendo específica na satisfação das necessidades características de cada produto. Assim, a embalagem ativa tem como objetivo atuar em sinergia com os processos de produção de alimentos, no intuito de aumentar a conservação das bebidas e dos alimentos acondicionados. Muitas destas embalagens têm suas técnicas mais importantes baseadas na absorção (de oxigênio, etileno, umidade, dióxido de carbono e sabores/odores) e na liberação de substâncias (dióxido de carbono, enzimas, agentes antimicrobianos, antioxidantes e aromas), gerando sistemas que minimizam o crescimento de microrganismos, a oxidação dos alimentos, a alteração de cor, a degradação de compostos indesejáveis etc. (OLIVEIRA et al., 2008; BOTREL et al., 2007; BRODY, 2005; AHVENAINEN, 2003; APPENDINI & HOTCHKISS, 2002; QUINTAVALLA & VICINI, 2002; BRODY, STRUPINSKY & KLINE, 2001; VERMEIREN et al., 1999; ROONEY, 1995).

Apesar das vantagens inerentes a estas embalagens, elas apresentam limitações quanto ao desenvolvimento e emprego que, segundo Vermeiren et al. (1999), residem principalmente nas restrições legislativas, especialmente nos países europeus, nos receios quanto à resistência ao consumo e na falta de conhecimento sobre a efetividade e sobre os impactos ambientais e econômicos. Além disso, poucos são os sistemas comercialmente significativos no mercado.

No entanto, estas limitações não impedem o avanço de suas pesquisas, que vêm experimentando crescimento e mudança significativos, com novos produtos e tecnologias desafiando o “status” das tradicionais formas de embalagem para alimentos e bebidas, representando, aproximadamente, 16% de todo o mercado de embalagens nos EUA (PLASTICS ADDITIVES & COMPOUNDING, 2004).

## **6- EMBALAGENS ATIVAS AROMATIZADAS**

Uma alternativa promissora para a recuperação e/ou melhoramento do aroma de alimentos e bebidas consiste nas embalagens incorporadas com

aromas. A incorporação de aromas aos materiais plásticos já vem sendo empregada em uma série de produtos, tais como brinquedos, calçados e sacos de lixo e, mais recentemente, em embalagens para acondicionamento de alimentos e bebidas. De acordo com Markarian (2006) e Brody, Strupinsky & Kline (2001), a liberação controlada dos aromas através de materiais plásticos constitui uma alternativa para aumentar a percepção do aroma no momento da abertura da embalagem e durante o consumo do produto. A área relativamente nova e crescente de aromas incorporados aos materiais de embalagem é usada como uma nova ferramenta de marketing para chamar a atenção dos consumidores para os produtos, visto que o olfato é o único dos cinco sentidos capazes de desencadear uma verdadeira reação de impulso, por ativar no cérebro as áreas em que são processados os impulsos, a fome e a emoção, e onde as memórias e experiências prazerosas são armazenadas.

Neste ponto, é importante ressaltar que a volatilidade do composto aromático é essencial tanto para seu desempenho quanto para as aplicações de liberação do aroma. A volatilidade, por sua vez, depende dos pesos moleculares dos compostos formadores do aroma, que são, geralmente, superiores aos das estruturas simples de dois carbonos, tais como acetaldeído e ácido acético, e inferiores aos dos compostos com mais de 20 carbonos, pouco voláteis, situando-se na faixa das estruturas formadas por 6 a 18 carbonos (BRODY, STRUPINSKY & KLINE, 2001).

Os componentes do aroma podem interagir com os plásticos de duas formas distintas. A primeira baseia-se na propriedade de compatibilidade ou solubilidade química do composto aromático com o material plástico. A segunda trata-se da difusão para o interior ou permeação destes componentes através do material plástico. Em muitos casos de *scalping* (absorção e remoção) de odores/aromas – fenômeno similar à emissão do aroma através dos materiais de embalagens – o mecanismo responsável resulta da combinação das duas formas citadas (SAJILATA et al., 2007; BRODY, STRUPINSKY & KLINE, 2001; LINSSEN & ROOZEN, 1994; STRANDBURG, DeLASSUS & HOWELL, 1991).



A solubilidade química depende dos grupos funcionais orgânicos dos plásticos e do composto aromático, relacionando-se também ao peso molecular e ao grau de cristalinidade ou orientação do plástico. De maneira geral, observa-se que a solubilidade química diminui quando os grupos funcionais do plástico e dos compostos do aroma são mais incompatíveis, quando o peso molecular do plástico aumenta e quando o grau de cristalinidade ou orientação também aumenta (SAJILATA et al., 2007; BRODY, STRUPINSKY & KLINE, 2001).

No caso da difusão, observa-se que os aromas difundem para o interior ou permeiam através dos plásticos devido ao volume livre e à porosidade do polímero. Este evento ocorre porque os materiais plásticos possuem espaços vazios ou volume livre dentro de sua matriz polimérica; deste modo, quando o volume livre aumenta, a mobilidade dos segmentos da cadeia polimérica e a difusão das pequenas moléculas voláteis também aumentam. Os fatores que afetam a absorção de um aroma devido ao volume livre do plástico incluem o tamanho, a flexibilidade e a volatilidade do composto aromático; a espessura do material plástico, além das propriedades que afetam a mobilidade da cadeia polimérica, tais como o grau de orientação e de cristalinidade (BRODY, STRUPINSKY & KLINE, 2001).

Já a porosidade do polímero resulta de buracos de vários tamanhos presentes em sua estrutura, formando redes de canais interconectados em uma escala maior do que o volume livre. A formação destes buracos depende, por sua vez, das condições de processamento e da incorporação dos aditivos aos plásticos.

A absorção dos aromas pelos plásticos e, portanto, a sua liberação por estes materiais é basicamente um processo de equilíbrio. Os compostos químicos movem-se de uma região de alta concentração no alimento para outra de baixa concentração nos plásticos, processo que pode ser influenciado pela temperatura de armazenamento, visto que temperaturas elevadas podem deslocar o equilíbrio de maneira a aumentar a absorção dos componentes aromáticos pelo plástico (BRODY, STRUPINSKY & KLINE, 2001; JASSE, SEUVRE & MATHLOUTHI, 1994).

Devido à grande possibilidade de aplicação dos materiais aromatizados e à sua importância para comunicar e agregar valor às embalagens, pesquisas são realizadas com o intuito de gerar conhecimentos sobre formas de introdução dos aromas nos materiais de embalagem. Seguindo esta linha, diversas empresas fornecedoras de aromas vêm desenvolvendo concentrados e técnicas de processamento para dispersão dos compostos odoríferos nos plásticos convencionais. Alguns materiais encontram-se disponíveis comercialmente para uso direto em polietileno, polipropileno, etileno vinil acetato, ionômero, nylon, poliéster e materiais plásticos à base de policloreto de vinila. Entre os processos utilizados na produção estão a moldagem por injeção; produção de filme pelos métodos *casting* (a frio, com a resina dissolvida em solventes) e sopro; adesivos *hot-melt* (fusão a quente) e cobertura *hot-melt* (BRODY, STRUPINSKY & KLINE, 2001).

Dentre os exemplos de produtos disponíveis no exterior, está o produto desenvolvido pela empresa norte-americana Polyvel (Hammonton, NJ.), que consiste em *pellets* com emissores de gases. Sua produção envolve a incorporação de aditivos líquidos, tais como óleos aromáticos, ao material plástico durante o processo de extrusão, resultando em *pellets* destinados principalmente à produção de embalagens para cosméticos (MARKARIAN, 2006; BRODY, STRUPINSKY & KLINE, 2001).

A empresa Japan Liquid Crystal, por sua vez, utiliza o processo de “inclusão” na produção de embalagens aromatizadas para alimentos e medicamentos. Este processo envolve a etapa de preparação de um *masterbatch* (mistura, preparado) à base de ciclodextrina, amido modificado utilizado para encapsular o aroma. Após o preparo, o *masterbatch* é adicionado ao plástico permeável a ser moldado. O material gerado apresenta liberação lenta dos compostos incorporados aos plásticos e tem, como desvantagem, o fato de o aroma encapsulado ser termicamente sensível, com a temperatura de processamento limitada à faixa de 140°C a 230°C, além de ser parcialmente perdido durante a moldagem (BRODY, STRUPINSKY & KLINE, 2001).

A indústria japonesa Okamoto comercializa uma série de resinas de policloreto de vinila denominadas “Aroma Film”. Estas resinas são obtidas por

meio de processamento especial e encontram-se disponíveis em 12 tipos de fragrâncias encapsuladas (lavanda, morango, limão etc.), que podem ser combinadas a 16 cores diferentes e aplicadas na produção de sacolas, papéis etc (BRODY, STRUPINSKY & KLINE, 2001).

A Ampacet Corporation (Tarrytown, NY.), principal produtora norte-americana de composto plástico concentrado, fornece concentrados de fragrâncias na forma de *pellets* de polietileno incorporado com corante. Estes *pellets* destinam-se à produção de embalagens de produtos não-alimentícios, tais como sacos de lixos para cozinhas e banheiros (MARKARIAN, 2006; BRODY, STRUPINSKY & KLINE, 2001).

A empresa Scentsational utiliza uma tecnologia patenteada para liberação de aromas incorporados a embalagens plásticas, destacando-se o uso para acondicionamento de refeições prontas (embalagens rígidas), sucos de frutas e bebidas (garrafas), pães (embalagens flexíveis) etc. (SCENTSATIONAL TECHNOLOGIES, 2010).

Entretanto, o desenvolvimento destas embalagens têm no processo de incorporação do aroma um dos seus pontos críticos, visto que as temperaturas normalmente empregadas no processamento dos polímeros podem levar à evaporação dos componentes voláteis ou mudar o perfil do aroma. Assim, atenção especial deve ser dada na formulação para que os aromas resistam às temperaturas de processamento dos plásticos e permaneçam no produto final. Neste contexto, fatores como compatibilidade da fragrância com a base, a escolha do polímero carreador e o tempo de residência na extrusora devem ser considerados. As possíveis soluções para minimizar a degradação incluem a adição do concentrado de aroma em uma etapa posterior, o uso de tempos de residência inferiores ou de baixas temperaturas de extrusão (MARKARIAN, 2006).

Os estudos sobre embalagens aromatizadas são recentes, fato que justifica a escassez de artigos sobre o assunto.

## 7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABECITRUS – Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos. **Historia da laranja**. Disponível em: <[http://www.abecitrus.com.br/historia\\_br.html](http://www.abecitrus.com.br/historia_br.html)> Acesso em: 28 mar. 2007.

ABIR – Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerante e de Bebidas não alcoólicas. Disponível em: <[http://www.abir.org.br/rubrique.php3?id\\_rubrique=141](http://www.abir.org.br/rubrique.php3?id_rubrique=141)>. Acesso em: 31 ago. 10.

ACREE, T. E.; DEIBLER, K. D.; KITTEL, K. M. Similarity and diversity in flavor perception. In: DEIBLER, K. D.; DELWICHE, J. **Handbook of flavor characterization – Sensory Analysis, Chemistry and Physiology**. USA: Marcel Dekker, p. 81-97, 2004.

AHVENAINEN, R. Active and intelligent packaging- an introduction. In: AHVENAINEN, R. **Novel food packaging techniques**. 1st ed., Cambridge: CRC Press, p. 5-21, 2003.

ALMEIDA, S. B. **Efeito de diferentes aromas cítricos sobre a qualidade e estabilidade sensoriais de suco de laranja pronto para beber**. 2006, 189f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). FEA, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

APARÍCIO, J. P.; MEDINA, M. A. T.; ROSALES, V. L. Descriptive sensory analysis in different classes of orange juice by a robust free-choice profile method. **Analyt. Chim. Acta**. v.595, p.238-247, 2007.

APPENDINI, P.; HOTCHKISS, J. H. Review of antimicrobial food packaging. **Innov. Food Sci. Emerg. Tech**. v. 3, p. 113-126, 2002.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos – teoria e prática**. 3ª ed. Viçosa: UFV, 2004, 478p.

AVERBECK, M.; SCHIEBERLE, P. H. Characterization of the key aroma compounds in a fresh reconstituted orange juice from concentrate. **Eur. Food Res. Technol.** v.229, p.611-622, 2009.

AZEREDO, H. M. C.; FARIA, J. A. F.; AZEREDO, A. M. C. Embalagens ativas para alimentos. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** Campinas, v.20. n.3, p. 337-341, 2000.

BACCOURI, O.; BENDINI, A.; CERRETANI, L.; GUERFEL, M.; BACCOURI, B.; LERCKER, G.; ZARROUK, M.; MILED, D. D. B. Comparative study on volatile compounds from Tunisian and Sicilian monovarietal virgin olive oils. **Food Chem.** v. 111, p. 322-328, 2008.

BARBOZA, L. M. V.; FREITAS, R. J. S.; WASZCZYNSKYJ, N. Suco de laranja: reconstituído, enriquecido com cálcio e adoçado artificialmente. **Brasil alimentos**. n. 21, p. 28-32. ago./ set. 2003.

BASTOS, D. H. M. Aroma de méis de laranja e eucalipto. In: FRANCO, M. R. B. **Aroma e sabor de alimentos: Temas atuais**. São Paulo: Livraria Varela, p. 143-153, 2004.

BASTOS, D. H. M.; FRANCO, M. R. B.; SILVA, M. A. A. P.; JANZANTTI, N. S.; MARQUES, M. O. M. Composição de voláteis e perfil de aroma e sabor de méis de eucalipto e laranja. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** v.22, n.2, p.122-129, 2002.

BERGER, R. G. **Aroma Biotechnology**. New York: Springer, 1995. 240p.

BOTREL, D. A.; SOARES, N. F. F.; GERALDINE, R. M.; PEREIRA, R. M.; FONTES, E. A. F. Qualidade de alho (*Allium sativum*) minimamente

processado envolvido com revestimento comestível antimicrobiano. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** v. 27, n. 1, p. 32-38, 2007.

BRASIL – MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa nº1, de 7 de Janeiro de 2000. Aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para polpa de fruta. **Diário Oficial da Republica Federativa do Brasil**, Brasília, 10 jan. 2000, Seção 1, n.6, p. 54-58.

BRODY, A. L. RFID and Active Packaging Among Topics in New Orleans. **Food Technol.** v. 59, n. 6, p. 108-111, June/2005.

BRODY, A. L.; STRUPINSKY, E. R.; KLINE, L. R. Aroma emissions from plastics. In: BRODY, A. L.; STRUPINSKY, E. R.; KLINE, L. R. **Active packaging for food applications**. USA: CRC Press LLC, 2001. 220p.

BURDOCK, G. A. **Fenaroli's Handbook of flavor ingredients**. 4<sup>th</sup> ed. USA: CRC Press, 2002. 1831p.

BURGARD, D. R. Chemical and sensory correlations for orange juice. In: ROUSSEF, R. L.; LEAHY, M. M. **Fruit flavors: biogenesis, characterization and authentication**. USA: American Chemical Society, p. 21-32, 1995.

CARERI, M.; BIANCHI, F.; CORRADINI, C. Recent advances in the application of mass spectrometry in food-related analysis. **J. Chromatogr. A.** v. 970, p. 3-64, 2002.

CAVA, D.; CATALA, R.; GAVARA, R.; LAGARON, J. M. Testing limonene diffusion through food contact polyethylene by FT – IR spectroscopy: film thickness, permeant concentration and outer medium effects. **Polym. Test.** v. 24, p. 483-489, 2005.

CORRÊA NETO, R. S.; FARIA, J. A. F. Fatores que interferem na qualidade do suco de laranja. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** Campinas, v. 19, n. 1. p. 153-160, jan./abr. 1999.

EBELER, S. E. Sensory analysis and analytical flavor chemistry: missing links. In: DEIBLER, K. D.; DELWICHE, J. **Handbook of flavor characterization – Sensory Analysis, Chemistry and Physiology**. USA: Marcel Dekker, p. 59-67, 2004.

ELSS, S.; KLEINHENZ, S.; SCHREIER, P. Odor and taste thresholds of potential carry-over/off-flavor compounds in orange and apple juice. **Lebensm.-Wiss. U-Technol.** v.40, p.1826-1831, 2007.

EMBALAGEMMARCA. **Cresce o consumo de sucos prontos**. Disponível em: <<http://www.embalagemmarca.com.br/embmarca/content/view/full/3678?eZSESSIDembmarca=df106454e5630b64345e24ff4bddd606>>. Acesso em: 28 mar. 2007.

FERREIRA, I. M. P. L. V. O.; PINHO, O.; SAMPAIO, P. Volatile fraction of DOP “Castelo Branco” cheese: influence of breed. **Food Chem.** v. 112, p.1053-1059, 2009.

FRANCIS, F. J. **Encyclopedia of Food Science and Technology**. 2nd. ed., New York: John Wiley & Sons, v. 1, 2000. 2908p.

FRANCO, M. R. B. Aroma de frutas tropicais: II. Goiaba e abacaxi. In: FRANCO, M. R. B. **Aroma e sabor de alimentos: Temas atuais**. São Paulo: Livraria Varela, p. 63-74, 2004.

FRANCO, M. R. B.; JANZANTTI, N. S. Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor. In: FRANCO, M. R. B. **Aroma e sabor de alimentos: Temas atuais**. São Paulo: Livraria Varela, p. 17-27, 2004.

FRATA, M. T. **Sucos de laranja: Abordagem química, física, sensorial e avaliação de embalagens.** 2006, 228f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

GÓMEZ-ARIZA, J. L.; GARCÍA-BARRERA, T.; LORENZO, F. Determination of flavour and off-flavour compounds in orange juice by on-line coupling of a pervaporation unit to gas chromatography-mass spectrometry. **J. Chromatogr. A.** v. 1047, p. 313-317, 2004.

JASSE, B.; SEUVRE, A. M.; MATHLOUTHI, M. Permeability and structure in polymeric packaging materials. In: MATHLOUTHI, M. **Food packaging and preservation.** Glasgow (UK): Blackie academic & Professional, p.1-22, 1994.

JIA, M.; ZHANG, Q. H.; MIN, D. B. Optimization of solid-phase microextraction analysis for headspace flavor compounds of orange juice. **J. Agric. Food Chem.** v. 46, p. 2744-2747, 1998.

JORDÁN, M. J.; GOODNER, K. L.; LAENCINA, J. Deaeration and pasteurization effects on the orange juice aromatic fraction. **Lebensm.-Wiss. U-Technol.** v. 36, p. 391-396, 2003.

JORDÃO, F. G. **Perfil sensorial e aceitabilidade de suco de laranja integral pasteurizado e suco de laranja reconstituído.** 2005, 57f. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). ESALQ, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

KASKONIENÉ, V.; VENSKUTONIS, P. R.; CEKSTERYTÉ, V. Composition of volatile compounds of honey of various floral origin and beebread collected in Lithuania. **Food Chem.** v. 111, p. 988-997, 2008.

KIMBALL, D.; PARISH, M. E.; BRADDOCK, R. Oranges and tangerines. In: BARRETT, D. M.; SOMOGYI, L.; RAMASWAMY, H. **Processing fruits – Science and Technology.** New York: CRC Press, 2005. 864p.



KRUZLICOVA, D.; MOCÁK, J.; BALLA, B.; PETKA, J.; FARKOVA, M.; HAVEL, J. Classification of Slovak white wines using artificial neural networks and discriminant techniques. **Food Chem.** v. 112, p. 1046-1052, 2009.

LEBRUN, M.; PLOTTO, A.; GOODNER, K.; DUCAMP, M. N.; BALDWIN, E. Discrimination of mango fruit maturity by volatiles using the electronic nose and gas chromatography. **Postharvest Biol. Tech.** v.48, p.122-131, 2008.

LEUVEN, I. V.; CAELENBERG, T. V.; DIRINCK, P. Aroma characterization of gouda-type cheeses. **Int. Dairy J.** v.18, p.790-800, 2008.

LINSSEN, J. P. H.; ROOZEN, J. P. Food flavour and packaging interactions. In: MATHLOUTHI, M. **Food packaging and preservation.** Glasgow (UK): Blackie academic & Professional, p. 48-61, 1994.

MAIA, G. A.; SOUSA, P. H. M.; LIMA, A. S. **Processamento de sucos de frutas tropicais.** Fortaleza: Edições UFC, 2007. 320p.

MARKARIAN, J. Compounds smell success in packaging. **Plastic additives & compounding.** v.8, n.2, p.24-27, 2006.

McLELLAN, M. R.; PADILLA-ZAKOUR, O. I. Juice processing. In: BARRETT, D. M.; SOMOGYI, L.; RAMASWAMY, H. **Processing fruits – Science and Technology.** New York: CRC Press, 2005. 864p.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory evaluation techniques.** 3. ed. Florida – USA: CRC Press, 1999. 354p.

MELLO, A. A.; TRUGO, L. C. Tipificação odorífera de compostos voláteis do café. In: FRANCO, M. R. B. **Aroma e sabor de alimentos: Temas atuais.** São Paulo: Livraria Varela, p. 169-175, 2004.

MILLER, J. M. **Chromatography – concepts and contrasts.** 2<sup>nd</sup>. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 490p.

MIRHOSSEINI, H.; SALMAH, Y.; NAZIMAH, S. A. H.; TAN, C. P. Solid-phase microextraction for headspace analysis of key volatile compounds in orange beverage emulsion. **Food Chem.** v. 105, p. 1659-1670, 2007.

MOSCAVITCH, S. D.; SZYPER-KRAVITZ, M.; SHOENFELD, Y. Olfacto: uma visão pessoal integrando neurodegeneração e autoimunidade. **Acta Reumatol. Port.** v.34, p.190-196, 2009.

MURRAY, J. M.; DELAHUNTY, C. M.; BAXTER, I. A. Descriptive sensory analysis: past, present and future. **Food Res. Int.** v.34, p.461-471, 2001.

NISPEROS-CARRIEDO, M. O.; SHAW, P. E. Comparison of volatile flavor components in fresh and processed orange juices. **J. Agric. Food Chem.** v.38, p. 1048-1052, 1990.

OLIVEIRA, E. R. M. **Análise de flavor por microextração em fase sólida (SPME)**. 2006, 62f. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

OLIVEIRA, J. C.; SETTI-PERDIGÃO, P.; SIQUEIRA, K. A. G.; SANTOS, A. C.; MIGUEL, M. A. L. Características microbiológicas do suco de laranja *in natura*. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** Campinas, v. 19, n.2, p. 241-245, abr./jun. 2006.

OLIVEIRA, T. M.; SOARES, N. F. F.; PAULA, C. D.; VIANA, G. A. Uso de embalagem ativa na inibição do escurecimento enzimático de maçãs. **Semina – Ciências Agrárias.** v. 29, n. 1, p. 117-128, 2008.

PALHARES, F. Muita sede a mitigar: no aquecido mercado de sucos de frutas, as embalagens ajudam a vender. **EmbalagemMarca.** n.99, p.14-20, 2007.

PEREZ-CACHO, P. R.; ROUSEFF, R. Processing and storage effects on orange juice aroma – A review. **J. Agric. Food Chem.** v. 56, n.21, p. 9785-9796, 2008.

PLASTICS ADDITIVES & COMPOUNDING. **Active, controlled and intelligent packaging market set to soar.** v.6, n.3, p.12, 2004.

QIAO, Y.; XIE, B. J.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; FAN, G.; YAO, X. L.; PAN, S. Y. Characterization of aroma active compounds in fruit juice and peel oil of jinchen sweet orange fruit (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) by GC-MS and GC-O. **Molecules.** v.13, p.1333-1344, 2008.

QUEIROZ, E. C.; MENEZES, H. C. Suco de laranja. In: VENTURINI FILHO, W. G. **Tecnologia de bebidas:** Matéria-prima, processamento, BPF/APPCC, legislação e mercado. São Paulo: Editora Edgard Blücher, p. 221-254, 2005.

QUINTAVALLA, S.; VICINI, L. Antimicrobial food packaging in meat industry. **Meat Sci.** v. 62, p. 373-380, 2002.

QUINTEIRO, L. M. C.; NOBRE, A. L. R.; FERREIRA, A. B. B.; GODOY, R. L. O.; CASTRO, I. M. Microextração em fase sólida: fundamentos e aplicações em análise de alimentos. **B. CEPPA.** v. 21, n. 1, p. 1-30, 2003.

RAIMUNDO, E.; KRÜGER, R. L.; DI LUCCIO, M.; CICHOSKI, A. J. Cor, viscosidade e bactérias lácticas em suco de laranja pasteurizado e submetido ao efeito da luz durante o armazenamento. **Alim. Nutr.** v. 18, n. 4, p. 449-456, 2007.

RIBEIRO JÚNIOR, C. P. **Desenvolvimento de um processo combinado de evaporação por contato direto e permeação de vapor para tratamento de sucos de fruta.** 2005, 390f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

RIU-AUMATELL, M.; CASTELLARI, M.; LÓPEZ-TAMAMES, E.; GALASSI, S.; BUXADERAS, S. Characterisation of volatile compounds of fruit juices and nectars by HS/SPME and GC/MS. **Food Chem.** v. 87, p. 627-637, 2004.

ROBARDS, K.; ANTOLOVICH, M. Methods for assessing the authenticity of orange juice – A review. **Analyst**. v. 120, n.1, p. 1-28, 1995.

ROBERTSON, G. L. **Food packaging – principles and practice**. USA: Marcel Dekker, 1993. 676p.

ROONEY, M. L. **Active Food Packaging**. 1st. ed., London: Blackie Academic & Professional, 1995. 260p.

ROSS, C. F. Sensory science at the human-machine interface. **Trends Food Sci. Technol.** v.20, p.63-72, 2009.

SADLER, G.; PARISH, M.; DAVIS, J.; VAN CLIEF, D. Flavor – package interaction. In: ROUSSEF, R. L.; LEAHY, M. M. **Fruit flavors: biogenesis, characterization and authentication**. USA: American Chemical Society, p. 202-210, 1995.

SAJILATA, M. G.; SAVITHA, K.; SINGHAL, R. S.; KANETKAR, V. R. Scalping of flavors in packaged foods. **Compr. rev. food sci. food safety**. v. 6, p. 17-35, 2007.

SCENTSATIONAL TECHNOLOGIES. Disponível em:<  
[www.scentsationaltechnologies.com](http://www.scentsationaltechnologies.com)>. Acesso em: 19 fev. 2010.

SCHALLER, E.; BOSSET, J. O.; ESCHER, F. 'Electronic noses' and their application to food. **Lebensm.-Wiss. U.-Technol.** v.31, p.305-316, 1998.

SELLI, S.; CABAROGLU, T.; CANBAS, A. Volatile flavour components of orange juice obtained from the cv. Kozan of Turkey. **J. Food Comp. Anal.** v. 17, p. 789-796, 2004.

SHAW, P. E.; MOSHONAS, M. G.; BUSLIG, B. S. Multivariate analysis for classification of commercial orange juice products by volatile constituents using headspace gas chromatography. In: ROUSSEF, R. L.; LEAHY, M. M. **Fruit**

**flavors:** biogenesis, characterization and authentication. USA: American Chemical Society, p. 33-47, 1995.

SHAW, P. E.; ROUSEFF, R. L.; GOODNER, K. L.; BAZEMORE, R. NORDBY, H. E.; WIDMER, W. W. Comparison of headspace GC and electronic sensor techniques for classification of processed orange juices. **Lebensm.-Wiss. U.-Technol.** v.33, p.331-334, 2000.

SIEGMUND, B.; DERLER, K.; PFANNHAUSER, W. Chemical and sensory effects of glass and laminated carton packages on fruit juice products – still a controversial topic. **LWT - Food Sci. Technol.** v.37, p. 481-488, 2004.

SILVA, M. A. A. P.; SAMPAIO, K. L.; BERTOLINI, A. C. CG-olfatometria (CGO): uma revisão. In: FRANCO, M. R. B. **Aroma e sabor de alimentos: Temas atuais.** São Paulo: Livraria Varela, p. 29-46, 2004.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 6. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2000. 460p.

STEFFEN, A.; PAWLISZYN, J. Analysis of flavor volatiles using headspace solid-phase microextraction. **J. Agric. Food Chem.** v. 44, p. 2187-2193, 1996.

STONE, H.; SIDEL, J. L. **Sensory Evaluation Practices.** 2<sup>nd</sup> ed. USA: Academic Press, 1993, 338p.

STRANDBURG, G.; DeLASSUS, P. T.; HOWELL, B. A. Thermodynamics of permeation of flavors in polymers – prediction of solubility coefficients. In: RISCH, S. J.; HOTCHKISS, J. H. **Food and packaging interactions II.** Washington: American Chemical Society, p. 133-148, 1991.

SUGAI, A. Y.; SHIGEOKA, D. S.; BADOLATO, G. G.; TADINI, C. C. Análise físico-química e microbiológica do suco de laranja minimamente processado armazenado em lata de alumínio. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** Campinas, v. 22, n.3, p. 233-238, set./dez. 2002.

TAWFIK, M. S.; DEVLIEGHERE, F.; HUYGHEBAERT, A. Influence of d-limonene absorption on the physical properties of refillable PET. **Food Chem.** v. 61, n. 1, p. 157-162, 1998.

TEIXEIRA, L.; LOPES, F. F.; NEVES, M. F. Comportamento do jovem consumidor de laranja *in natura* e suco no estado de São Paulo. *Administração e Economia*. **Laranja**, v. 25, n.2, p. 259-275, 2004.

THOMAS-DANGUIN, T.; ROUBY, C.; SICARD, G.; VIGOUROUX, M.; BARKAT, S.; BRUN, V.; FARGET, V.; ROUSSEAU, F.; DUMONT, J. P.; JOHANSSON, A.; BENGTZON, A.; HALL, G.; ORMEL, W.; ESSED, N.; GRAAF, C.; BOUZIGUES, S.; GOURILLON, S.; CUNAUULT, L.; ISSANCHOU, S.; HOYER, S.; SIMCHEN, U.; ZUNFT, F.; HUMMEL, T.; NIELSEN, R.; KOSKINEN, S.; TUORILA, H. Sensory analysis and olfactory perception: some sources of variation. In: DEIBLER, K. D.; DELWICHE, J. **Handbook of flavor characterization – Sensory Analysis, Chemistry and Physiology**. USA: Marcel Dekker, p. 81-97, 2004.

TRIBESS, T. B. **Estudo da cinética de inativação térmica da pectinesterase em suco de laranja natural minimamente processada**. 2003, 117f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

VERMEIREN, L., DEVLIEGHERE, F., BEEST, M. van, KRUIJF, N. de, DEBEVERE, J. Developments in the active packaging of foods. **Trends in Food Sci. Technol.** v. 10, p.77-86, 1999.

VILANOVA, M.; GENISHEVA, Z.; MASA, A.; OLIVEIRA, J. M. Correlation between volatile composition and sensory properties in Spanish Albariño wines. **Microchem. J.** 2010, doi: 10.1016/j.microc.2009.12.007.

WANG, P.; LIU, Q.; XU, Y.; CAI, H.; LI, Y. Olfactory and taste cell sensor and its applications in biomedicine. **Sensors Actuat. A.** v.139, p.131-138, 2007.

WIDDER, S.; EGGERS, M.; LOOFT, J.; VÖSSING, T.; PICKENHAGEN. New flavor compounds from orange essence oil. In: DEIBLER, K. D.; DELWICHE, J. **Handbook of flavor characterization – Sensory Analysis, Chemistry and Physiology**. USA: Marcel Dekker, p. 217-226, 2004.

YAM, K. L.; TAKHISTOV, P. T.; MILTZ, J. Intelligent packaging: concepts and applications. **J. Food Sci.** v. 70, n. 1, p. 1-10, 2005.

YAYLAYAN, V. A. Flavor chemistry: overview of flavor compounds. In: FRANCIS, F. J. **Encyclopedia of Food Science and Technology**. 2<sup>nd</sup> ed., New York: John Wiley & Sons, v. 1, p. 834-844, 2000.

ZELLNER, B. D. A.; DUGO, P.; DUGO, G.; MONDELLO, L. Gas chromatography-olfactometry in food flavour análisis. **J. Chromatogr. A** v.1186, p.123-143, 2008.

ZHANG, H.; WANG, J.; YE, S. Predictions of acidity, soluble solids and firmness of pear using electronic nose technique. **J.Food Eng.** v.86, p.370-378, 2008.

ZHU, L.; SEBURG, R. A.; TSAI, E.; PUECH, S.; MIFSUD, J. C. Flavor analysis in a pharmaceutical oral solution formulation using an electronic-nose. **J.Pharmaceut. Biomed.** v.34, p.453-461, 2004.

## CAPÍTULO 1

### DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FILMES PLÁSTICOS INCORPORADOS COM AROMA DE LARANJA

#### RESUMO

O suco de laranja *in natura* é uma das bebidas mais consumidas no mundo que, após a industrialização, apresenta alterações no aroma e no sabor. Dentre as alternativas para melhorar seu sabor, as embalagens aromatizadas apresentam-se como tecnologia promissora, visto que os compostos voláteis migram da embalagem para o produto, evitando perdas durante o processamento e o uso excessivo. Diante deste potencial e da escassez de informação sobre essa tecnologia, o presente estudo teve por objetivo desenvolver e avaliar filmes plásticos de polietileno de baixa densidade (PEBD) incorporados com diferentes aromas de laranja. Estes filmes foram obtidos por extrusão termoplástica e incorporados com 0% (controle), 15% e 20% dos aromas “idêntico ao natural” e “orange fruit”, sendo avaliados quanto à espessura, alongamento e tensão de ruptura, módulo de elasticidade, estrutura (microscopia eletrônica de varredura), estabilidade do aroma e quanto à caracterização sensorial. Os resultados indicaram que não houve diferença entre os filmes quanto à espessura e ao módulo de elasticidade ( $p > 0,05$ ), que a incorporação dos aromas influenciou na tensão de ruptura ( $p < 0,05$ ) e que não houve influência dos aromas incorporados sobre o alongamento na ruptura ( $p > 0,05$ ). As micrografias, por sua vez, indicaram poucas diferenças estruturais entre o controle e os filmes aromatizados. Quanto à estabilidade do aroma, verificaram-se perdas acentuadas dos compostos durante o armazenamento, que também foram apontadas pela análise sensorial descritiva, por meio da diminuição dos escores. Conclui-se que os filmes desenvolvidos necessitam de armazenamento especial (refrigeração, embalagem barreira) e que a transferência rápida dos compostos para o ambiente sugere o potencial dos filmes para aromatizar o suco de laranja.



**Palavras-chave:** filmes aromatizados, aroma de laranja, análise sensorial, estabilidade do aroma.

## **ABSTRACT**

The fresh orange juice is one of the most widely consumed beverages in the world, but after industrialization, it presents alterations in aroma and flavor. Among the alternatives to improve its taste, flavored packaging present themselves as promising technology, since the active compounds migrate from the packaging for the product, avoiding losses during processing and overuse. Given this potential and the scarcity of information on this technology, this study aimed at developing and evaluating plastic films of low density polyethylene (LDPE) incorporated with different orange flavors. These films were extruded thermoplastic and incorporated with 0% (control), 15% and 20% of flavorings "identical to natural" and "orange fruit", being evaluated for thickness, elongation and tensile strength, modulus of elasticity, structure (scanning electron microscopy), stability regard to flavor and sensory characteristics. The results showed no difference between the films on the thickness and elastic modulus ( $p>0.05$ ); the incorporation of flavorings influenced on the tensile strength ( $p<0.05$ ) and the flavorings incorporated did not affect the elongation at break ( $p>0.05$ ). The micrographs indicated few structural differences between the control and the flavored films. As for the stability of the aroma, there were significant losses of compounds during storage, which also were reported by descriptive sensory analysis, by decreasing scores. It is concluded that the developed films require special storage (refrigeration, packaging barrier) and the rapid transfer of compounds into the environment suggests the potential of films to flavor orange juice.

**Keywords:** flavored films, orange flavor, sensory analysis, flavor stability.

## 1- INTRODUÇÃO

O suco de laranja *in natura* é uma das bebidas mais apreciadas no mundo, fato que está relacionado à qualidade sensorial e à crescente demanda de bebidas saudáveis. Entretanto, após o processamento, suas características sensoriais são profundamente alteradas, podendo afetar a aceitação e o consumo do suco (PEREZ-CACHO & ROUSEFF, 2008; JORDÃO, 2005).

O aroma é um dos primeiros atributos sensoriais percebidos pelo consumidor e constitui uma característica chave dos cítricos, cuja composição resulta da combinação complexa de centenas de compostos voláteis – alcoóis, hidrocarbonetos, ésteres, cetonas e aldeídos – presentes em diferentes concentrações e que confere um aroma fresco, único e delicado (MIRHOSSEINI et al., 2007; GÓMEZ-ARIZA, GARCÍA-BARRERA & LORENZO, 2004; FRANCO & JANZANTTI, 2004; BERGER, 1995, ROBARDS & ANTOLOVICH, 1995).

A incorporação de aromas aos materiais plásticos já vem sendo empregada em uma série de produtos, tais como brinquedos, calçados e sacos de lixo e, mais recentemente, em embalagens para acondicionamento de alimentos e bebidas. O modo de ação destas embalagens baseia-se na liberação dos compostos voláteis para o produto, por meio de mecanismos relacionados à solubilidade química e à difusão. Tais mecanismos também regem o fenômeno de *scalping* (absorção e remoção) dos aromas, problema verificado em pequena ou grande escala nos produtos acondicionados em embalagens plásticas e que podem apresentar perda de aroma devido à absorção de parte de seus componentes pelos materiais de embalagem (MARKARIAN, 2006; BRODY, 2005; HAN & SCANLON, 2005; AHVENAINEN, 2003; BRODY, STRUPINSKY & KLINE, 2001).

Devido à forma como interage com o produto, as embalagens aromatizadas apresentam vantagens relacionadas ao fato de os aromas não serem incorporados diretamente ao alimento, evitando, assim, sua degradação durante o processamento e o uso excessivo. Além disso, segundo Markarian (2006) e Brody, Strupinsky & Kline (2001), a liberação dos aromas através de

materiais plásticos representa uma alternativa para aumentar a percepção do aroma no momento da abertura da embalagem e durante o consumo, constituindo um estímulo adicional para sua aquisição. Entretanto, estas embalagens têm na etapa de incorporação do aroma um dos pontos críticos do seu desenvolvimento, pois a temperatura de processamento habitual do polímero pode levar à perda dos componentes pela volatilização ou mudar o perfil do aroma (MARKARIAN, 2006). Esta situação acaba demandando tempo no desenvolvimento da formulação mais adequada e a necessidade de testes relacionados à estabilidade do aroma na embalagem, envolvendo análises instrumentais (GC/MS) e análises sensoriais. A análise sensorial descritiva é utilizada para descrever e quantificar os atributos sensoriais de um produto (MURRAY, DELAHUNTY & BAXTER, 2001; MEILGAARD, CIVILLE & CARR, 1999), fornecendo dados importantes que, em muitas situações, não podem ser obtidas por meio das análises instrumentais (ROSS, 2009).

Diante dos problemas relacionados à perda do aroma do suco de laranja industrializado, da sua importância para a qualidade e consumo do produto e do potencial de aplicação das embalagens aromatizadas, o presente estudo teve como objetivo desenvolver filmes plásticos incorporados com diferentes aromas de laranja e avaliá-los quanto às propriedades físicas, mecânicas e também quanto à estabilidade dos aromas durante o armazenamento dos filmes, por meio de análise instrumental e análise descritiva quantitativa.

## **2- MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1- Desenvolvimento dos filmes aromatizados**

O desenvolvimento dos filmes aromatizados, as análises físicas, mecânicas e de estabilidade do aroma foram realizados no Laboratório de Embalagens do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa, MG. Os filmes plásticos produzidos tiveram como base a resina de polietileno de baixa densidade (PEBD) cedida pela empresa Braskem (Triunfo/RS) e incorporados com os aromas de laranja “idêntico ao natural”

(aditivo com substâncias aromatizantes naturais) e “orange fruit” (óleo enriquecido com frações do óleo essencial de laranja e aroma da fase aquosa da laranja) cedidos pela empresa Döhler (Limeira/SP). Estes aromas foram adicionados à resina nas concentrações de 15% e 20% (massa/ massa do filme). O filme aromatizado foi obtido pelo processo de extrusão termoplástica em extrusora mono-rosca HAAKE Poly-Drive (Thermo/USA), cujas condições de processo e incorporação do aroma encontram-se sob processo de depósito de patente. Também foram extrusados filmes sem adição de aromas (filme controle – PEBD), que assim como os filmes aromatizados (“idêntico ao natural”: PEBD15IN e PEBD20IN, com 15% e 20% do aroma, respectivamente; “orange fruit”: PEBD15F e PEBD20F) , foram produzidos em três repetições. Os filmes obtidos foram avaliados quanto à espessura, ao alongamento e à tensão de ruptura, módulo de elasticidade, estrutura, estabilidade do aroma incorporado e quanto à análise descritiva quantitativa.

## **2.2- Análises físicas e mecânicas dos filmes desenvolvidos**

A espessura dos filmes foi medida em cinco pontos diferentes de cada amostra de filme (10 replicatas para cada tipo de filme) utilizando-se micrômetro Mitutoyo (0-25mm), enquanto que o alongamento, a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade foram avaliados por meio de ensaios realizados em máquina de teste universal (Ínstron Series 3367), utilizando-se célula de carga de 1 kN, distância entre as garras de 100 mm e velocidade de teste de 50 mm/min segundo a ASTM D882-00 (2001), com amostras previamente condicionadas, compostas por filmes cortados nas dimensões de 16,0 cm x 2,5 cm e condicionados por 48h em temperatura de 23°C ± 2°C e umidade relativa de 50% ± 5%. As avaliações mecânicas e de espessura foram conduzidas em delineamento inteiramente casualizado, com 3 repetições, e os resultados obtidos foram submetidos a análise de variância e teste de Dunnett ao nível de 5% de significância, utilizando-se o programa estatístico SAS, versão 9.1, licenciado para a Universidade Federal de Viçosa.

A estrutura dos filmes, verificada por meio de cortes transversais e pela vista lateral, foi observada em microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo 1430VP, no Núcleo de Microscopia e Microanálise da Universidade Federal de Viçosa. Nesta análise, amostras do filme PEBD, PEBD20IN e PEBD20F foram fixados em suporte (*stub*) de alumínio com fita adesiva dupla-face e recobertos com ouro. Um potencial de aceleração de 20 kV foi utilizado.

### **2.3- Avaliação da estabilidade do aroma**

A estabilidade dos aromas incorporados aos filmes foi avaliada a cada 10 dias, durante o período de armazenamento de 40 dias sob temperatura ambiente ( $27^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ), com a avaliação baseando-se no comportamento do linalol, citral e octanal – considerados entre os componentes mais representativos para o aroma do suco de laranja – e do limoneno, composto presente em maior concentração na laranja (GÓMEZ-ARIZA, GARCÍA-BARRERA & LORENZO, 2004; ROBARDS & ANTOLOVICH, 1995).

#### **2.3.1- Preparo das amostras**

As amostras foram previamente preparadas por meio da microextração em fase sólida (SPME). Nesta etapa, a concentração e extração dos voláteis de cada amostra foram realizadas segundo metodologia proposta por Oliveira (2006) para suco de laranja e adaptada neste estudo para os filmes. Para tanto, pesou-se aproximadamente 0,2 g dos filmes, os quais foram dispostos em *vials* de 10 mL e lacrados. As amostragens foram realizadas diretamente no *headspace*, sob temperatura ambiente. O método de análise consistiu na exposição da fibra revestida de material adsorvente (fibra de polidimetilssiloxano (PDMS-100  $\mu\text{m}$ ), Supelco/USA) durante 20 minutos para a adsorção dos analitos, seguido pela dessorção no cromatógrafo gasoso, durante 4 minutos.

### **2.3.2- Análise cromatográfica**

As análises dos componentes foram realizadas em cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (GC/MS) – Cromatógrafo gasoso Shimadzu GC 17-A, com detector de massas Shimadzu QP-5050A, tendo como fonte de ionização o impacto eletrônico com 70 ev. As condições de análise foram adaptadas da metodologia proposta por Jordán, Goodner & Laencina (2003) para suco de laranja, utilizando-se coluna DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m); gás de arraste Hélio (com fluxo de 1,3 mL/min); temperaturas de injetor e interface de 250°C e 280°C, respectivamente; injetor do tipo *split/splitless* no modo split, razão 1:20 e temperatura programada (temperatura inicial de 50°C mantida por dois minutos, elevação até 85°C a 1,5°C/min e aumento até a temperatura final de 160°C a uma taxa de 2,5°C/min). Para a quantificação, utilizou-se o método do padrão externo, baseado no preparo das curvas de calibração com diferentes concentrações dos padrões mencionados (citral: 12,50 a 500 mg.kg<sup>-1</sup>; limoneno: 2,75 a 2750 mg.kg<sup>-1</sup>; linalol: 20 a 200 mg.kg<sup>-1</sup>; octanal: 1,56 a 312,50 mg.kg<sup>-1</sup>) fornecidos pela Sigma-Aldrich com pureza de 95% e solubilizados com hexano (Vetec), sendo, após o preparo, injetadas na forma líquida (volume de injeção de 2,0  $\mu$ L).

As avaliações cromatográficas foram realizadas em delineamento inteiramente casualizado, com parcelas subdivididas, tendo nas parcelas os cinco filmes desenvolvidos (PEBD, PEBD15IN, PEBD20IN, PEBD15F e PEBD20F) e nas subparcelas os cinco tempos de avaliação (0, 10, 20, 30 e 40 dias), com três repetições. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância, com uso do programa estatístico SAS, versão 9.1, licenciado para a Universidade Federal de Viçosa.

### **2.4- Análise descritiva quantitativa dos filmes desenvolvidos**

Esta metodologia envolveu as seguintes etapas: recrutamento dos candidatos, pré-seleção dos candidatos, levantamento dos termos descritivos, treinamento, testes preliminares, seleção dos julgadores, avaliação das amostras e análise dos resultados (MEILGAARD, CIVILLE & CARR, 1999).

O recrutamento dos candidatos foi realizado no Campus da Universidade Federal de Viçosa (MG), mediante distribuição de 55 questionários. Foram recrutados os voluntários que preencheram os seguintes critérios: habilidade para usar escalas, conhecimento dos termos descritivos, boa saúde, interesse, disponibilidade para participar do estudo e o fato de gostar do suco e do aroma de laranja.

Assim, 26 candidatos foram recrutados e passaram por uma etapa de pré-seleção, realizada em cabines individuais no Laboratório de Análise Sensorial dos Alimentos, do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa, MG. Esta etapa foi conduzida com a aplicação de 4 séries de testes de comparação pareada, em que foram apresentadas uma amostra do filme com 15% do aroma “idêntico ao natural” e outra com 20% do mesmo aroma (previamente identificadas como diferentes pelo teste de comparação pareada), sendo solicitado aos julgadores que indicassem a amostra com maior intensidade do aroma de laranja. Nesta etapa, foram selecionados 15 julgadores, que apresentaram pelo menos 75% de acerto.

Para obtenção dos termos descritivos, foi utilizado o método rede, em que três amostras de filme foram apresentadas aos pares para os 15 julgadores, visando identificar as similaridades e diferenças entre cada par de amostras. Os pares de amostras apresentadas foram: PEBD e PEBD20IN; PEBD e PEBD20F; e PEBD20IN e PEBD20F. Dos dados obtidos, foram escolhidos em consenso com a equipe, os termos aroma característico de laranja e aroma de casca de laranja, para compor a ficha descritiva utilizada para avaliação dos filmes. Esta ficha utilizou escala não estruturada de 9 cm, com os extremos ancorados pelos termos “nenhum” e “forte” (Figura 1).

**FICHA DE AVALIAÇÃO**

Nome: \_\_\_\_\_ Data: \_\_\_\_\_

Por favor, faça um traço vertical na escala no ponto que melhor descreve a intensidade de cada característica da amostra de filme aromatizado.

Amostra: \_\_\_\_\_

**AROMA**

Aroma característico de laranja

|-----|

NENHUM FORTE

Aroma de casca de laranja

|-----|

NENHUM FORTE

**Figura 1-** Modelo da ficha descritiva utilizada na avaliação dos filmes desenvolvidos.

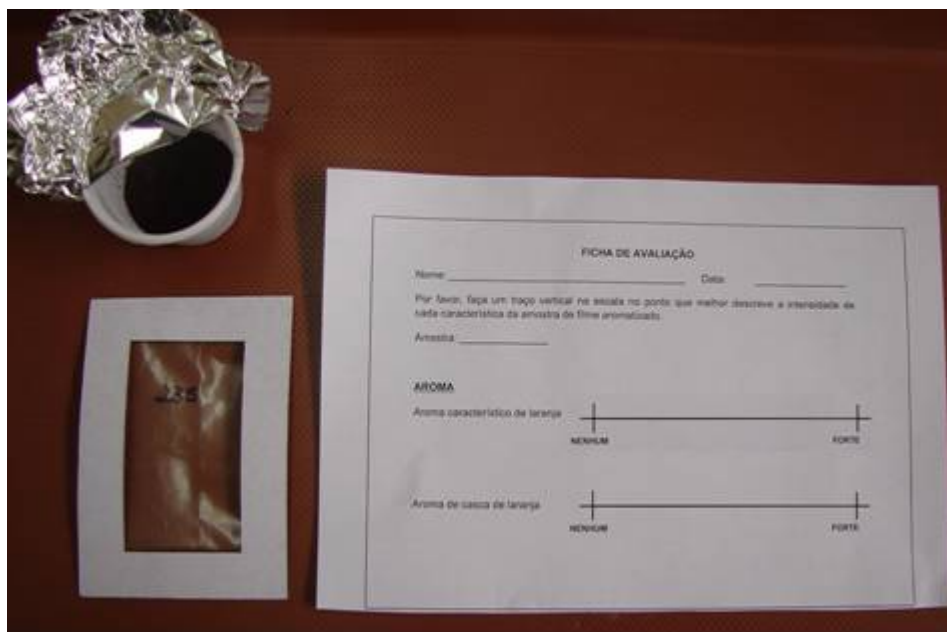
Após a definição dos termos e da ficha, procedeu-se ao treinamento dos julgadores, realizado em várias sessões com os padrões de referência para os termos descritivos (Tabela 1). Estes padrões foram preparados de forma que, para cada termo avaliado, os julgadores percebessem as sensações extremas, ou seja, os extremos da escala.

**Tabela 1-** Termos descritivos, definições e padrões de referência para os filmes de PEBD incorporados com aroma de laranja

Termos		Definições	Padrões
Aroma característico de laranja	de	sensação olfativa associada ao aroma característico da fruta	Nenhum: filme PEBD puro; Forte: filme PEBD incorporado com 25% do aroma "idêntico ao natural".
Aroma de casca de laranja		sensação olfativa associada ao aroma característico da casca de laranja (sumo)	Nenhum: filme PEBD puro; Forte: filme PEBD incorporado com 25% do aroma "orange fruit".



Após o treinamento, os julgadores foram submetidos à seleção final, realizada com os filmes PEBD, PEBD20IN e PEBD20F, que foram colados em moldura de papel cartão e apresentados de forma monádica, aleatorizada, codificados com números de três dígitos (Figura 2) e com três repetições. Nesta seleção, os julgadores foram avaliados quanto à capacidade discriminatória e à reprodutibilidade. Estas características foram verificadas por meio da análise de variância realizada para cada um dos julgadores e para cada termo descritivo, avaliando-se, como fontes de variação, as amostras e as repetições. Foram selecionados 9 julgadores (2 homens e 7 mulheres, na faixa etária de 20 a 30 anos) que apresentaram capacidade discriminatória adequada ( $pF_{amostra} \leq 0,50$ ) e reprodutibilidade ( $pF_{repetição} \geq 0,05$ ).



**Figura 2-** Forma de apresentação dos filmes desenvolvidos.

Os 9 julgadores selecionados avaliaram os filmes desenvolvidos utilizando a ficha descritiva, onde foram marcadas as intensidades de cada termo descritivo. As amostras dos filmes foram servidas de forma monádica, aleatorizada e codificadas com números de três dígitos. Entre cada avaliação, os julgadores foram orientados a fazerem uma pausa e a cheirarem pó de café para minimizar a saturação olfativa.

Com os dados coletados, realizaram-se as análises dos resultados, considerando-se o delineamento empregado na análise descritiva do aroma – delineamento em blocos casualizados com parcelas subdivididas, tendo nas parcelas os julgadores (blocos), os filmes desenvolvidos (tratamentos) e a interação julgador x filme e nas subparcelas os tempos de avaliação. Assim, os dados obtidos na avaliação dos filmes foram submetidos à análise de variância com os fatores (julgador; filme; interação julgador x filme; tempo e interação filme x tempo) para cada termo e à análise de regressão, utilizando-se o programa estatístico SAS, versão 9.1, licenciado para a Universidade Federal de Viçosa.

## **2.5- Análise de correlação entre as medidas instrumental e sensorial**

Os dados obtidos pela análise em GC/MS e pela análise descritiva, nos tempos 0, 10 e 20 dias, foram submetidos à análise de correlação de Pearson, utilizando-se o programa estatístico SAS, versão 9.1, licenciado para a Universidade Federal de Viçosa.

# **3- RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## **3.1- Propriedades físicas e mecânicas dos filmes desenvolvidos**

Os resultados obtidos para as propriedades físicas e mecânicas (Tabela 2) indicaram que os filmes desenvolvidos foram significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ) quanto à tensão e ao alongamento na ruptura, fato não observado para o módulo de elasticidade e espessura ( $p > 0,05$ ), os quais obtiveram valor médio igual a 1,77 MPa e 40  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

**Tabela 2-** Resumo da análise de variância dos parâmetros físico e mecânicos dos filmes de PEBD desenvolvidos

Parâmetros	F.V.	G.L.	Q.M.	p(F)
Espessura	Filmes	4	21,09	0,2927
	Resíduo	10	14,71	
	Total	14		
Tensão	Filmes	4	52,10	<0,0001
	Resíduo	10	2,12	
	Total	14		
Alongamento	Filmes	4	65524	0,0226
	Resíduo	10	14173	
	Total	14		
Módulo de elasticidade	Filmes	4	0,37	0,1419
	Resíduo	10	0,17	
	Total	14		

Para o parâmetro tensão de ruptura (Tabela 3), verificou-se que o filme PEBD apresentou o maior valor médio (23,42 MPa), diferenciando-se dos demais filmes, demonstrando que a incorporação dos aromas alterou a resistência dos filmes de PEBD à tração, tornando-os menos resistentes. O valor encontrado para o filme PEBD foi próximo ao mencionado pelo fabricante da resina (BRASKEM, 2009), que reporta valores entre 20 e 40 MPa para filmes de 38 µm de espessura, enquanto os valores obtidos para os filmes aromatizados foram relativamente inferiores. Este comportamento pode estar relacionado à incorporação dos aromas, visto que a forma de preparo dos filmes aromatizados diferiu da forma empregada para o filme controle. Devido ao fato de o estudo sobre embalagens aromatizadas ser recente, não existem informações disponíveis na literatura que possam ser comparadas aos resultados obtidos neste estudo.

**Tabela 3-** Comparação entre médias da tensão de ruptura (em MPa) dos filmes de PEBD aromatizados e do filme PEBD, pelo teste de Dunnett ao nível de 5% de probabilidade

Filme	Média (MPa)
PEBD	23,42
PEBD15IN	15,87*
PEBD20F	14,86*
PEBD15F	14,28*
PEBD20IN	12,78*

DMS= 3,44

\* Significativo pelo teste de Dunnett, ao nível de 5% de probabilidade.

Em relação ao alongamento na ruptura (Tabela 4), o filme PEBD não diferenciou dos filmes aromatizados ( $p>0,05$ ), indicando que neste estudo, a incorporação do aroma não influenciou no alongamento dos filmes de PEBD, isto é, no quanto os filmes esticaram em relação ao comprimento inicial até o momento da ruptura. Esta propriedade mecânica representa uma medida da habilidade do filme em esticar, sendo que valores elevados podem levar a estiramentos irregulares durante o desenrolamento de filmes plásticos, enquanto que valores muito baixos podem levar à quebra (ROBERTSON, 1993).

**Tabela 4-** Comparação entre médias percentuais do alongamento na ruptura dos filmes de PEBD aromatizados e do filme PEBD, pelo teste de Dunnett ao nível de 5% de probabilidade

<b>Filme</b>	<b>Média (%)</b>
PEBD	114,30
PEBD15F	140,90 <sup>ns</sup>
PEBD20F	135,20 <sup>ns</sup>
PEBD20IN	116,90 <sup>ns</sup>
PEBD15IN	106,00 <sup>ns</sup>

DMS= 28,097

<sup>ns</sup> Não significativo pelo teste de Dunnett, ao nível de 5% de probabilidade.

Quanto ao módulo de elasticidade, os filmes não se diferenciaram ( $p>0,05$ ). Este parâmetro, também denominado módulo de Young, é uma medida da força requerida para deformar o filme em uma dada extensão, ou seja, é um indicador da rigidez do filme, sendo que quanto maior o seu valor, maior a rigidez do filme (SARANTÓPOULOS et al., 2002; ROBERTSON, 1993). Pelos resultados obtidos, verificou-se que a flexibilidade do PEBD não foi alterada pela incorporação dos aromas.

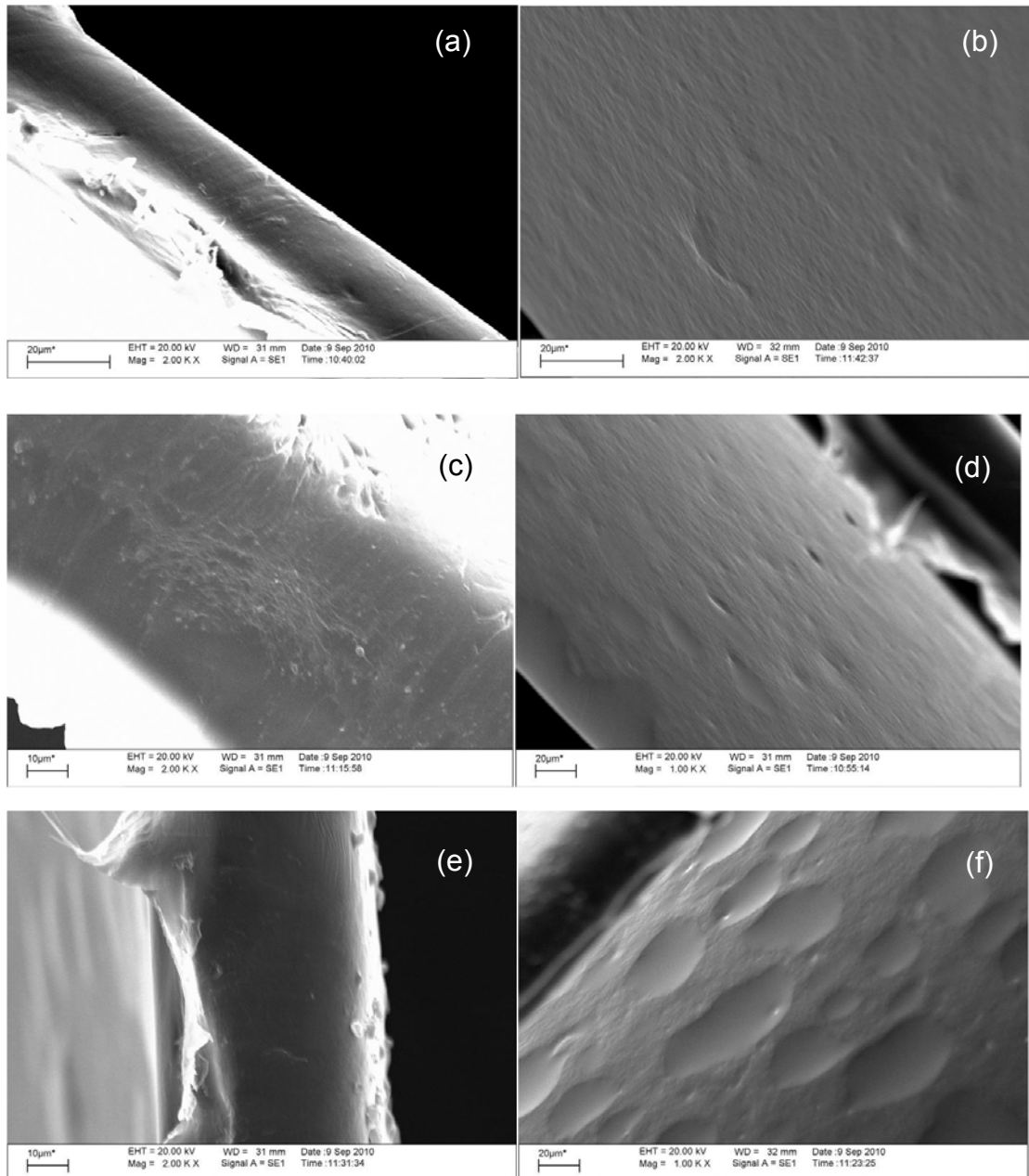
Segundo Sarantópoulos et al. (2002), as propriedades de tração são úteis para identificação e caracterização dos filmes flexíveis e expressam a resistência do material à deformação por alongamento quando submetido à tração, requerimento característico dos equipamentos de acondicionamento, dos processos de conversão e do manuseio das embalagens. Tais propriedades estão associadas, portanto, às questões críticas como produtividade, custo, perdas e segurança e dependem da espessura, das

características inerentes ao material plástico e do processo de fabricação do filme. Como os resultados obtidos na avaliação da espessura indicaram que os filmes de PEBD incorporados com aroma não diferiram do filme PEBD, deduz-se que os resultados obtidos para a tensão de ruptura pode estar relacionado à formulação e ao processo de fabricação dos filmes, visto que parte da resina foi substituída pelo *masterbatch* (preparado) de aroma. Entretanto, esta substituição não comprometeu a extrusão dos filmes, uma vez que foram obtidos filmes com boas propriedades mecânicas e com o aroma incorporado. Para chegar a este resultado, os percentuais de aromas incorporados aos filmes foram determinados por meio de testes preliminares, em que se verificou que a concentração de 25% (utilizada como padrão no treinamento de julgadores na ADQ) foi a concentração máxima passível de incorporação, sem prejuízos para a extrusão dos filmes.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram poucas diferenças entre a estrutura do filme PEBD (Figura 3) e a estrutura dos filmes PEBD20IN e PEBD20F, que apresentaram aspecto menos homogêneo. As irregularidades do filme PEBD20IN foram visíveis no corte transversal, em que se observou a formação de pequenas bolhas. O filme PEBD20F foi a amostra que apresentou de forma mais clara a influência da incorporação do aroma, visto que sua estrutura apresentou rugosidades no corte transversal e pequenas depressões na vista lateral.

Estas alterações podem estar associadas às interações dos componentes voláteis dos aromas incorporados com a resina de PEBD, que se baseiam na solubilidade química, propriedade que depende da afinidade entre os grupos funcionais dos plásticos e dos voláteis, do peso molecular e do grau de cristalinidade do polímero (SAJILATA et al., 2009; SHEUNG, MIN & SASTRY, 2004; FAYOUX, SEUVRE & VOILLEY, 1997). Neste caso, a afinidade entre os compostos e a resina de PEBD foi determinante, visto que os aromas incorporados eram de base oleosa e a resina era de natureza lipofílica, fato que levou à formação de filmes com poucas alterações estruturais, sem a presença de grandes poros e com o aroma fazendo parte da estrutura do filme. Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas

confirmaram que estas alterações não comprometeram a integridade dos filmes.



**Figura 3-** Micrografias dos filmes PEBD (corte transversal (a) e vista lateral (b)); PEBD20IN (corte transversal (c) e vista lateral (d)) e PEBD20F (corte transversal (e) e vista lateral (f)).

### 3.2- Estabilidade do aroma

Comparando-se a massa dos componentes avaliados antes e após a extrusão (Tabela 5), verificou-se que todos os compostos apresentaram perdas elevadas, sendo superiores a 77% para o citral cis, 82% para o citral trans e o linalol, 92% para o limoneno e superiores a 92% para o octanal (composto que não foi detectado no filme PEBD15IN após a extrusão), em ambos os aromas incorporados aos filmes e nas duas concentrações estudadas. Estes valores podem estar relacionados à volatilização dos compostos (ponto de flash (volatilização), segundo o fabricante: 51°C para o aroma “idêntico ao natural” e 31°C para o “orange fruit”) e à alta temperatura empregada na extrusão.

**Tabela 5-** Massa dos compostos avaliados antes e após a extrusão

Filmes	Compostos	Massa do composto em mg (por 0,2g de material polimérico)		Perdas (%)
		Antes da extrusão	Após a extrusão	
PEBD15IN	Citral cis	0,078	0,017	77,95
	Citral trans	0,160	0,026	83,59
	Limoneno	6,234	0,420	93,26
	Linalol	0,142	0,025	82,57
	Octanal	0,004	0,000	100,00
PEBD20IN	Citral cis	0,104	0,021	79,83
	Citral trans	0,214	0,037	82,53
	Limoneno	8,312	0,562	93,24
	Linalol	0,189	0,031	83,43
	Octanal	0,005	0,000	95,87
PEBD15F	Citral cis	0,130	0,023	82,55
	Citral trans	0,178	0,029	83,60
	Limoneno	6,107	0,427	93,00
	Linalol	0,203	0,035	82,56
	Octanal	0,110	0,009	92,12
PEBD20F	Citral cis	0,173	0,030	82,64
	Citral trans	0,237	0,039	83,72
	Limoneno	8,143	0,583	92,84
	Linalol	0,271	0,043	84,00
	Octanal	0,146	0,011	92,69

Em relação à estabilidade dos aromas nos filmes aromatizados, observou-se redução acentuada na concentração de todos os componentes avaliados. No caso do citral (Tabela 6), presente nas formas cis e trans, as perdas foram superiores a 70% em todos os filmes avaliados no 20º dia de

estocagem, sendo que, ao final do armazenamento, havia apenas traços deste composto. O citral, segundo a literatura, é um aldeído comercializado como mistura das formas cis (neral) e trans (geranial) e considerado como um componente volátil importante para o suco e o óleo da casca de laranja, apresentando odor descrito como casca de limão, cítrico, verde, lima, entre outros (PEREZ-CACHO & ROUSEFF, 2008; CHIDA et al., 2006; HÖGNADÓTTIR & ROUSEFF, 2003; BURDOCK, 2002).

**Tabela 6-** Concentração média e desvio padrão do citral ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) durante a estocagem dos filmes aromatizados

Filmes	Cis				
	Tempo (dias)				
	0	10	20	30	40
<i>PEDB15IN</i>	78,14 ± 21,11	26,20 ± 2,99	17,84 ± 4,63	tr.	tr.
<i>PEBD20IN</i>	95,28 ± 14,90	38,58 ± 10,24	21,41 ± 3,46	tr.	tr.
<i>PEBD15F</i>	102,98 ± 7,49	53,61 ± 8,48	26,00 ± 3,19	2,14 ± 0,91	tr.
<i>PEBD20F</i>	136,61 ± 16,57	63,33 ± 3,32	32,90 ± 8,79	1,67 ± 0,25	tr.
Filmes	Trans				
	Tempo (dias)				
	0	10	20	30	40
<i>PEBD15IN</i>	119,52 ± 32,12	50,09 ± 11,53	34,39 ± 15,23	tr.	tr.
<i>PEBD20IN</i>	169,62 ± 25,99	63,89 ± 17,72	40,31 ± 6,94	tr.	tr.
<i>PEBD15F</i>	132,42 ± 8,98	62,54 ± 2,67	35,60 ± 4,30	3,02 ± 1,24	tr.
<i>PEBD20F</i>	175,23 ± 11,20	86,66 ± 5,14	45,59 ± 12,84	1,27 ± 0,31	tr.

Legenda: tr.= traços

O limoneno apresentou perdas superiores a 90% aos 20 dias de armazenamento e concentração traço aos 40 dias (Tabela 7), sendo o componente encontrado em maior concentração em todos os filmes aromatizados. O fato de estar presente em grande concentração já era esperado, visto que a literatura o cita como componente majoritário do suco e do óleo da casca da laranja, mencionando que, apesar da concentração ser elevada, não apresenta grande impacto sobre o aroma da laranja (possui aroma descrito como limão, alcaçuz, fresco etc.), devido a sua percepção ser



limitada pelos altos *thresholds* (limiares de detecção) para o odor, podendo, no entanto, carrear vários componentes aromáticos (PEREZ-CACHO & ROUSEFF, 2008; CHIDA et al., 2006; HÖGNADÓTTIR & ROUSEFF, 2003; YAYLAYAN, 2000; JIA, ZHANG & MIN, 1998; SADLER et al., 1995).

**Tabela 7-** Concentração média e desvio padrão do limoneno ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) durante a estocagem dos filmes aromatizados

Filmes	Tempo (dias)				
	0	10	20	30	40
<i>PEBD15IN</i>	1908,64 ± 451,05	375,05 ± 26,31	130,99 ± 24,98	tr.	tr.
<i>PEBD20IN</i>	2553,60 ± 104,00	516,98 ± 79,17	147,9292 ± 13,80	tr.	tr.
<i>PEBD15F</i>	1941,94 ± 54,48	533,27 ± 15,65	171,02 ± 5,64	tr.	tr.
<i>PEBD20F</i>	2651,79 ± 133,39	654,16 ± 40,58	198,12 ± 29,97	tr.	tr.

Legenda: tr.= traços

O linalol foi o único componente que pode ser quantificado ao final do armazenamento, apresentando perdas superiores a 90% em todos os tratamentos avaliados (Tabela 8). Este composto foi o segundo encontrado em maior concentração e está relacionado aos aromas descritos como floral, doce, verde e cítrico (PEREZ-CACHO & ROUSEFF, 2008; ZELLNER et al., 2008; ALMEIDA, 2006; WIDDER et al., 2004; BURDOCK, 2002), sendo o álcool mais frequentemente citado como presente no suco de laranja e que apresenta um alto impacto sensorial para o produto (SAJILATA et al., 2007; ROBARDS & ANTOLOVICH, 1995).

**Tabela 8-** Concentração média e desvio padrão do linalol ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) durante a estocagem dos filmes aromatizados

Filmes	Tempo (dias)				
	0	10	20	30	40
<i>PEBD15IN</i>	112,62 ± 25,34	38,54 ± 2,14	26,00 ± 3,00	11,54 ± 1,73	7,18 ± 0,11
<i>PEBD20IN</i>	142,73 ± 9,68	51,27 ± 7,47	31,42 ± 2,20	10,81 ± 0,58	6,80 ± 0,42
<i>PEBD15F</i>	161,11 ± 8,27	71,11 ± 3,56	41,29 ± 0,81	15,65 ± 0,65	8,60 ± 0,43
<i>PEBD20F</i>	197,00 ± 26,36	85,87 ± 2,72	47,13 ± 7,31	15,48 ± 1,20	7,75 ± 0,67

O octanal foi, dentre os compostos avaliados, o que apresentou menor concentração, não sendo detectado nos filmes com o aroma “idêntico ao natural” no 10º dia de estocagem e nos filmes com o aroma “orange fruit” a partir dos 30 dias, indicando que foi um dos mais instáveis durante o armazenamento, apresentando perdas superiores a 85% para os filmes PEBD15F e PEBD20F aos 10 dias de armazenamento (Tabela 9). Estas perdas podem estar relacionadas à volatilidade do composto e ao fato de se apresentar em baixa concentração nos aromas antes da extrusão. Apesar disso, o octanal está entre os compostos mais representativos para o aroma do suco de laranja e do óleo de laranja, cujo odor é descrito como verde, cítrico, penetrante e casca de laranja (PEREZ-CACHO & ROUSEFF, 2008; CHIDA et al., 2006; HÖGNADÓTTIR & ROUSEFF, 2003; GÓMEZ-ARIZA, GARCÍA-BARRERA & LORENZO, 2004; WIDDER et al., 2004; BURDOCK, 2002; JIA, ZHANG & MIN, 1998; ROBARDS & ANTOLOVICH, 1995; TONDER et al., 1998). Devido à concentração em que foi encontrado nos filmes, existe a suposição de que o octanal apresenta maior contribuição para o aroma “orange fruit” do que para o aroma “idêntico ao natural”.

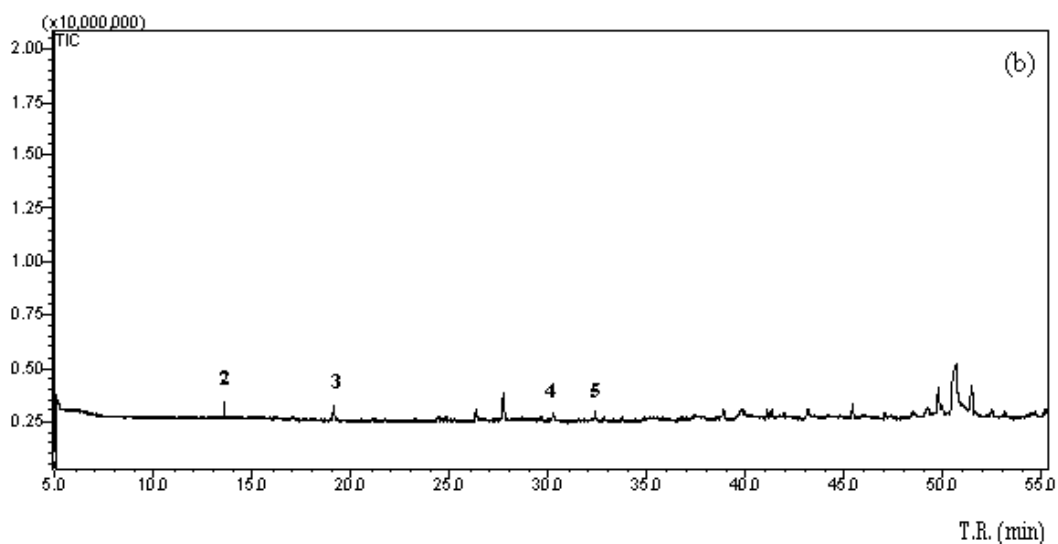
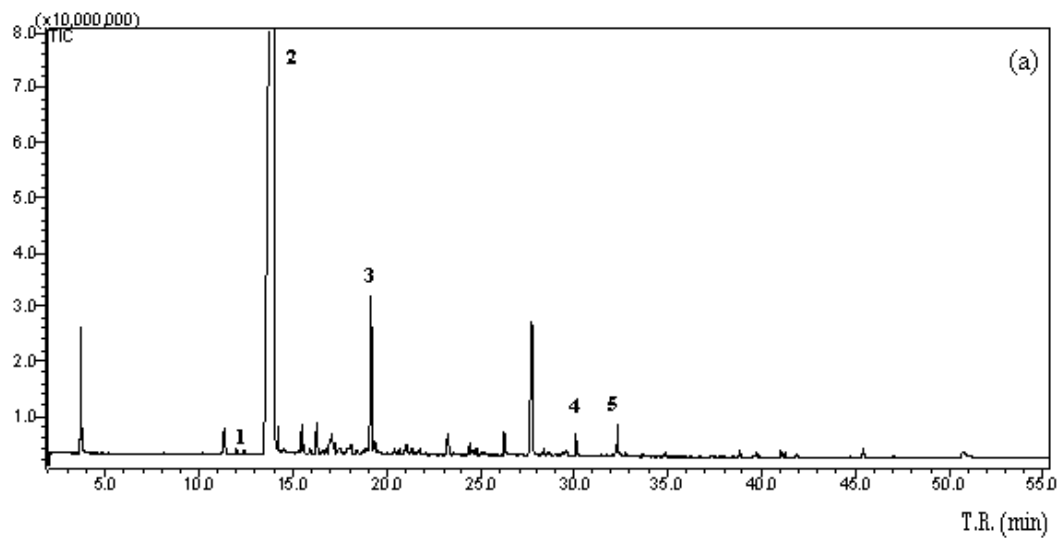
**Tabela 9-** Concentração média e desvio padrão do octanal ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) durante a estocagem dos filmes aromatizados

Filmes	Tempo (dias)				
	0	10	20	30	40
<i>PEBD15IN</i>	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<i>PEBD20IN</i>	0,91 ± 0,64	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<i>PEBD15F</i>	39,25 ± 3,44	3,25 ± 0,47	tr.	n.d.	n.d.
<i>PEBD20F</i>	48,59 ± 25,65	5,05 ± 0,62	tr.	n.d.	n.d.

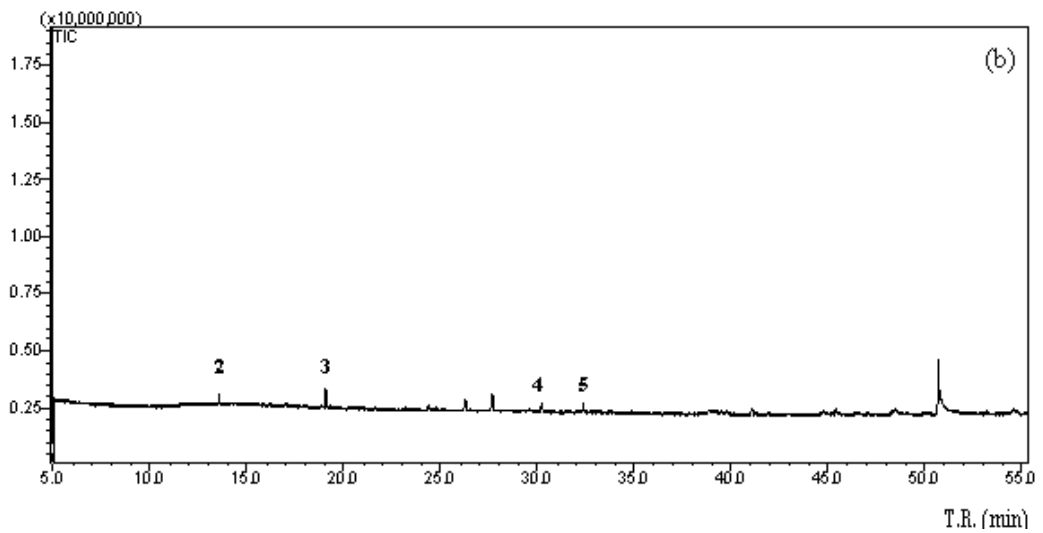
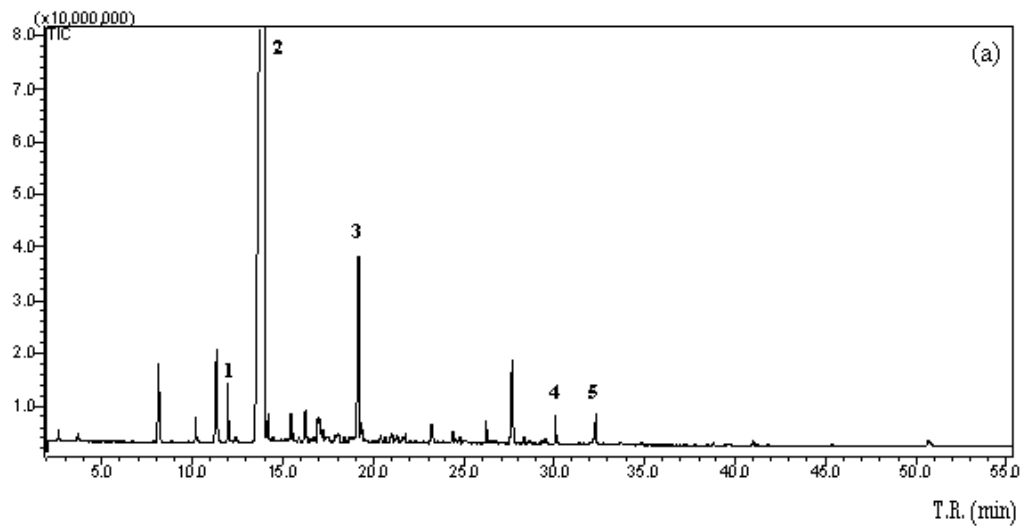
Legenda: tr.= traços; n.d.= não detectado.

Nas Figuras 4 e 5 estão os cromatogramas dos filmes PEBD20IN e PEBD20F, em que se observa o perfil de voláteis destes filmes, no início e ao final do armazenamento. Na Figura 6, por sua vez, pode ser observado com maior clareza o comportamento dos compostos avaliados durante a estocagem. Os resultados obtidos indicam que os filmes desenvolvidos não

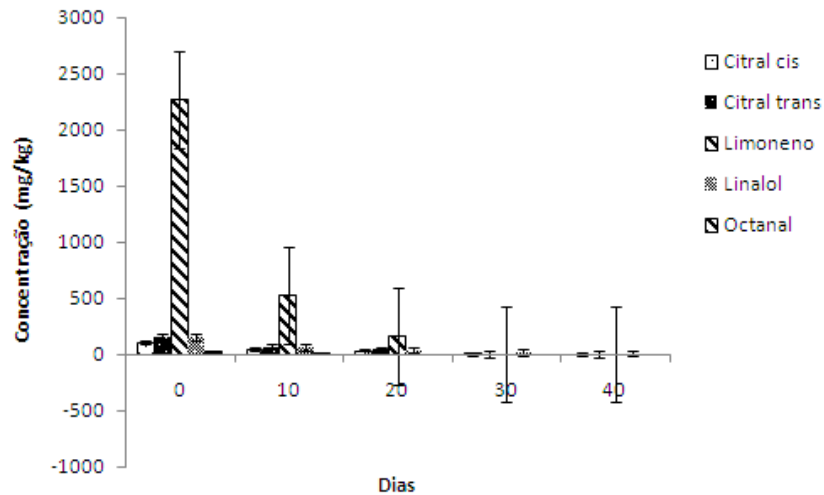
devem ser armazenados expostos ao ambiente, necessitando de uma embalagem que os proteja contra a perda de voláteis ou que sejam combinados a materiais com baixa permeabilidade aos voláteis. Entretanto, também podem indicar o potencial destes filmes para aromatizar o suco de laranja, dada à rapidez com que os componentes migraram para o ambiente, fato importante quando se considera a grande afinidade destes pelo polietileno e que está relacionada à polaridade (tanto a resina quanto os compostos possuem caráter apolar) (SAJILATA et al., 2007; FAYOUX, SEUVRE & VOILLEY, 1997). Neste contexto, deve-se ressaltar, também, as condições de temperatura em que os filmes foram estocados ( $30^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$ ), visto que a temperatura é um parâmetro com grande influência sobre os fenômenos de transferência de massa, neste caso, na migração dos compostos voláteis dos filmes para o ambiente (quanto maior a temperatura, maior a migração dos compostos para a região menos concentrada), podendo ser diminuída para desacelerar o processo de migração. Além disso, o tipo de matriz do alimento a ser acondicionado pelo filme aromatizado deve ser considerado, visto que a migração é influenciada, também, pelo grau de afinidade dos constituintes do alimento com os compostos migrantes, relacionando-se com a polaridade, composição química, concentração etc. (SAJILATA et al., 2007; HAN & SCANLON, 2005).



**Figura 4-** Cromatogramas do filme PEBD20IN no tempo 0 (a) e aos 40 dias de armazenamento (b); Legenda: T.R.= tempo de retenção; 1- octanal (12,02 min), 2- limoneno (13,64 min), 3- linalol (19,15 min), 4- citral (cis- 30,27 min), 5- citral (trans- 32,39 min).



**Figura 5-** Cromatogramas do filme PEBD20F no tempo 0 (a) e aos 40 dias de armazenamento (b); Legenda: T.R.= tempo de retenção; 1- octanal (12,02 min), 2- limoneno (13,64 min), 3- linalol (19,15 min), 4- citral (cis- 30,27 min), 5- citral (trans- 32,39 min).



**Figura 6-** Variação da concentração dos compostos avaliados durante a estocagem dos filmes aromatizados.

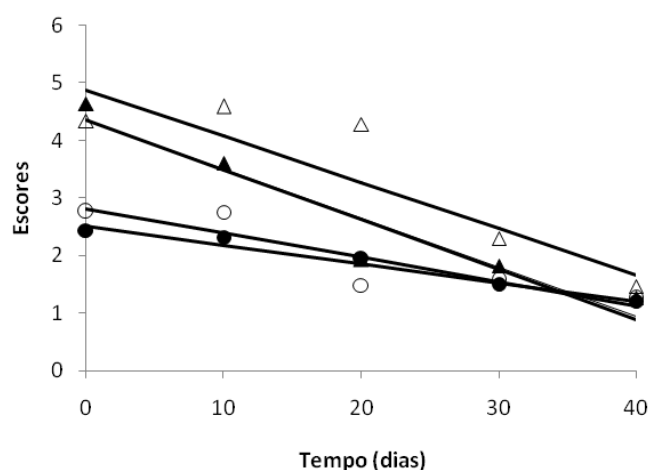
### 3.3- Perfil descritivo do aroma dos filmes desenvolvidos

Os resultados obtidos (Tabela 10) demonstraram que houve influência dos filmes, do tempo de estocagem e da interação entre os filmes e o tempo de estocagem ( $p < 0,05$ ). A interação julgador x filme não foi significativa ( $p > 0,05$ ), dispensando a correção dos resultados referentes ao teste F da amostra e demonstrando que os julgadores avaliaram as amostras adequadamente, sem discordâncias dentro da equipe.

**Tabela 10-** Resumo da análise de variância das características sensoriais dos filmes aromatizados

<b>Atributo</b>	<b>F.V.</b>	<b>G.L.</b>	<b>Q.M.</b>	<b>F</b>	<b>p(F)</b>
Aroma característico de laranja	Julgador	8	85,50		
	Filme	3	58,43	11,28	<0,0001
	Julgador x filme	24	3,03	0,59	0,9287
	Erro a	72	5,18		
	Tempo	4	102,39	23,50	<0,0001
	Filme x tempo	12	7,88	1,81	0,0449
	Erro b	416	4,36		
Aroma de casca de laranja	Julgador	8	76,49		
	Filme	3	146,46	34,12	<0,0001
	Julgador x filme	24	6,86	1,60	0,0662
	Erro a	72	4,29		
	Tempo	4	123,66	26,19	<0,0001
	Filme x tempo	12	15,24	3,23	0,0002
	Erro b	416	4,72		

Assim, avaliando cada filme, em função do tempo, verificou-se que, para o atributo aroma característico de laranja (Figura 7), o modelo que melhor se ajustou para todos os tratamentos avaliados foi o de 1º grau, com os filmes PEBD20IN e PEBD15IN apresentando os maiores escores iniciais. A partir do 20º dia de estocagem, o comportamento dos filmes PEBD15IN, PEBD15F e PEBD20F se aproximaram, demonstrando queda acentuada nos escores do filme PEBD15IN. Ao final da avaliação, todos os tratamentos apresentaram escores médios semelhantes, indicando que, no decorrer do armazenamento, houve perda do aroma, ao ponto de os julgadores não distinguirem as amostras quanto ao aroma característico de laranja.



▲ PEBD15IN :  $\hat{y} = 4,35926 - 0,08670 \text{ tempo}; R^2 = 0,91$   
 △ PEBD20IN :  $\hat{y} = 4,87556 - 0,08019 \text{ tempo}; R^2 = 0,89$   
 ● PEBD15F :  $\hat{y} = 2,50370 - 0,03274 \text{ tempo}; R^2 = 0,97$   
 ○ PEBD20F :  $\hat{y} = 2,80444 - 0,04185 \text{ tempo}; R^2 = 0,82$

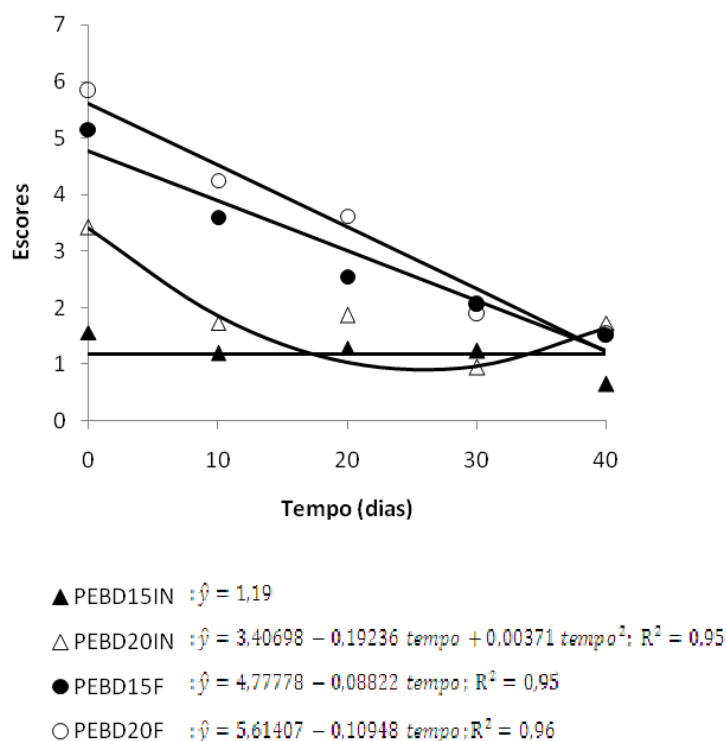
**Figura 7-** Escores médios relativos ao aroma característico de laranja durante o armazenamento dos filmes aromatizados.

Em relação ao atributo aroma de casca de laranja (Figura 8), os filmes com o aroma “orange fruit” apresentaram os maiores escores iniciais e comportamento linear, enquanto o filme PEBD15IN não apresentou regressão, mantendo-se estável e com a menor intensidade para o termo avaliado durante todo o armazenamento. Em relação ao filme PEBD20IN, verificou-se que o modelo de melhor ajuste foi o de 2º grau. Aos 40 dias, os escores médios de cada tratamento foram próximos, indicando perda do aroma e dificuldade dos julgadores em distinguirem as amostras.

Apesar de grande parte do aroma ter se volatilizado durante a extrusão, os dados obtidos pela análise sensorial descritiva indicam que os dois tipos de aroma incorporados aos filmes foram percebidos e diferenciados até os 20 dias de avaliação. Este fato demonstra a importância e a contribuição deste tipo de análise para o desenvolvimento dos filmes aromatizados, dada a capacidade de percepção do aroma pelos julgadores, sendo que os aromas são, muitas vezes, constituídos por voláteis presentes em concentrações inferiores aos



limites detectáveis pelos equipamentos empregados nas avaliações instrumentais.



**Figura 8-** Escores médios relativos ao aroma de casca de laranja durante o armazenamento dos filmes aromatizados.

### 3.4- Correlação entre as medidas instrumental e sensorial

De uma forma geral, os resultados da análise descritiva quantitativa foram condizentes com os dados apresentados pela análise em GC/MS, visto que a diminuição dos escores acompanhou a redução da concentração dos compostos avaliados. Para confirmar esta tendência, os resultados da cromatografia gasosa/espectrometria de massas e da ADQ foram submetidos à análise de correlação de Pearson. Nesta análise, foram utilizados os dados obtidos até os 20 dias de armazenamento (período máximo de estocagem em que o limoneno e o citral puderam ser quantificados).

Desta forma, verificou-se que no tempo 0, o termo aroma característico de laranja correlacionou-se negativamente ( $p < 0,05$ ) com os compostos linalol e

citral cis (coeficientes de correlação de Pearson: -0,65 e -0,62), não apresentando correlação nos demais tempos avaliados (Tabela 11). Este fato demonstra que o linalol e o citral cis contribuíram, inicialmente, de forma negativa para o aroma característico de laranja e que a redução nas concentrações destes compostos, durante a estocagem, não afetou a percepção deste aroma. Já o termo aroma de casca de laranja apresentou correlação positiva ( $p < 0,05$ ) com o linalol e o citral cis no tempo 0; com o linalol, citral cis, limoneno e citral trans aos 10 dias e com o citral cis, linalol e limoneno aos 20 dias de estocagem. Estes dados demonstram a importância do linalol e do citral cis para o aroma “orange fruit” e o número de compostos correlacionados aumentando com a perda do aroma.

**Tabela 11-** Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre as médias dos atributos sensoriais e os compostos voláteis avaliados por GC/MS

<b>Tempo 0</b>				
<b>Atributos sensoriais</b>	<b>Coeficiente de correlação de Pearson (r)/(p)</b>			
	<b>Compostos voláteis</b>			
	Citral cis	Citral trans	Limoneno	Linalol
Aroma característico de laranja	-0,61821 (0,0321)	-0,28967 (0,3611)	-0,10803 (0,7382)	-0,65443 (0,0209)
Aroma de casca de laranja	0,78216 (0,0026)	0,52643 (0,0787)	0,43657 (0,1559)	0,81892 (0,0011)
<b>Tempo 10 dias</b>				
<b>Atributos sensoriais</b>	<b>Coeficiente de correlação de Pearson (r)/p</b>			
	<b>Compostos voláteis</b>			
	Citral cis	Citral trans	Limoneno	Linalol
Aroma característico de laranja	-0,44442 (0,1478)	-0,24335 (0,4460)	-0,26394 (0,4071)	-0,48153 (0,1129)
Aroma de casca de laranja	0,83101 (0,0008)	0,71780 (0,0086)	0,75758 (0,0043)	0,89691 ( $< 0,0001$ )
<b>Tempo 20 dias</b>				
<b>Atributos sensoriais</b>	<b>Coeficiente de correlação de Pearson (r)/p</b>			
	<b>Compostos voláteis</b>			
	Citral cis	Citral trans	Limoneno	Linalol
Aroma característico de laranja	-0,42722 (0,1660)	0,03447 (0,9153)	-0,42182 (0,1720)	-0,46382 (0,1288)
Aroma de casca de laranja	0,86834 (0,0002)	0,37809 (0,2256)	0,81477 (0,0012)	0,84725 (0,0005)

p= nível de significância.

O fato de se ter observado correlação positiva somente entre o termo aroma de casca de laranja e os voláteis avaliados é compreensível, pois os odores destes compostos são descritos, entre outros termos, como verde e cítrico (ALMEIDA, 2006), os quais estão muitas vezes relacionados ao aroma da casca de cítricos. Além disso, segundo Stashenko et al. (1996), eles estão presentes em concentrações consideráveis no óleo proveniente da casca da laranja, uma das matérias-primas do aroma “orange fruit”, fato que também é compartilhado por Chida et al. (2006), que mencionam o limoneno, o linalol e o octanal como compostos de impacto característico para o óleo da laranja valência. Corroborando com os resultados obtidos, Burgard (1995) também observou correlação entre a análise descritiva e a avaliação em GC/MS, verificando que, em diferentes tipos de suco de laranja, os compostos linalol, neral (citral cis), octanal e limoneno estavam correlacionados ao aroma de casca de laranja. Estes dados reforçam a importância dos voláteis avaliados na formação deste aroma e ajudam a explicar o fato de a correlação ter aumentado com o tempo (relação entre a redução na concentração dos voláteis e a diminuição da percepção do aroma de casca de laranja).

Outras pesquisas também vêm demonstrando a existência da correlação entre os dados obtidos pelas análises sensorial e instrumental, tal como observado para aguardentes vínicas envelhecidas (CALDEIRA et al., 2008), cachaça (JANZANTTI, 2004; FURTADO, 1995), mel (BASTOS et al., 2002) etc. O estudo da correlação entre tais avaliações vêm ganhando importância, pois permite prever a qualidade sensorial a partir de medidas instrumentais (POWERS, 1992 *apud*. BASTOS et al., 2002).

Assim, diante dos dados apresentados, verifica-se que houve correspondência entre a avaliação sensorial e a análise instrumental, cujos dados se complementaram e foram importantes na avaliação do comportamento dos filmes aromatizados durante o armazenamento em temperatura ambiente.

#### 4- CONCLUSÃO

A incorporação dos aromas de laranja aos filmes de PEBD não alterou a espessura, o módulo de elasticidade e o alongamento, mas provocou uma mudança no parâmetro tensão de ruptura (filmes aromatizados mais fracos que o controle). As micrografias obtidas no MEV indicaram poucas diferenças estruturais entre o filme PEBD e os filmes PEBD20IN e PEBD20F. Apesar das alterações observadas, o desenvolvimento dos filmes e sua produção podem ser considerados satisfatórios, visto que a extrusão do material não foi comprometida e que houve incorporação dos aromas.

O estudo sobre a estabilidade dos aromas nos filmes demonstrou redução acentuada na concentração de todos os componentes avaliados e do aroma como um todo, fato comprovado pela análise descritiva quantitativa realizada com julgadores treinados, em que se verificou diminuição significativa dos escores atribuídos aos termos aroma característico de laranja e aroma de casca de laranja. Estes resultados indicam que os filmes aromatizados desenvolvidos necessitam de maior cuidado quanto ao armazenamento, ao mesmo tempo em que revelam o potencial destes filmes para aromatizar o suco de laranja, dada a rapidez com que os compostos foram liberados para o ambiente. Desta forma, estudos complementares, realizados com o próprio alimento, são necessários para confirmar esta suposição.

#### 5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHVENAINEN, R. Active and intelligent packaging- an introduction. In: AHVENAINEN, R. **Novel food packaging techniques**. 1st ed., Cambridge: CRC Press, p. 5-21, 2003.

ALMEIDA, S. B. **Efeito de diferentes aromas cítricos sobre a qualidade e estabilidade sensoriais de suco de laranja pronto para beber**. 2006, 189f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). FEA, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting**. ASTM D882-00. In: ASTM Standards on Disc. Philadelphia: ASTM, 2001. v.08.01, 9 p.

BASTOS, D. H. M.; FRANCO, M. R. B.; SILVA, M. A. A. P.; JANZANTTI, N. S.; MARQUES, M. O. M. Composição de voláteis e perfil de aroma e sabor de méis de eucalipto e laranja. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** v.22, n.2, p.122-129, 2002.

BERGER, R. G. **Aroma Biotechnology**. New York: Springer, 1995. 240p.

BRASKEM. **Folha de dados - Polietileno de baixa densidade EB853**. Disponível em: <[http://www.braskem.com.br/upload/portal\\_braskem/pt/produtos\\_e\\_servicos/foha\\_dados/EB853\\_por\\_rev.3.pdf](http://www.braskem.com.br/upload/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/foha_dados/EB853_por_rev.3.pdf)>. Acesso em: 26 nov. 2009.

BRODY, A. L. RFID and Active Packaging Among Topics in New Orleans. **Food Technol.** v. 59, n. 6, p. 108-111, June/2005.

BRODY, A. L.; STRUPINSKY, E. R.; KLINE, L. R. Aroma emissions from plastics. In: BRODY, A. L.; STRUPINSKY, E. R.; KLINE, L. R. **Active packaging for food applications**. USA: CRC Press LLC, 2001. 220p.

BURDOCK, G. A. **Fenaroli's Handbook of flavor ingredients**. 4<sup>th</sup> ed. USA: CRC Press, 2002. 1831p.

BURGARD, D. R. Chemical and sensory correlations for orange juice. In: ROUSSEF, R. L.; LEAHY, M. M. **Fruit flavors: biogenesis, characterization and authentication**. USA: American Chemical Society, p. 21-32, 1995.

CALDEIRA, I.; SOUSA, R. B.; BELCHIOR, A. P.; CLÍMACO, M. C. A sensory and chemical approach to the aroma of wooden aged lourinhã wine brandy. **Ciência Téc. Vitiv.** v.23, n.2, p.97-110, 2008.

CHIDA, M.; YAMASHITA, K.; IZUMIYA, Y.; WATANABE, K.; TAMURA, H. Aroma impact compounds in three *citrus* oils: cross-matching test and correspondence analysis approach. **J. Food Sci.** v. 71, n.1, p. 54-58, 2006.

FAYOUX, S. C.; SEUVRE, A. M.; VOILLEY, A. J. Aroma transfers in and through plastic packagings: orange juice and *d*-limonene. A review. Part II: overall sorption mechanisms and parameters- a literature survey. **Packag. Technol. Sci.** v. 10, p. 145-160, 1997.

FRANCO, M. R. B.; JANZANTTI, N. S. Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor. In: FRANCO, M. R. B. **Aroma e sabor de alimentos: Temas atuais.** São Paulo: Livraria Varela, p. 17-27, 2004.

FURTADO, S. M. B. **Avaliação sensorial descritiva de aguardente de cana. Influência da composição em suas características sensoriais e correlação entre as medidas sensoriais e físico-químicas.** 1995, 99f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). FEA, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GÓMEZ-ARIZA, J. L.; GARCÍA-BARRERA, T.; LORENZO, F. Determination of flavour and off-flavour compounds in orange juice by on-line coupling of a pervaporation unit to gas chromatography-mass spectrometry. **J. Chromatogr. A.** v. 1047, p. 313-317, 2004.

HAN, J. H.; SCANLON, M. G. Mass transfer of gas and solute through packaging materials. In: HAN, J. H. **Innov. Food Packag.** USA: Elsevier-Academic Press, p. 12-23, 2005.

HÖGNADÓTTIR, A.; ROUSEFF, R. L. Identification of aroma active compounds in orange essence oil using gas chromatography-olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry. **J. Chromatog. A.** v. 998, p. 201-211, 2003.

JANZANTTI, N. S. **Compostos voláteis e qualidade de sabor da cachaça.** 2004, 179f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). FEA, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

JIA, M.; ZHANG, Q. H.; MIN, D. B. Optimization of solid-phase microextraction analysis for headspace flavor compounds of orange juice. **J. Agric. Food Chem.** v. 46, p. 2744-2747, 1998.

JORDÁN, M. J.; GOODNER, K. L.; LAENCINA, J. Deaeration and pasteurization effects on the orange juice aromatic fraction. **Lebensm.-Wiss. U-Technol.** v. 36, p. 391-396, 2003.

JORDÃO, F. G. **Perfil sensorial e aceitabilidade de suco de laranja integral pasteurizado e suco de laranja reconstituído.** 2005, 57f. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). ESALQ, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

MARKARIAN, J. Compounds smell success in packaging. **Plastic additives & compounding.** v.8, n.2, p.24-27, 2006.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory evaluation techniques.** 3. ed. Florida – USA: CRC Press, 1999. 354p.

MIRHOSSEINI, H.; SALMAH, Y.; NAZIMAH, S. A. H.; TAN, C. P. Solid-phase microextraction for headspace analysis of key volatile compounds in orange beverage emulsion. **Food Chem.** v. 105, p. 1659-1670, 2007.

MURRAY, J. M.; DELAHUNTY, C. M.; BAXTER, I. A. Descriptive sensory analysis: past, present and future. **Food Res. Int.** v.34, p.461-471, 2001.

OLIVEIRA, E. R. M. **Análise de flavor por microextração em fase sólida (SPME)**. 2006, 62f. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

PEREZ-CACHO, P. R.; ROUSEFF, R. Processing and storage effects on orange juice aroma – A review. **J. Agric. Food Chem.** v. 56, n.21, p. 9785-9796, 2008.

ROBARDS, K.; ANTOLOVICH, M. Methods for assessing the authenticity of orange juice – A review. **Analyst.** v. 120, n.1, p. 1-28, 1995.

ROBERTSON, G. L. **Food packaging – principles and practice**. USA: Marcel Dekker, 1993. 676p.

ROSS, C. F. Sensory science at the human-machine interface. **Trends Food Sci. Technol.** v.20, p.63-72, 2009.

SADLER, G.; PARISH, M.; DAVIS, J.; VAN CLIEF, D. Flavor – package interaction. In: ROUSSEF, R. L.; LEAHY, M. M. **Fruit flavors: biogenesis, characterization and authentication**. USA: American Chemical Society, p. 202-210, 1995.

SAJILATA, M. G.; SAVITHA, K.; SINGHAL, R. S.; KANETKAR, V. R. Scalping of flavors in packaged foods. **Compr. rev. food sci. food safety.** v. 6, p. 17-35, 2007.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002. 267p.



SHEUNG, K. S. M.; MIN, S.; SASTRY, S. K. Dynamic head space analyses of orange juice flavor compounds and their absorption into packaging materials. **J. Food Sci.** v. 69, n.7, p. 549-556, 2004.

STASHENKO, E. E.; MARTINEZ, R.; PINZON, M. H.; RAMIREZ, J. Changes in chemical composition of catalytically hydrogenated orange oil (*Citrus sinensis*). **J.Chromatogr. A.** v. 752, p. 217-222, 1996.

TONDER, D.; PETERSEN, M. A.; POLL, L.; OLSEN, C. E. Discrimination between freshly made and stored reconstituted orange juice using GC odour profiling and aroma values. **Food Chem.** v.61, n.1, p.223-229, 1998.

WIDDER, S.; EGGERS, M.; LOOFT, J.; VÖSSING, T.; PICKENHAGEN. New flavor compounds from orange essence oil. In: DEIBLER, K. D.; DELWICHE, J. **Handbook of flavor characterization – Sensory Analysis, Chemistry and Physiology.** USA: Marcel Dekker, p. 217-226, 2004.

YAYLAYAN, V. A. Flavor chemistry: overview of flavor compounds. In: FRANCIS, F. J. **Encyclopedia of Food Science and Technology.** 2<sup>nd</sup> ed., New York: John Wiley & Sons, v. 1, p. 834-844, 2000.

ZELLNER, B. D. A.; DUGO, P.; DUGO, G.; MONDELLO, L. Gas chromatography-olfactometry in food flavour analysis. **J. Chromatogr. A** v.1186, p.123-143, 2008.

## CAPÍTULO 2

### NÉCTAR DE LARANJA ACONDICIONADO COM FILMES AROMATIZADOS

#### RESUMO

O suco de laranja *in natura* é uma bebida muito consumida, mas encontra resistência ao consumo quando comercializada na forma processada, devido às modificações do aroma e sabor. Tais alterações, juntamente com as dificuldades encontradas para recuperar e/ou melhorar a qualidade sensorial, vêm impulsionando o desenvolvimento de diversas tecnologias, dentre elas, as embalagens aromatizadas. Neste contexto, a presente pesquisa teve por objetivo fornecer uma alternativa para recompor o aroma do néctar de laranja, por meio da incorporação de aromas naturais de laranja à embalagem, cujo comportamento foi avaliado por meio da análise de voláteis e da caracterização sensorial. Para tanto, o néctar de laranja foi obtido pela pasteurização do suco concentrado adicionado de água e açúcar, sendo acondicionado em bags de PEBD e adicionados de pedaços de filmes de PEBD incorporados com 0% (controle), 15% e 20% dos aromas “idêntico ao natural” e “orange fruit”, previamente esterilizados e cortados em dimensões proporcionais ao volume do produto embalado. Os néctares foram estocados por 30 dias e avaliados a cada 10 dias quanto à qualidade microbiológica (coliformes a 35° C (analisados somente no início da estocagem) e fungos filamentosos e leveduras), características físico-químicas (pH, acidez total titulável, sólidos solúveis totais, *ratio* e cor), análise de voláteis e características sensoriais (perfil sensorial e aceitação do produto). Os resultados indicaram que todas as amostras mantiveram-se estáveis microbiologicamente e apresentaram pequenas alterações nas características físico-químicas. Houve migração de voláteis, visto que as amostras com os filmes aromatizados apresentaram as maiores concentrações de citral (cis e trans) e linalol. Essa migração foi observada claramente na avaliação sensorial, devido à redução dos escores para o aroma e sabor de cozido e aumento para os atributos relacionados ao suco de laranja fresco (aroma e sabor de casca e sabor característico de suco natural) nas

amostras com filmes aromatizados, que também apresentaram aumento da aceitação durante o armazenamento. Conclui-se, assim, que os filmes desenvolvidos têm potencial para aromatizar o suco de laranja processado, sem interferir em suas propriedades físico-químicas.

**Palavras-chave:** suco de laranja processado, filmes aromatizados, voláteis, caracterização sensorial.

### ABSTRACT

The fresh orange juice is a very consumed beverage, but meets resistance to consumption when sold in processed form, due to changes in aroma and flavor. These changes, together with the difficulties to recover and / or improve sensory quality, have encouraged the development of various technologies, among them, flavored packaging. In this context, this research aims to provide an alternative to recover the aroma of orange nectar, through the incorporation of natural flavors of orange in the packaging, whose behavior was evaluated through the volatile analysis and sensory characterization. The orange nectar was obtained by pasteurization of concentrated juice added with water and sugar, being packed in LDPE bags and added with pieces of LDPE films incorporated with 0% (control), 15% and 20% of flavorings "identical to natural "and" orange fruit ", pre-sterilized and cut into dimensions proportional to the volume of the packed product. Nectars were stored for 30 days and evaluated every 10 days for microbiological quality (coliforms at 35 ° C (analyzed only at the beginning of storage) and mold and yeasts), physical-chemical characteristics (pH, titratable total acidity, total soluble solids, ratio and color), volatile analysis and sensory characteristics (profile and sensory acceptability of the product). The results indicated that all samples remained microbiologically stable and showed minor changes in physicochemical characteristics. There was a migration of volatiles, whereas the samples with the flavored films showed the highest concentrations of citral (cis and trans) and linalool. This migration was clearly detected in the sensory evaluation, due to lower scores for cooked aroma and cooked flavor and to increase the attributes related to

fresh orange juice (peel aroma and taste and flavor of juice) in samples with flavored films, which also showed increased acceptance during storage. It is concluded that the developed films have the potential to flavor orange juice processed without interfering in their physicochemical properties.

**Keywords:** orange juice processed, flavored films, volatiles, sensory characteristics.

## 1- INTRODUÇÃO

O suco de laranja é muito apreciado e consumido, fato que está relacionado à combinação de aroma e sabor agradáveis, cor atraente e benefícios à saúde (ROUSEFF, PEREZ-CACHO & JABALPURWALA, 2009; ROS-CHUMILLAS et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2006; TONDER et al., 1998). Entretanto, o suco *in natura* tem uma vida de prateleira muito limitada, devido à combinação de reações químicas, enzimáticas e microbianas que levam à perda de qualidade e deterioração. Neste contexto, o processamento térmico é utilizado para estender a vida útil e garantir a segurança do consumidor. (ROUSEFF, PEREZ-CACHO & JABALPURWALA, 2009; RAIMUNDO et al., 2007; SUGAI et al., 2002). Com o emprego do calor, várias bebidas à base de laranja surgiram no mercado, tais como o suco reconstituído, o refresco de laranja e o néctar. O suco reconstituído é obtido pela diluição do suco concentrado até 11°Brix; o refresco ou bebida de laranja, contém no mínimo 30% de suco de laranja, enquanto o néctar contém cerca de 51% de suco da fruta (QUEIROZ & MENEZES, 2005).

Apesar de o tratamento térmico proporcionar um aumento da vida de prateleira do suco, verifica-se que ele apresenta problemas relacionados à degradação e perda de componentes voláteis do suco original, além da geração de odores estranhos mediante a indução de reações químicas complexas, fato que pode levar à rejeição do produto pelo consumidor (ROUSEFF, PEREZ-CACHO & JABALPURWALA, 2009; PEREZ-CACHO et al., 2007; QUEIROZ & MENEZES, 2005; JORDÁN, GOODNER & LAENCINA,

2003). Diante deste problema, diversos estudos vêm sendo conduzidos para tentar minimizar as perdas nutricionais e sensoriais do suco de laranja, gerando novas tecnologias de produção, tais como a pasteurização a frio, pervaporação, ultra alta pressão, osmose reversa etc. (JESUS et al., 2007; PALLET et al., 2005; CAMPOS, 2004; VERRUMA-BERNARDI & SPOTO, 2003).

Uma alternativa promissora constitui-se no uso de embalagens ativas incorporadas com aroma, cuja ação baseia-se na liberação gradual dos compostos ativos para o produto (BRODY, 2005; AHVENAINEN, 2003; BRODY, STRUPINSKY & KLINE, 2001). Uma das principais vantagens desta tecnologia baseia-se no fato de os aromas não serem incorporados diretamente ao alimento, fato que evita sua degradação durante o processamento e o uso excessivo, além de minimizar o risco de contaminação microbiológica no momento da incorporação ao produto. Além disso, a incorporação dos aromas às embalagens melhora a qualidade sensorial do produto e a liberação controlada dos voláteis aumenta a percepção do sabor do alimento (BRODY, STRUPINSKY & KLINE, 2001; VERMEIREN et al., 1999).

Diante dos problemas associados ao tratamento térmico do suco de laranja e da potencialidade do uso das embalagens aromatizadas, o presente estudo teve por objetivo avaliar o efeito de filmes plásticos de polietileno de baixa densidade incorporados com diferentes aromas de laranja sobre o perfil de voláteis, características sensoriais, microbiológicas e físico-químicas do néctar de laranja armazenado sob refrigeração.

## **2- MATERIAL E MÉTODOS**

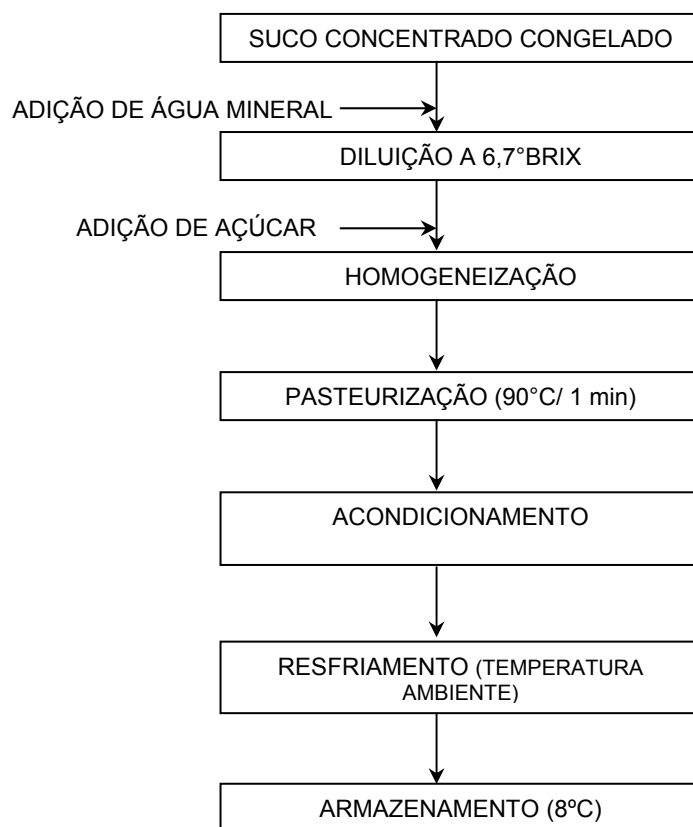
### **2.1- Produção dos filmes aromatizados**

Os filmes aromatizados foram produzidos no Laboratório de Embalagens do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa (MG) e tiveram como base a resina de polietileno de baixa densidade (PEBD) cedida pela empresa Braskem (Triunfo/RS) e incorporados com os

aromas de laranja “idêntico ao natural” (aditivo com substâncias aromatizantes naturais) e “orange fruit” (óleo enriquecido com frações do óleo essencial de laranja e aroma da fase aquosa da laranja) cedidos pela empresa Döhler (Limeira/SP). Estes aromas foram adicionados à resina nas concentrações de 15% e 20% (massa/ massa do filme). O filme aromatizado foi obtido pelo processo de extrusão termoplástica em extrusora mono-rosca HAAKE Poly-Drive (Thermo/USA), cujas condições de processo e incorporação do aroma encontram-se sob processo de depósito de patente. Também foram produzidos filmes sem adição de aromas (filme controle – PEBD), que assim como os filmes aromatizados (“idêntico ao natural”: PEBD15IN e PEBD20IN, com 15% e 20% do aroma, respectivamente; “orange fruit”: PEBD15F e PEBD20F), foram produzidos em três repetições. Os filmes foram cortados em dimensões proporcionais ao volume do néctar embalado (proporção de 1 cm<sup>2</sup>: 1 mL, como descrito por Cunha et al. (2007) em estudo realizado com embalagem ativa incorporada com lactase), esterilizados sob luz UV (prodicil, 110v, 154nm) por 10 minutos em ambas as faces e introduzidos nas embalagens *bag* utilizadas para acondicionar o néctar de laranja.

## **2.2- Processamento do néctar de laranja**

As etapas de processamento e embalagem do néctar foram realizadas na Fábrica Piloto do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa (Figura 1).



**Figura 1-** Fluxograma de produção do néctar de laranja acondicionado com filmes aromatizados.

O néctar foi produzido em uma única batelada, a partir do suco de laranja concentrado congelado e isento da adição de aroma (suco fornecido pela empresa Quinel, Louveira/SP, a 66° Brix, com 18,96 de *ratio* e incorporado com 500,00 mg.kg<sup>-1</sup> de benzoato de sódio), adicionado de água mineral (diluição para 6,7° Brix) e 6,4% de açúcar. Em seguida, foi homogeneizado, pasteurizado a 90°C/60s em tacho aberto (marca TREU, RJ e com capacidade para 200 L) e acondicionado em embalagens *bags* (Figura 2) de polietileno de baixa densidade com capacidade para 2,5 L (Embaquim, SP), previamente adicionados de pedaços dos filmes plásticos desenvolvidos (PEBD, PEBD15IN, PEBD20IN, PEBD15F e PEBD20F).



**Figura 2-** Néctar de laranja acondicionado em embalagem *bag*.

Após o acondicionamento, os néctares foram resfriados em temperatura ambiente e armazenados em câmara de refrigeração, a temperatura de  $8^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  por 30 dias. As amostras foram avaliadas periodicamente quanto à qualidade microbiológica, características físico-químicas, perfil de voláteis e características sensoriais, com 3 repetições.

### **2.3- Avaliação da qualidade microbiológica dos néctares**

A avaliação microbiológica dos néctares de laranja baseou-se na contagem de coliformes a  $35^{\circ}\text{C}$  (no início do armazenamento) e na contagem de fungos filamentosos e leveduras nos tempos 0, 10, 20 e 30 dias. Na pesquisa de coliformes a  $35^{\circ}\text{C}$ , 25 mL do néctar foram diluídos em 225 mL de água peptonada a 0,1% (solução a  $10^{-1}$ ) e diluídos em seguida a  $10^{-2}$  e  $10^{-3}$  (diluições de 10, 100 e 1000 vezes). Alíquotas de 1mL de cada diluição obtida, foram, então, transferidas para o centro das placas de Petrifilm® (3M/USA) e manipuladas de acordo com as instruções do fabricante. Após a inoculação, as placas foram incubadas a  $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  por 48h.



Na contagem de fungos filamentosos e leveduras, utilizou-se ágar dextrose batata, seguindo a metodologia proposta pela APHA, American Public Health Association (VANDERZANT & SPLITTOESSER, 1992).

## **2.4- Análises físico-químicas dos néctares**

As análises físico-químicas foram conduzidas em delineamento inteiramente ao acaso e com parcelas subdivididas, tendo nas parcelas os néctares com os filmes plásticos aromatizados e o néctar com o filme sem aroma (PEBD) e nas subparcelas os quatro tempos de armazenamento (0, 10, 20 e 30 dias), com três repetições. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, ao nível de 5% de significância, com o uso do programa estatístico SAS (Statistical Analysis System) versão 9.1, licenciado para a Universidade Federal de Viçosa, MG.

### **2.4.1- Cor**

A cor dos néctares foi avaliada por meio dos parâmetros  $L^*$  (luminosidade),  $a^*$  (coordenada que varia de verde ( $-a^*$ ) a vermelho ( $+a^*$ )) e  $b^*$  (coordenada que varia de azul ( $-b^*$ ) a amarelo ( $+b^*$ )), com leituras realizadas em colorímetro Colorquest XE Hunterlab, utilizando-se o iluminante padrão D65 e observador a  $10^\circ$  (Sistema CIELAB).

### **2.4.2- pH**

O pH dos néctares foi medido em pHmetro digital DIGIMED modelo DM20 V3A. Nesta análise foram utilizados 50 mL de amostra, que foram lidos diretamente no equipamento (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).

### **2.4.3- Acidez total titulável (%)**

A análise foi realizada de acordo com o método do Instituto Adolfo Lutz (2005). Para tanto, foram utilizadas alíquotas de 5 mL de néctar, adicionadas

de 50 mL de água e 0,3 mL do indicador fenolftaleína. A solução resultante foi titulada com solução padronizada de NaOH a 0,1M. Os resultados foram expressos em massa (g) de ácido cítrico por 100 mL de néctar.

#### **2.4.4- Sólidos solúveis totais (°Brix)**

A leitura dos sólidos solúveis totais foi realizada em refratômetro de campo, ATAGO ATC/1E, de acordo com o método do Instituto Adolfo Lutz (2005), e os resultados expressos em °Brix.

#### **2.4.5- Relação entre sólidos solúveis totais e acidez total titulável (*Ratio*)**

O *Ratio* foi obtido pela razão entre os valores dos sólidos solúveis totais (°Brix) e da acidez total titulável (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).

### **2.5- Avaliação dos voláteis dos néctares**

A avaliação dos voláteis do néctar de laranja foi realizada a cada 10 dias, durante o período de armazenamento de 30 dias sob temperatura de refrigeração ( $8^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ), com a avaliação baseando-se no comportamento do linalol, citral e octanal – considerados entre os componentes mais representativos para o aroma do suco de laranja fresco – e do limoneno, composto presente em maior concentração na laranja (GÓMEZ-ARIZA, GARCÍA-BARRERA & LORENZO, 2004; ROBARDS & ANTOLOVICH, 1995).

#### **2.5.1- Preparação das amostras por SPME**

A extração dos voláteis de cada amostra foi realizada pela técnica de microextração em fase sólida (SPME), adotando-se neste caso, a metodologia proposta por Oliveira (2006). Para tanto, utilizaram-se alíquotas de 5 mL de néctar, que foram transferidas para um *vial* (frasco de vidro) de 10 mL e

adicionadas de sal na concentração de 30% (m/v). Em seguida, as amostragens foram realizadas diretamente no *headspace*, sob temperatura ambiente e agitação em 700 rpm. O método de análise consistiu na exposição da fibra revestida de material adsorvente (fibra de polidimetilssiloxano (PDMS-100  $\mu\text{m}$ ), Supelco/USA) durante 20 minutos para a adsorção dos analitos, seguido pela dessorção no cromatógrafo gasoso, durante 4 minutos.

### 2.5.2- Análise em GC/MS

As análises dos voláteis foram realizadas em cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (GC/MS) – Cromatógrafo gasoso Shimadzu GC 17-A, com detector de massas Shimadzu QP-5050A, tendo como fonte de ionização o impacto eletrônico com 70 ev. As condições de análise foram adaptadas da metodologia proposta por Jordán, Goodner & Laencina (2003) para suco de laranja, utilizando-se coluna DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ); gás de arraste Hélio (com fluxo de 1,3 mL/min); temperaturas de injetor e interface de 250°C e 280°C, respectivamente; injetor do tipo *split/splitless* no modo split, razão 1:20 e temperatura programada (temperatura inicial de 50°C mantida por dois minutos, elevação até 85°C a 1,5°C/min e aumento até a temperatura final de 160°C a uma taxa de 2,5°C/min). Para a quantificação, utilizou-se o método do padrão externo, baseado no preparo das curvas de calibração com diferentes concentrações dos padrões mencionados (citral: 12,50 a 500  $\text{mg.kg}^{-1}$ ; limoneno: 2,75 a 2750  $\text{mg.kg}^{-1}$ ; linalol: 20 a 200  $\text{mg.kg}^{-1}$ ; octanal: 1,56 a 312,50  $\text{mg.kg}^{-1}$ ) fornecidos pela Sigma-Aldrich com pureza de 95% e solubilizados com hexano (Vetec), sendo após o preparo injetadas na forma líquida (volume de injeção de 2,0  $\mu\text{L}$ ).

As avaliações cromatográficas foram realizadas em delineamento inteiramente casualizado, com parcelas subdivididas, tendo nas parcelas os cinco néctares (PEBD, PEBD15IN, PEBD20IN, PEBD15F e PEBD20F) e nas subparcelas os quatro tempos de avaliação (0, 10, 20 e 30 dias), com três repetições. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância,

com uso do programa estatístico SAS, versão 9.1, licenciado para a Universidade Federal de Viçosa.

## **2.6- Avaliação dos voláteis dos néctares acondicionados em *vials***

Nessa avaliação, pedaços da embalagem *bag* e pedaços do filme PEBD20IN foram cortados nas dimensões de 1 cm x 2,5 cm (totalizando 5 cm<sup>2</sup> de área ou 2,5 cm<sup>2</sup> por face), dispostos em *vials* de 10 mL e adicionados de 5 mL do néctar de laranja (proporção de 1 cm<sup>2</sup> de filme para 1 mL de néctar). Os *vials* foram lacrados e mantidos sob refrigeração (8°C ± 2°C) por 10 dias, sendo avaliados no tempo 0 e no 10° dia de estocagem com a mesma metodologia empregada para os néctares acondicionados nas embalagens *bags* e armazenados por 30 dias.

## **2.7- Caracterização sensorial dos néctares**

### **2.7.1- Perfil sensorial**

O método empregado é uma adaptação da Análise Descritiva Quantitativa desenvolvida por Stone et al. (1974), que permite descrever as principais características que compõem a aparência, o aroma, o sabor e a textura de um alimento, além de medir a intensidade das sensações percebidas (STONE & SIDEL, 1993).

O recrutamento dos candidatos foi realizado no Campus da Universidade Federal de Viçosa (MG), mediante distribuição de 50 questionários. Foram recrutados os voluntários que preencheram os seguintes critérios: habilidade para usar escalas, conhecimento dos termos descritivos, boa saúde, interesse, disponibilidade para participar do estudo e o fato de gostar do suco de laranja.

Assim, 25 candidatos foram recrutados e passaram por uma etapa de pré-seleção, realizada em cabines individuais no Laboratório de Análise Sensorial, do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa, MG. Esta etapa foi conduzida com a aplicação de 4 séries

de testes triangulares, em que foram apresentadas uma amostra do néctar PEBD e duas amostras incorporadas com 0,02% do aroma “idêntico ao natural” ou vice-versa (amostras previamente identificadas como diferentes pelo teste triangular ( $p < 0,001$ )), sendo solicitado aos julgadores que indicassem a amostra diferente. Nesta etapa, foram selecionados 15 julgadores, que obtiveram pelo menos 75% de acerto, nos testes triangulares.

Para obtenção dos termos descritivos, foi utilizado o método da lista prévia, composta por 12 atributos para suco de laranja mencionados por Almeida (2006), Jordão (2005) e Della Torre et al. (2003): cor amarela, aroma doce, aroma de cozido, aroma de fresco, aroma de laranja artificial, aroma de casca de laranja, gosto doce, gosto ácido, gosto residual amargo, sabor característico de suco natural, sabor de cozido e sabor de casca de laranja. A lista composta por estes atributos e suas definições foi entregue aos julgadores, juntamente com amostras do néctar PEBD e dos néctares com os filmes PEBD20IN e PEBD20F, estocados por 14 dias sob refrigeração (tempo definido previamente por meio de testes preliminares). Os julgadores foram, então, solicitados a verificar quais atributos da lista que eram perceptíveis nas amostras. Dos dados obtidos, foram escolhidos em consenso com a equipe, os termos cor amarela, aroma de cozido, aroma de casca de laranja, sabor característico de suco natural, sabor de cozido, sabor de casca de laranja e gosto residual amargo, que foram utilizados para compor a ficha descritiva (com escala não estruturada de 9 cm) utilizada nos testes preliminares e na avaliação dos néctares (Figura 3).

## FICHA DE AVALIAÇÃO

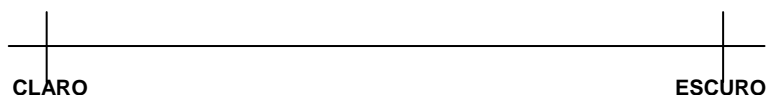
Nome: \_\_\_\_\_ Data: \_\_\_\_\_

Por favor, faça um traço vertical na escala no ponto que melhor descreve a intensidade de cada característica da amostra de suco de laranja.

Amostra: \_\_\_\_\_

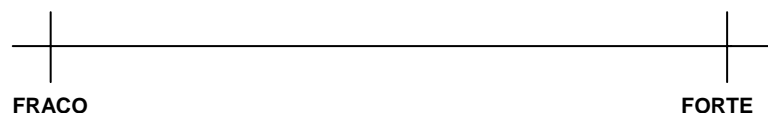
### APARÊNCIA

Cor amarela

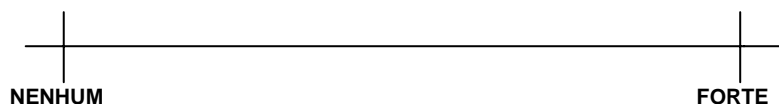


### AROMA

Cozido

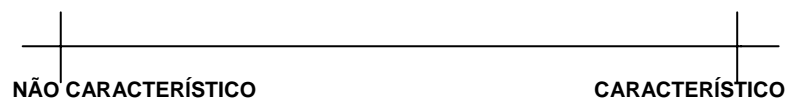


Casca de laranja

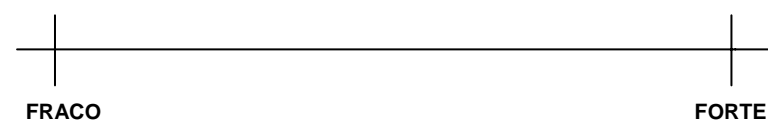


### SABOR

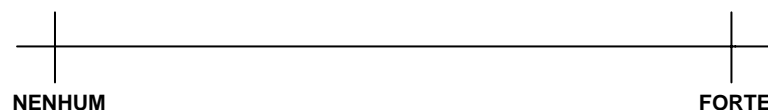
Característico de suco natural



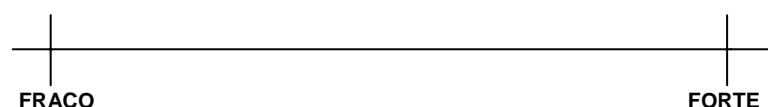
Cozido



Casca de laranja



Gosto residual amargo



**Figura 3-** Modelo da ficha utilizada na análise descritiva dos néctares de laranja acondicionados com os filmes desenvolvidos.

Após a definição dos termos e da ficha, procedeu-se ao treinamento dos julgadores, realizado em várias sessões com os padrões de referência para os termos descritivos (Tabela 1). Estes padrões foram preparados de forma que, para cada termo avaliado, os julgadores percebessem as sensações extremas, ou seja, os extremos da escala.

**Tabela 1-** Atributos, definições e padrões de referência para os néctares de laranja acondicionados com filmes plásticos aromatizados

ATRIBUTOS	DEFINIÇÕES	PADRÕES
Cor amarela	Refere-se à cor amarela do suco de laranja.	<b>Fraco:</b> néctar com 4% de suco concentrado (Quinel, SP); <b>Forte:</b> néctar preparado com 16,5% de suco concentrado (Quinel, SP) armazenado por 5 meses.
Aroma de cozido	Aroma associado ao suco de laranja submetido ao tratamento térmico.	<b>Fraco:</b> néctar com 10% de suco concentrado (Quinel, SP), 6,4% de açúcar e 0,1g/L do aroma “idêntico ao natural” (Döhler, SP); <b>Forte:</b> néctar com 10% de suco concentrado (Quinel, SP) e 6,4% de açúcar, reaquecido a 90°C/1min.
Aroma de casca de laranja	Aroma associado à casca de laranja.	<b>Nenhum:</b> néctar com 10% de suco concentrado (Quinel, SP) e 6,4% de açúcar; <b>Forte:</b> néctar com 10% de suco concentrado (Quinel, SP), 6,4% de açúcar e 0,40g/L do aroma “orange fruit” (Döhler, SP).
Gosto residual amargo	Gosto amargo que persiste após a ingestão do suco.	<b>Fraco:</b> néctar com 8% de suco concentrado (Quinel, SP) e 6,5% de açúcar; <b>Forte:</b> néctar com 12% de suco concentrado (Quinel, SP) e 6,0% de açúcar.
Sabor característico de suco natural	Sabor associado ao suco recém-extraído, sem tratamento térmico.	<b>Não característico:</b> néctar com 10% de suco concentrado (Quinel, SP) e 6,4% de açúcar; <b>Característico:</b> suco de laranja pêra <i>in natura</i> .
Sabor de cozido	Sabor associado ao suco de laranja submetido ao tratamento térmico.	<b>Fraco:</b> néctar com 10% de suco concentrado (Quinel, SP), 6,4% de açúcar e 0,1g/L do aroma “idêntico ao natural” (Döhler, SP); <b>Forte:</b> néctar com 10% de suco concentrado (Quinel, SP) e 6,4% de açúcar, reaquecido a 90°C/1min.
Sabor de casca de laranja	Sabor associado ao óleo essencial presente na casca da laranja.	<b>Nenhum:</b> néctar com 10% de suco concentrado (Quinel, SP) e 6,4% de açúcar; <b>Forte:</b> néctar com 10% de suco concentrado (Quinel, SP), 6,4% de açúcar e 0,40g/L do aroma “orange fruit” (Döhler, SP).

Após o treinamento, os julgadores foram submetidos à seleção final, realizada com os néctares PEBD, PEBD20IN e PEBD20F (amostras acondicionadas com os filmes desenvolvidos e estocadas por 14 dias sob refrigeração), que foram servidas em temperatura próxima de 8°C em copos plásticos de 50 mL e apresentadas em conjunto, de forma aleatorizada, codificadas com números de três dígitos e com três repetições. Nesta seleção, os julgadores foram avaliados quanto à capacidade discriminatória e à reprodutibilidade. Estas características foram verificadas por meio da análise de variância realizada para cada um dos julgadores e para cada termo descritivo, avaliando-se, como fontes de variação, as amostras e as repetições. Foram selecionados 9 julgadores (1 homem e 8 mulheres, na faixa etária de 20 a 30 anos) que apresentaram reprodutibilidade ( $pF_{\text{repetição}} \geq 0,05$ ) e capacidade discriminatória ( $pF_{\text{amostra}} \leq 0,50$ ) em todos os atributos, exceto cor amarela e gosto residual amargo, visto que para estes termos, verificou-se, por meio de testes preliminares, que as amostras estocadas por 14 dias, não apresentaram diferença significativa ( $p > 0,05$ ) pelo método de ordenação.

Os 9 julgadores treinados e selecionados avaliaram periodicamente (0, 10, 20 e 30 dias) os 5 néctares (PEBD, PEBD15IN, PEBD20IN, PEBD15F e PEBD20F), utilizando a ficha descritiva desenvolvida. As amostras dos néctares foram servidas em conjunto (delineamento de blocos completos), de forma aleatorizada, codificadas com números de três dígitos e com três repetições. Entre cada avaliação, os julgadores foram orientados a enxaguar a boca com água e a aguardarem em torno de 30 segundos.

Realizou-se a análise dos resultados, considerando-se o delineamento empregado na análise descritiva quantitativa – delineamento em blocos casualizados com parcelas subdivididas, tendo nas parcelas os julgadores (blocos), os filmes desenvolvidos adicionados aos néctares (tratamentos) e a interação julgador x filme, e nas subparcelas os tempos de avaliação. Assim, os dados obtidos na avaliação dos néctares foram submetidos à análise de variância com os fatores julgador; filme; interação julgador x filme; tempo e interação filme x tempo para cada termo; à análise de regressão ao nível de



5% e à análise de componentes principais (ACP), utilizando-se o programa estatístico SAS, versão 9.1, licenciado para a Universidade Federal de Viçosa.

### **2.7.2- Aceitabilidade dos néctares**

A avaliação da aceitação do produto foi realizada no Laboratório de Análise Sensorial, do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa (MG) por consumidores de suco de laranja (mínimo de 30 julgadores por tempo de avaliação).

Os cinco néctares (PEBD, PEBD15IN, PEBD20IN, PEBD15F e PEBD20F) foram estocados por 30 dias e avaliados a cada 10 dias em cabines individuais, sob luz branca. Antes de serem servidas, as repetições de cada néctar foram misturadas manualmente para formarem uma amostra única, sendo em seguida, disposta em copos plásticos de 50 mL codificados com números de três dígitos e servida aos julgadores em temperatura média de 8° C, de forma monádica e aleatorizada. A eles foi solicitado que provassem as amostras e marcassem na ficha fornecida (Figura 4) a resposta que melhor expressasse o julgamento quanto à aceitação, utilizando a escala hedônica de nove pontos. Foi recomendado aos julgadores que enxaguassem a boca entre uma amostra e outra e que aguardassem 30 segundos.

TESTE DE ACEITAÇÃO	
Nome: _____	Data: _____
<b>Por favor, avalie a amostra utilizando a escala abaixo para descrever o quanto você gostou ou desgostou do produto. Marque a posição da escala que melhor reflita seu julgamento.</b>	
Código da amostra: _____	
<input type="checkbox"/> Gostei extremamente	
<input type="checkbox"/> Gostei muito	
<input type="checkbox"/> Gostei moderadamente	
<input type="checkbox"/> Gostei ligeiramente	
<input type="checkbox"/> Indiferente	
<input type="checkbox"/> Desgostei ligeiramente	
<input type="checkbox"/> Desgostei moderadamente	
<input type="checkbox"/> Desgostei muito	
<input type="checkbox"/> Desgostei extremamente	
Comentários: _____	

**Figura 4-** Modelo da ficha empregada no teste de aceitação.

As respostas foram decodificadas (desgostei extremamente= 1; gostei extremamente= 9) e submetidas à análise estatística, considerando-se que para a aceitação, o delineamento utilizado foi inteiramente casualizado e com esquema fatorial, tendo como fatores principais os filmes desenvolvidos e o tempo de estocagem (0, 10, 20 e 30 dias). A análise estatística dos resultados consistiu na análise de variância e de regressão, ao nível de 5% de probabilidade, realizadas com auxílio do programa estatístico SAS (Statistical Analysis System) versão 9.1, licenciado para a Universidade Federal de Viçosa, MG.

### 3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1- Qualidade microbiológica dos néctares

Na avaliação da qualidade microbiológica das amostras, os resultados obtidos indicaram ausência de coliformes a 35°C no início da estocagem, estando em conformidade com a legislação (BRASIL, 2001), a qual estabelece que refrescos, sucos e néctares adicionados ou não de conservadores, congelados ou não, devem apresentar ausência de coliformes a 35°C/50 mL de

amostra, os quais representam os únicos microrganismos empregados como referência de qualidade higiênico-sanitária destas bebidas.

Na contagem de fungos filamentosos e leveduras, verificou-se que os néctares possuíam menos de 1 UFC/mL até o 30º dia de armazenamento. Apesar da contagem destes microrganismos não ser um indicador da qualidade higiênico-sanitária segundo a legislação vigente (BRASIL, 2001), ela foi utilizada para verificar se os produtos estavam aptos para o consumo e, portanto, seguros para serem submetidos às avaliações sensoriais.

Segundo a literatura, as bactérias ácido-lácticas e as leveduras são os microrganismos que se adaptam melhor ao ambiente de baixo pH e com altas concentrações de açúcares, ambiente característico do suco de laranja, sendo portanto os principais deteriorantes deste produto (OLIVEIRA et al., 2006; QUEIROZ & MENEZES, 2005; HOFFMANN et al., 1998). De uma forma geral, verifica-se que a degradação por leveduras é a causa mais comum da deterioração dos sucos de frutas, pelo fato de apresentarem maior tolerância aos ácidos, serem capazes de crescer em meios anaeróbios e possuírem maior resistência térmica que as bactérias lácticas e a maioria dos fungos. A sua presença no suco provoca a produção de CO<sub>2</sub> e álcool, podendo ocasionar, também, a formação de películas e floculação que alteram a aparência do produto, além da produção de acetaldeído, composto que confere odor de fermentado. Entretanto, o tratamento térmico a 85°C por 20 segundos é o suficiente para diminuir a carga destes microrganismos, e o uso de conservantes como os ácidos benzóico e sórbico e de seus sais também demonstra ser efetivo para auxiliar na inibição do crescimento (QUEIROZ & MENEZES, 2005).

Desta forma, diante dos resultados apresentados, verifica-se que as condições higiênico-sanitárias do processamento do néctar foram adequadas e satisfatórias.

### **3.2- Características físico-químicas dos néctares**

Os resultados das análises físico-químicas indicaram que a maioria dos parâmetros avaliados foi influenciada pelos filmes (com exceção do pH), pelo

tempo de armazenamento e pela interação destes fatores ( $p < 0,05$ ). Entretanto, apesar de a variação ter sido significativa (devido aos baixos valores do erro experimental), os valores encontrados atenderam aos limites estabelecidos pela legislação.

Na avaliação da cor, verificou-se que a luminosidade, coordenada que varia de 0 (preto) a 100 (branco), apresentou valores na faixa de 21,88 a 30,88 durante a estocagem. As médias encontradas indicam que as amostras eram escuras desde o início do armazenamento, sendo inferiores às observadas por Ros-Chumillas et al. (2007) em suco de laranja acondicionado em garrafa de polietileno tereftalato (PET) por 15 dias (valor de  $L^*$  próximo de 45,0) e por Raimundo et al. (2007) em suco pasteurizado armazenado por 15 dias sob refrigeração (aproximadamente 41,0). O fato de as amostras deste estudo serem mais escuras do que o demonstrado na literatura pode estar relacionado ao escurecimento não enzimático (oxidação do ácido ascórbico) que ocorre durante o processo de concentração convencional do suco de laranja (QUEIROZ & MENEZES, 2005), reação que pode ter sido intensificada pela etapa adicional de aquecimento, durante a pasteurização do néctar.

A coordenada  $a^*$  apresentou valores na faixa de -1,39 a -2,56, situando-se na região do verde. Estes valores foram próximos ao obtido por Raimundo et al. (2007) para suco pasteurizado estocado por 15 dias (próximo de -1,0) e inferiores aos verificados por Frata (2006) para sucos e néctares comerciais, cujas médias variaram de -0,47 a 3,72.

Em relação a  $b^*$ , foram verificados valores na faixa de 2,37 a 5,37, situando-se na faixa positiva e tendendo, portanto à coloração amarela, característica do suco de laranja. Estes valores foram inferiores aos obtidos por Raimundo et al. (2007), cujas leituras indicaram valores superiores a 11,0 e inferiores também aos valores observados por Frata (2006) para sucos adoçados e néctares, cujas médias variaram de 20,65 a 25,34. Desta forma, observa-se que existe uma grande variação na cor instrumental dos sucos processados, parâmetro que depende da matéria-prima, do processamento e das condições de estocagem (RAIMUNDO et al., 2007; QUEIROZ & MENEZES, 2005; CORRÊA NETO & FARIA, 1999).

Os valores obtidos na avaliação dos sólidos solúveis totais indicaram que as médias situaram-se na faixa de 11,85 °Brix a 12,63 °Brix. Como não existem na legislação valores padronizados para o suco e para néctar de laranja processado, os resultados obtidos foram comparados aos padrões de identidade e qualidade de suco de laranja integral (BRASIL, 2000), verificando-se que os néctares avaliados encontravam-se em conformidade com a legislação por possuírem °brix superior a 10,5, limite mínimo estabelecido para o suco integral. Este fato também foi observado por Frata (2006) na avaliação de sucos adoçados e néctares de laranja, que mencionou que a adição de açúcar pode ter colaborado para o aumento dos sólidos solúveis e, portanto, para os sucos atenderem à legislação. Os resultados obtidos foram superiores ao verificado por Lima, Mélo & Lima (2000), que avaliaram três marcas comerciais de suco de laranja (°brix entre 10,6 e 11,0) e por Sugai et al. (2002) em suco de laranja minimamente processado (valor médio de 10,88).

A avaliação do teor de sólidos solúveis totais tem considerável importância, visto que auxilia no balanceamento da doçura dos açúcares com a acidez dos ácidos orgânicos, equilíbrio necessário para gerar um produto com boa qualidade sensorial. De todo material solúvel presente nos sucos cítricos, cerca de 90% corresponde aos carboidratos e 10% aos ácidos, fato que leva o percentual de sólidos solúveis ser denominado também como percentual de açúcar e percentual de sacarose, além de °brix (KIMBALL, PARISH & BRADDOCK, 2005).

Em relação à acidez total titulável, expressa em g de ácido cítrico por 100 mL de suco, verificou-se que os valores oscilaram entre 0,44% e 0,50%. Estes resultados são comparáveis ao verificado por Frata (2006) em grande parte das amostras comerciais avaliadas (médias entre 0,38% e 0,67%) e inferiores ao verificado por Sugai et al. (2002) em sucos minimamente processados, cujo valor médio era de 0,63%. Esta diferença de valores pode estar associada à forma de obtenção do suco, visto que a matéria-prima utilizada neste estudo era processada, passou por uma diluição e não sofreu adição de ácidos, enquanto o suco minimamente processado utilizou laranja *in*

*natura*. Além disso, os tipos de cultivares, estágio de maturação entre outros fatores podem impactar no percentual de ácidos presentes na fruta.

Os ácidos orgânicos contribuem para o sabor característico do suco de laranja e resultam de reações bioquímicas ou da deterioração, como produtos de fermentações decorrentes do crescimento de microrganismos deteriorantes. Além de contribuir para a formação do sabor, a acidez protege o produto do crescimento de patógenos. O ácido cítrico é o mais abundante no suco de laranja (fato pelo qual seu peso molecular é utilizado no cálculo da acidez), seguido pelo ácido málico, ambos predominantemente na forma de ácidos livres, mas presentes, também, em pequenas quantidades, combinados como citratos ou malatos, fato que confere efeito tampão à bebida. Outros ácidos também podem ser encontrados, mas em quantidades reduzidas, tais como o oxálico, tartárico e galacturônico (ESTEVE et al., 2005; KIMBALL, PARISH & BRADDOCK, 2005).

No caso do pH, as médias encontradas situaram-se na faixa de 3,63 a 3,85, semelhantes aos obtidos por Lima, Mélo & Lima (2000) em estudo sobre a qualidade de suco de laranja industrializado e próximos ao valor médio de 3,78, encontrado por Sugai et al. (2002) para suco minimamente processado e acondicionado em lata de alumínio. O pH do alimento é um dos parâmetros fundamentais que determinam quais microrganismos são capazes de crescer no produto, sendo utilizado, portanto, na definição dos processos mais adequados para conservá-lo. O pH nos sucos cítricos é baixo (entre 3,0 e 4,0) e varia muito pouco, permanecendo constante por um longo período devido ao efeito tampão do ácido cítrico (KIMBALL, PARISH & BRADDOCK, 2005; SCOTT & WEDDIG, 2000).

Os valores encontrados para o *ratio*, parâmetro que expressa a razão entre o teor de sólidos solúveis totais e a acidez total titulável, foram relativamente altos, situando-se na faixa de 24,52 a 27,35 e muito acima do limite mínimo determinado pelos padrões de identidade e qualidade de suco de laranja (BRASIL, 2000). Este resultado está relacionado aos valores baixos encontrados para a acidez, visto que o brix era próximo ao mencionado na literatura. O *ratio* depende da relação de equilíbrio entre o doce e o ácido, uma

das características sensoriais mais apreciadas do suco de laranja, sendo tomado como um indicador do estágio de maturação do fruto e empregado na padronização do suco a ser processado (QUEIROZ & MENEZES, 2005).

De uma forma geral, os resultados obtidos foram próximos aos encontrados na literatura e indicaram que os filmes desenvolvidos alteraram pouco as características físico-químicas do néctar de laranja. Este dado é positivo e desejável, visto que se houvesse uma alteração profunda destas características, haveria a necessidade de adequação entre a formulação do produto e o filme aromatizado, fato que poderia restringir e dificultar o uso destes filmes.

### **3.3- Voláteis dos néctares de laranja**

Na avaliação dos voláteis dos néctares (baseada apenas na análise do citral (cis e trans), limoneno, linalol e octanal), os dados obtidos não puderam ser quantificados, visto que os compostos estavam em baixas concentrações no headspace. Assim, a fim de avaliar os voláteis durante a estocagem das amostras, foram utilizadas as áreas dos picos, cujos valores foram submetidos à análise de variância (Tabela 2).

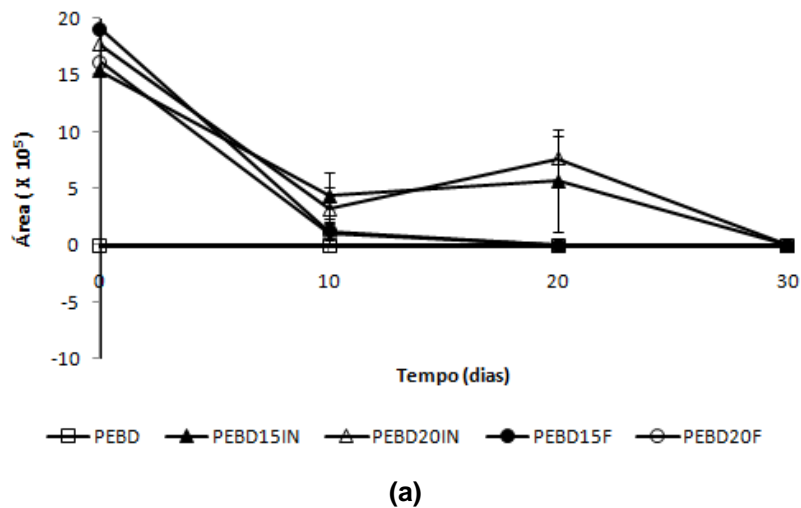
**Tabela 2-** Resumo da análise de variância das áreas dos componentes voláteis avaliados nos néctares de laranja acondicionados com os filmes de PEBD

Componente	F.V.	G.L.	Q.M.	F	p(F)
Citral cis	Filme	4	925854356981	13,64	0,0005
	Erro a	10	67858053901		
	Tempo	3	$5,67 \times 10^{12}$	75,84	<0,0001
	Filme x tempo	12	461239575713	6,17	<0,0001
	Erro b	30	74718010511		
Citral trans	Filme	4	250969376115	6,86	0,0063
	Erro a	10	36572687339		
	Tempo	3	$2,34 \times 10^{12}$	52,54	<0,0001
	Filme x tempo	12	174270727940	3,92	0,0012
	Erro b	30	44447079522		
Limoneno	Filme	4	$9,05 \times 10^{13}$	1,93	0,1811
	Erro a	10	$4,68 \times 10^{13}$		
	Tempo	3	$1,58 \times 10^{16}$	412,46	<0,0001
	Filme x tempo	12	$1,20 \times 10^{14}$	3,12	0,0056
	Erro b	30	$3,84 \times 10^{13}$		
Linalol	Filme	4	$6,58 \times 10^{13}$	9,80	0,0017
	Erro a	10	$6,72 \times 10^{12}$		
	Tempo	3	$3,00 \times 10^{14}$	43,39	<0,0001
	Filme x tempo	12	$3,00 \times 10^{13}$	4,34	0,0005
	Erro b	30	$6,92 \times 10^{12}$		

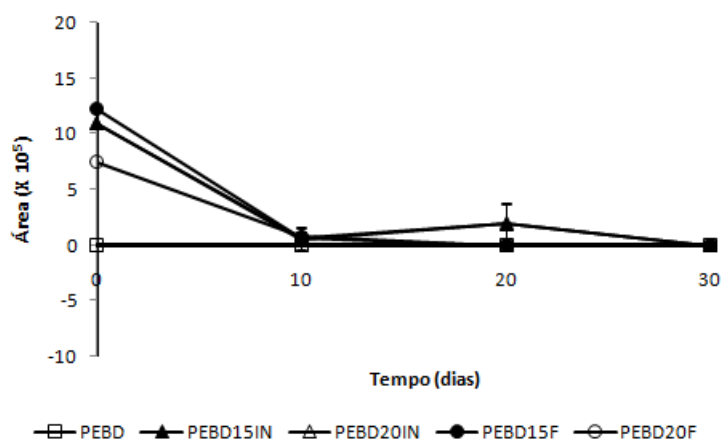
No caso do citral, nas formas cis e trans (Figura 5), houve influência dos filmes desenvolvidos, do tempo de armazenamento e da interação filme x tempo ( $p < 0,05$ ) sobre a concentração desses compostos nos néctares avaliados. No néctar PEBD, esses aldeídos não foram detectados, enquanto que para o néctar PEBD15F, verificou-se as maiores áreas no tempo 0, que foram diminuindo ao longo da estocagem, não sendo detectadas aos 20 dias. Ao final do armazenamento, o citral não foi detectado em nenhuma das amostras avaliadas.

O citral (também conhecido como neral (cis) e geranial (trans)) é um componente volátil importante para o aroma do suco e do óleo da casca da laranja, conferindo-lhes odor cítrico (DJORDJEVIC et al., 2007; CHIDA et al., 2006). Entretanto, é um aldeído altamente instável, cujas concentrações no suco diminuem durante o processamento térmico e armazenamento (PEREZ-CACHO & ROUSEFF, 2008). Esta instabilidade pode explicar a ausência desse composto no néctar PEBD, enquanto que a presença nos néctares com os filmes aromatizados, mesmo que em concentrações muito baixas, indicam a migração do citral para o néctar de laranja.





(a)

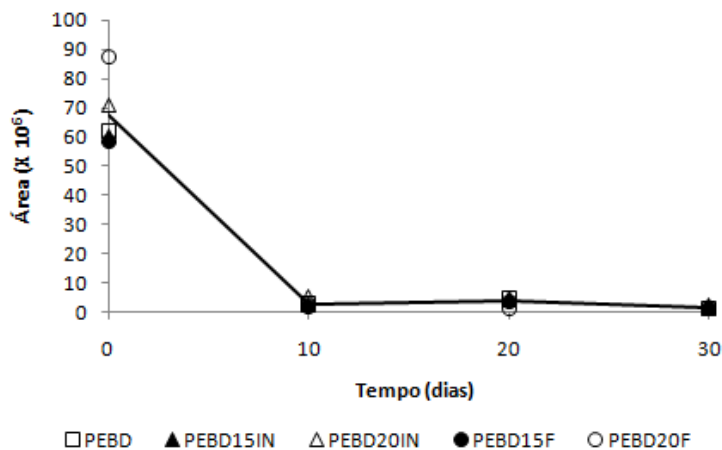


(b)

**Figura 5-** Variação da área do citral cis (a) e citral trans (b) durante a estocagem dos néctares de laranja acondicionados com filmes de PEBD.

Na avaliação do limoneno (Figura 6), verificou-se que as amostras foram influenciadas apenas pelo tempo de estocagem ( $p < 0,05$ ), demonstrando que o limoneno encontrado nos néctares era proveniente do suco concentrado utilizado como matéria-prima. Apesar de ser o composto mais abundante no tempo 0, observou-se que a partir do 10<sup>o</sup> dia de armazenamento apresentou queda acentuada em todas as amostras, com perdas superiores a 92% nas áreas obtidas. Entretanto, esta queda pode não ter causado grande impacto sobre o aroma e o sabor dos néctares, visto que apesar de o limoneno ser o componente presente em maior concentração, não é um constituinte chave do

aroma da laranja (ROUSEFF, PEREZ-CACHO & JABALPURWALA, 2009; PEREZ-CACHO & ROUSEFF, 2008; SADLER et al., 1997).



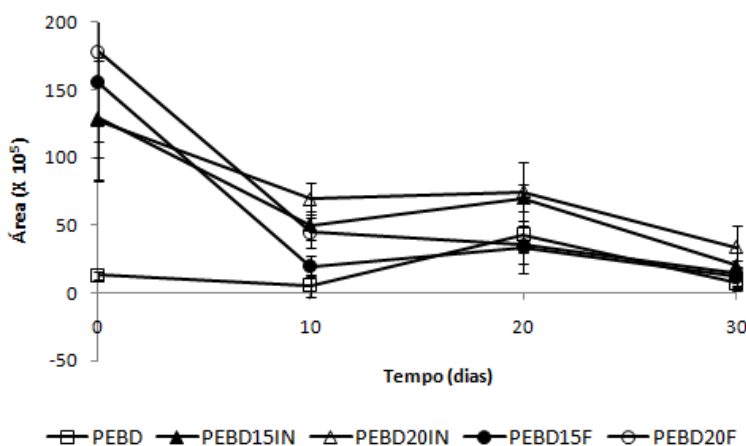
**Figura 6-** Variação da área do limoneno durante a estocagem dos néctares de laranja acondicionados com filmes de PEBD.

As áreas do linalol (Figura 7) foram influenciadas pelos tipos de filme, pelo tempo e pela interação filme x tempo ( $p < 0,05$ ). Os néctares com os filmes aromatizados apresentaram as maiores áreas iniciais. O néctar PEBD, por sua vez, apresentou a menor área, cerca de 93% inferior ao valor verificado para o néctar PEBD20F. Durante a estocagem, as áreas reduziram, com perdas superiores a 45% para os néctares PEBD15IN e PEBD20IN e a 75% para os néctares PEBD15F e PEBD20F no 10º dia, ficando praticamente estável até o 20º dia de armazenamento. Ao final da avaliação, todas as amostras apresentavam valores praticamente iguais.

O linalol é um álcool de aroma intenso, descrito como doce e floral, sendo por este motivo um componente importante para o aroma de frutas cítricas (AVERBECK & SCHIEBERLE, 2009; SIEGMUND, DERLER & PFANNHAUSER, 2004; REGA, FOURNIER & GUICHARD, 2003). Apesar de fazer parte do aroma do suco de laranja fresco, sua concentração pode ser maior nos sucos processados, dependendo da forma de extração (com exposição ou não à casca), visto que se encontra em grande quantidade no óleo da casca da laranja (PEREZ-CACHO & ROUSEFF, 2008; BAZEMORE,

ROUSEFF & NAIM, 2003). Este fato não foi observado neste estudo, pois o controle (néctar PEBD) apresentou as menores concentrações durante o armazenamento.

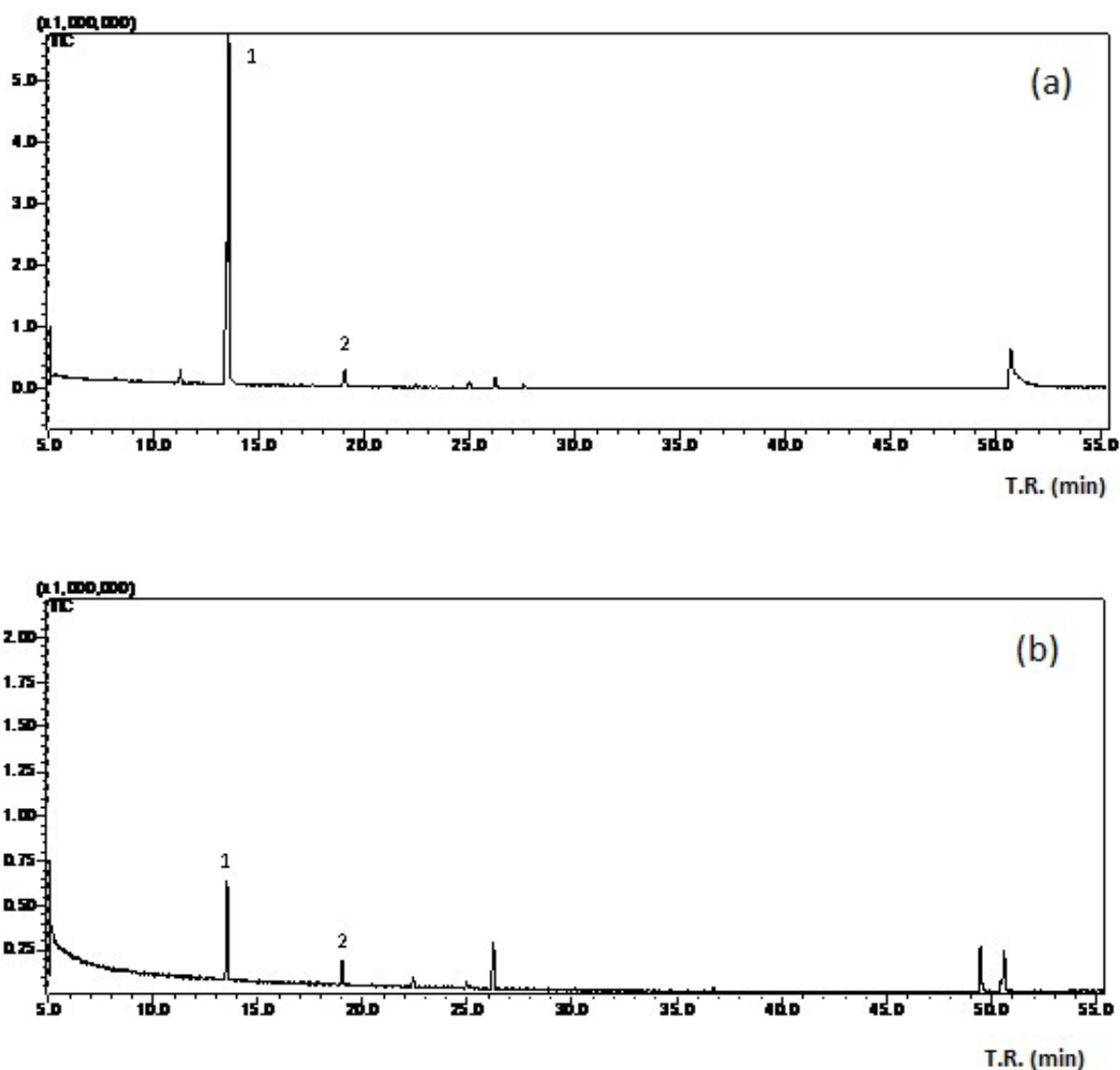
Enquanto a concentração do linalol aparenta dependência com a forma de extração do suco, sua relação com o tratamento térmico ainda não está bem esclarecida, visto que alguns sucos são aquecidos apenas uma vez durante a pasteurização e outros duas vezes, durante a concentração e depois quando são pasteurizados para a produção do suco reconstituído (BAZEMORE, ROUSEFF & NAIM, 2003).



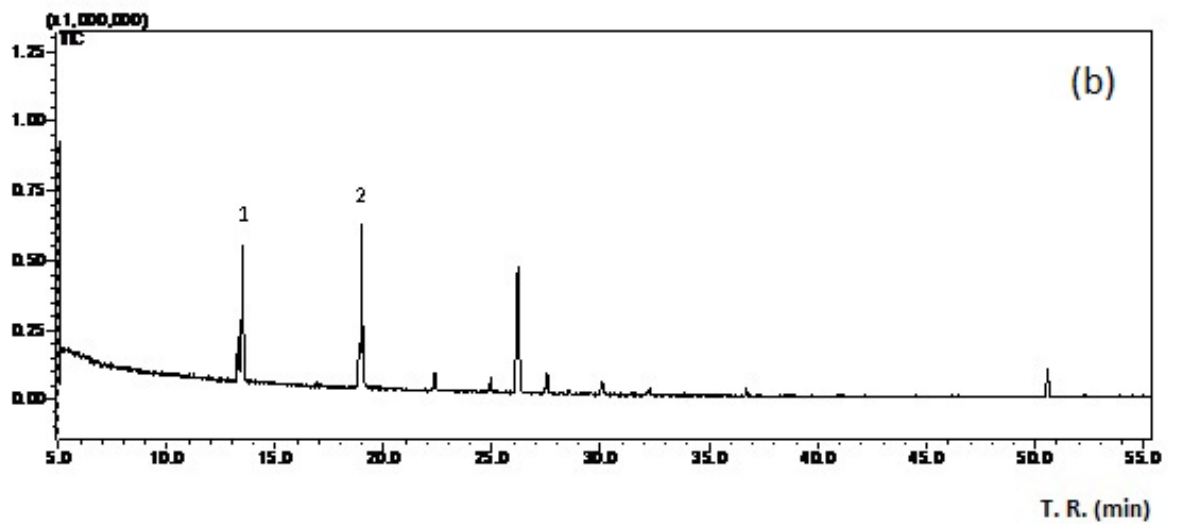
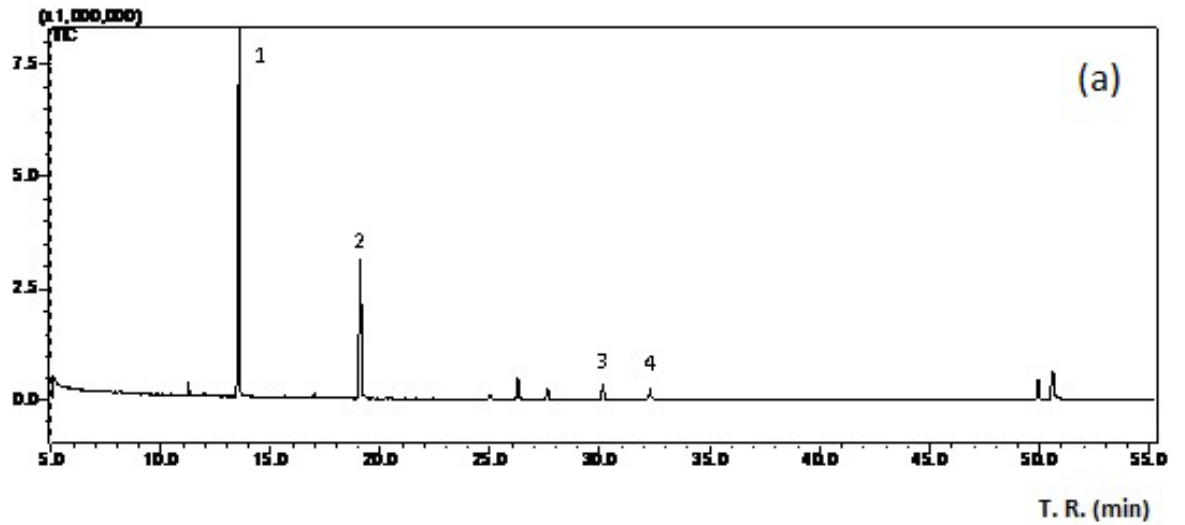
**Figura 7-** Variação da área do linalol durante a estocagem dos néctares de laranja acondicionados com filmes de PEBD.

Em relação ao octanal, observou-se que não foi detectado em nenhuma das amostras durante todo o período de estocagem. Este resultado contrasta com a literatura, que relata que aldeídos de cadeia longa como o octanal, nonanal e decanal são encontrados em altas concentrações nos sucos processados devido à introdução destes constituintes durante a etapa de extração (PEREZ-CACHO & ROUSEFF, 2008; MACCARONE et al., 1998). Desta forma, o comportamento observado neste estudo indica que o suco concentrado utilizado na produção do néctar possuía baixo teor de óleo essencial, fato que justifica a ausência do octanal e a baixa concentração de linalol. No caso das amostras com filmes aromatizados, a ausência do octanal

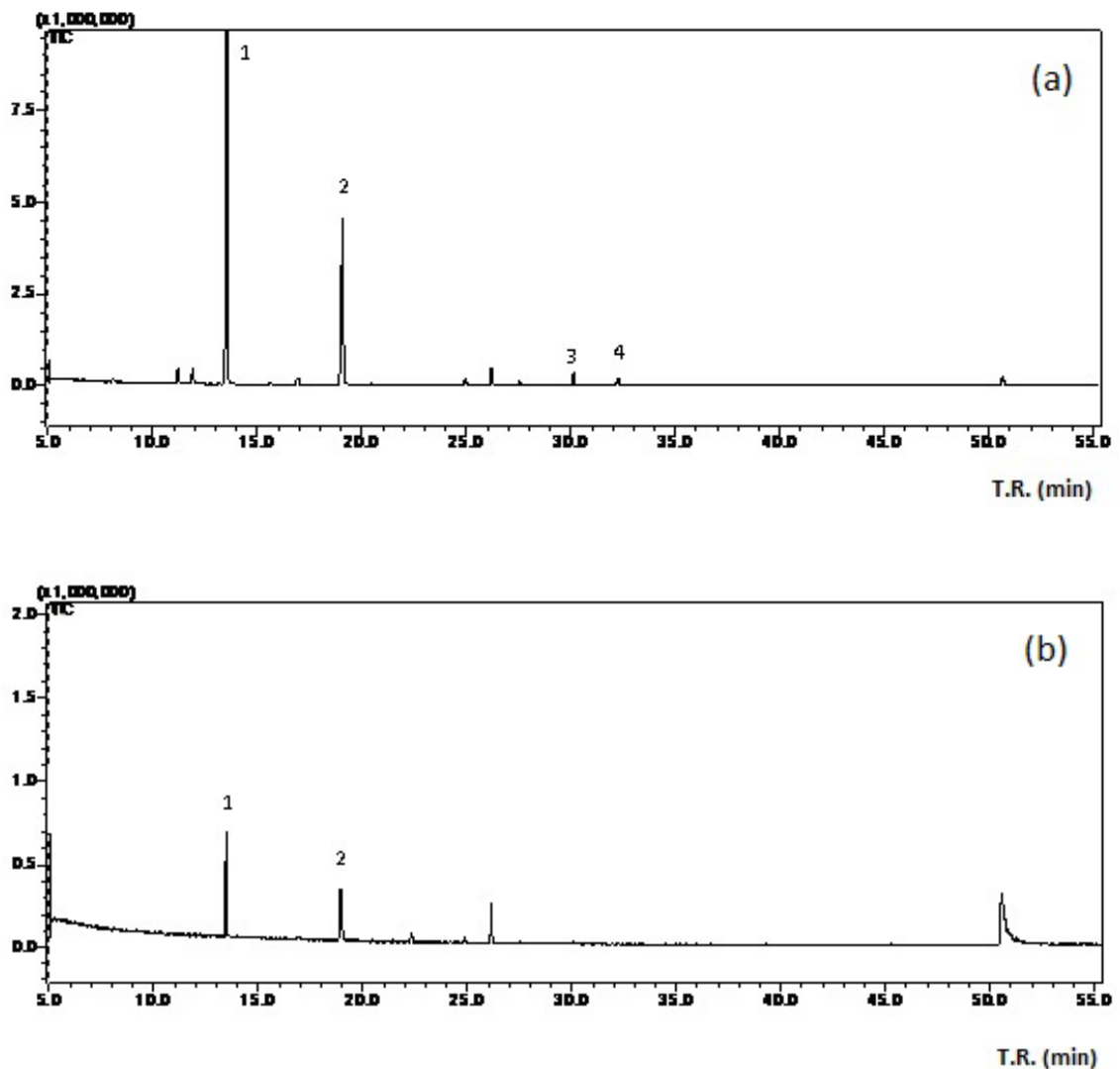
pode estar relacionada às baixas concentrações encontradas durante a avaliação destes filmes (Capítulo 1), podendo estar associada, também, à temperatura empregada no armazenamento dos néctares, que por ser relativamente baixa pode dificultar a migração (SAJILATA et al., 2007). Nas Figuras 8, 9 e 10 estão os cromatogramas dos néctares PEBD, PEBD20IN e PEBD20F, onde se observa o perfil de voláteis destas amostras, no início e ao final do armazenamento.



**Figura 8-** Cromatogramas do néctar PEBD no tempo 0 (a) e aos 30 dias de armazenamento (b); Legenda: T.R.= tempo de retenção; 1- limoneno (13,64 min), 2- linalol (19,15 min).



**Figura 9-** Cromatogramas do néctar PEBD20IN no tempo 0 (a) e aos 30 dias de armazenamento (b); Legenda: T.R.= tempo de retenção; 1- limoneno (13,64 min), 2- linalol (19,15 min), 3- citral (cis- 30,27 min), 4- citral (trans- 32,39 min).



**Figura 10-** Cromatogramas do néctar PEBD20F no tempo 0 (a) e aos 30 dias de armazenamento (b); Legenda: T.R.= tempo de retenção; 1- limoneno (13,64 min), 2- linalol (19,15 min), 3- citral (cis- 30,27 min), 4- citral (trans- 32,39 min).

Uma característica em comum entre o citral, limoneno e linalol foi a redução das áreas ao longo do armazenamento. Este comportamento pode estar relacionado à embalagem utilizada no acondicionamento do produto, composta por dupla camada de polietileno de baixa densidade (PEBD). Estudos relatam que compostos voláteis do suco de laranja podem interagir com os materiais plásticos das embalagens, por meio da permeação e absorção (HAN & SCANLON, 2005; SIEGMUND, DERLER & PFANNHAUSER, 2004), tal como observado por Sheung, Min & Sastry (2004) em suco de laranja testado com diferentes materiais plásticos, encontrando maior absorção de *d*-

limoneno e  $\alpha$ -pineno pelo PEBD. Esta interação ocorre quando existe grande similaridade de estrutura, função e polaridade entre os componentes do aroma e os materiais de embalagem. Assim, o PEBD absorve mais *d*-limoneno quando comparado a outros plásticos, pelo fato de os terpenos serem compostos apolares, cuja natureza lipofílica gera uma forte afinidade pelos hidrocarbonetos apolares do PEBD (SAJILATA et al., 2007; HAN & SCANLON, 2005; SHEUNG, MIN & SASTRY, 2004; SIEGMUND, DERLER & PFANNHAUSER, 2004; SADLER et al., 1997).

Outra forma de perda dos componentes voláteis baseia-se na permeação, que consiste na passagem do componente por meio dos poros do material de embalagem, devido à diferença na pressão parcial. Como o PEBD não tem boa barreira a gases (SARANTÓPOULOS et al., 2002; ROBERTSON, 1993), existe a possibilidade de os compostos voláteis terem sido absorvidos e/ou permeados para o ambiente externo, diminuindo sua concentração no produto. Estes dados demonstram que a escolha do material de embalagem tem grande importância na manutenção do aroma e da qualidade do produto. A embalagem escolhida neste estudo demonstrou ser pouco apropriada para o acondicionamento do néctar de laranja, mas foi utilizada – mesmo diante da possibilidade de *scalping* do aroma – pelo fato de o produto ter sido armazenado em um curto período e sob temperatura de refrigeração ( $8^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ), temperatura em que o *scalping* é menor (SAJILATA et al., 2007) e pela facilidade que a embalagem conferia no manuseio, transporte e armazenamento do produto, características importantes diante do grande volume de néctar produzido para este experimento (cerca de 190 L).

Além da influência da embalagem, outro fator que pode ter contribuído para a baixa concentração dos compostos no *headspace* é a interação entre os compostos voláteis e a matriz alimentar. Estudos relatam que determinados componentes do alimento (em especial lipídeos, carboidratos e proteínas) podem interagir e se ligar aos compostos, reduzindo sua fração no *headspace*, que reflete o equilíbrio dos voláteis entre a fase gasosa e a matriz do alimento (FRANCO & JANZANTTI, 2004). No caso dos sucos cítricos, os açúcares presentes podem exercer um efeito profundo nas concentrações dos

componentes mais voláteis (ROUSEFF, PEREZ-CACHO & JABALPURWALA, 2009).

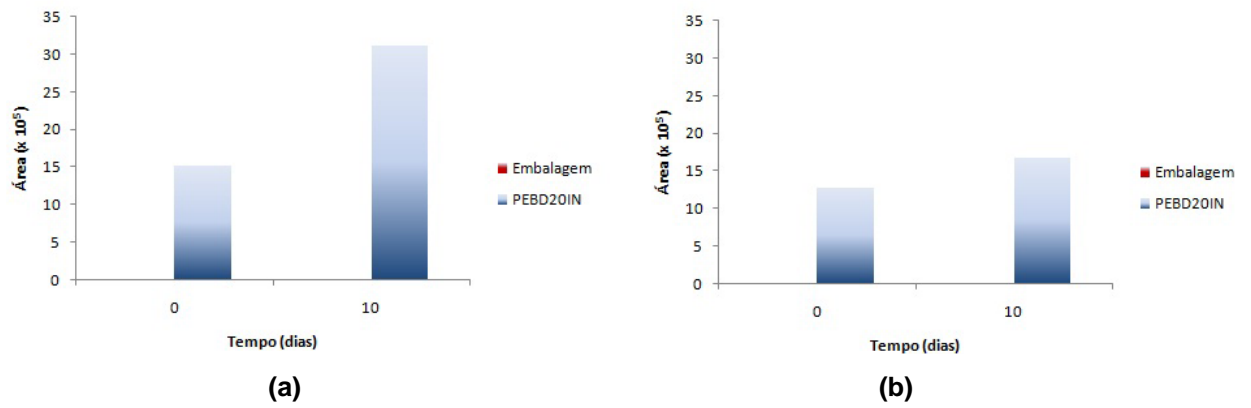
Entretanto, apesar da baixa concentração e das perdas observadas, verificou-se que houve a migração dos componentes dos filmes aromatizados para o produto, evidenciado pela maior concentração do linalol nos néctares que estavam em contato com esses filmes e pela ausência do citral no néctar PEBD. Estes dados demonstram o potencial dos filmes desenvolvidos para aromatizar o suco processado, visto que a migração ocorreu mesmo em condições adversas (baixa temperatura e material de embalagem com afinidade pelos componentes voláteis).

### **3.4- Voláteis dos néctares de laranja acondicionados em *vial***

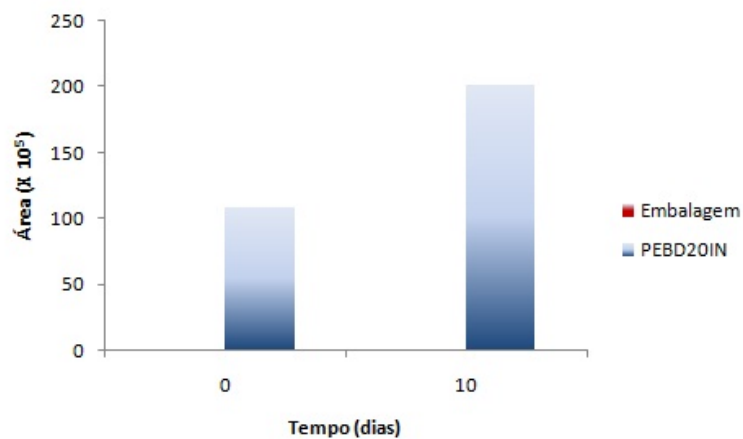
A fim de observar de forma mais clara a migração dos voláteis, realizou-se um teste com pedaços da embalagem *bag* utilizada e pedaços de um dos filmes aromatizados (PEBD20IN), que foram acondicionados junto com o néctar de laranja em um *vial*. Nessa avaliação, utilizou-se o *vial* pelo fato de ser um recipiente de vidro, material que é reconhecido como inerte e por ter excelente barreira a gases, evitando, desta forma, as interações observadas para o acondicionamento do produto em embalagem plástica.

Neste teste, os resultados indicaram que o citral *cis* e *trans* (Figura 11) e o linalol (Figura 12) estavam presentes apenas na amostra com o filme aromatizado. Além disso, verificou-se aumento da área do citral, do linalol e do limoneno (Figura 13) no 10° dia de armazenamento, demonstrando, de forma mais evidente, que houve migração dos componentes voláteis do filme para o néctar.

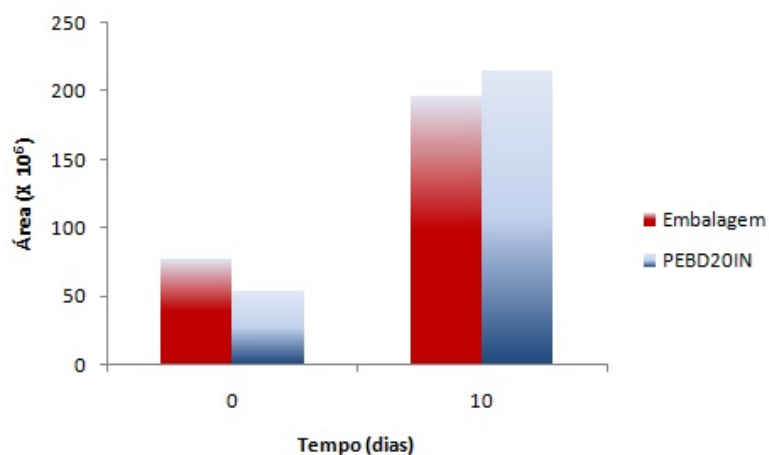




**Figura 11-** Variação das áreas do citral cis (a) e do citral trans (b) durante o armazenamento do néctar de laranja acondicionado com embalagem de PEBD e com filme PEBD20IN.



**Figura 12-** Variação da área do linalol durante o armazenamento do néctar de laranja acondicionado com embalagem de PEBD e com filme PEBD20IN.



**Figura 13-** Variação da área do limoneno durante o armazenamento do néctar de laranja acondicionado com embalagem de PEBD e com filme PEBD20IN.

### 3.5- Caracterização sensorial dos néctares

#### 3.5.1- Perfil sensorial

Os resultados obtidos para a análise descritiva quantitativa do néctar de laranja encontram-se na Tabela 3. Verificou-se efeito significativo da interação julgador x filme ( $p < 0,05$ ) somente para os atributos aroma e sabor de casca. Assim, o teste para efeito dos filmes foi realizado novamente, utilizando o quadrado médio da interação filme x julgador como denominador (F versus interação), como proposto por Stone & Sidel (1993).

**Tabela 3-** Resumo da análise de variância das características sensoriais dos néctares de laranja acondicionados com os filmes de PEBD

Atributo	F.V.	G.L.	Q.M.	F <sub>Res</sub>	p(F)	F <sub>Julgador x filme</sub>	p(F)
Cor amarela	Julgador	8	77,47				
	Filme	4	0,6887	1,08	0,3701		
	Julgador x filme	32	0,3202	0,50	0,9849		
	Erro a	90	0,6364				
	Tempo	3	1,54	2,07	0,1043		
	Filme x tempo	12	0,5975	0,80	0,6483		
	Erro b	390	0,7449				
Aroma de cozido	Julgador	8	111,56				
	Filme	4	25,64	9,03	<0,0001		
	Julgador x filme	32	2,20	0,78	0,7891		
	Erro a	90	2,84				
	Tempo	3	30,37	12,74	<0,0001		
	Filme x tempo	12	5,12	2,15	0,0136		
	Erro b	390	2,38				
Aroma de casca	Julgador	8	89,49				
	Filme	4	17,34	18,47	<0,0001	2,72	0,05
	Julgador x filme	32	6,37	6,79	<0,0001		
	Erro a	90	0,94				
	Tempo	3	1,61	1,46	0,2264		
	Filme x tempo	12	3,65	3,30	0,0001		
	Erro b	390	1,11				
Sabor característico de natural	Julgador	8	52,28				
	Filme	4	24,69	13,87	<0,0001		
	Julgador x filme	32	2,55	1,43	0,0962		
	Erro a	90	1,78				
	Tempo	3	5,85	3,31	0,0202		
	Filme x tempo	12	5,61	3,17	0,0002		
	Erro b	390	1,77				
Sabor de cozido	Julgador	8	122,04				
	Filme	4	28,52	9,63	<0,0001		
	Julgador x filme	32	4,43	1,49	0,0719		
	Erro a	90	2,96				
	Tempo	3	24,01	10,03	<0,0001		
	Filme x tempo	12	7,91	3,30	0,0001		
	Erro b	390	2,40				
Sabor de casca	Julgador	8	42,72				
	Filme	4	16,55	5,85	0,0003	2,70	0,05
	Julgador x filme	32	6,14	2,17	0,0023		
	Erro a	90	2,83				
	Tempo	3	2,65	1,49	0,2178		
	Filme x tempo	12	3,61	2,03	0,0208		
	Erro b	390	1,78				
Gosto residual amargo	Julgador	8	150,97				
	Filme	4	5,31	1,50	0,2077		
	Julgador x filme	32	4,12	1,17	0,2816		
	Erro a	90	3,53				
	Tempo	3	7,79	1,89	0,1305		
	Filme x tempo	12	1,79	0,43	0,9498		
	Erro b	390	4,12				

A cor amarela dos néctares não foi influenciada pelos filmes utilizados e pelo tempo de estocagem ( $p>0,05$ ), apresentando escore médio de 3,61. Este

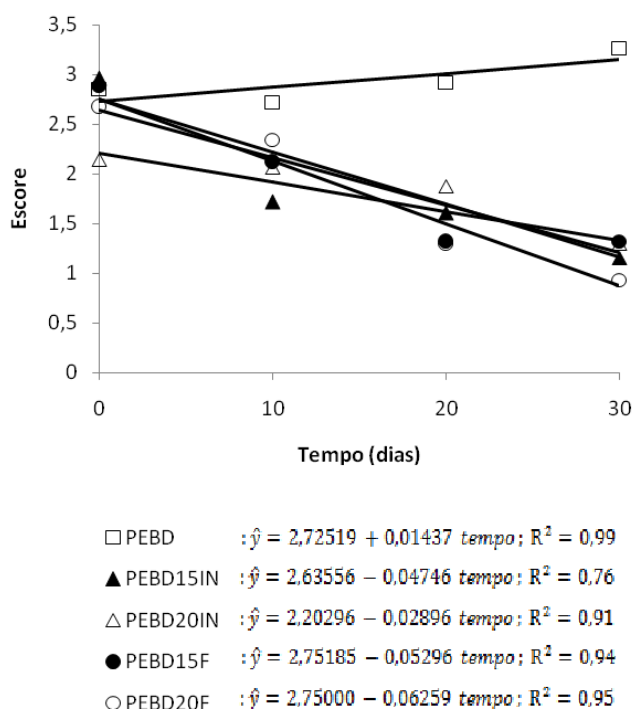
valor foi próximo ao obtido por Jordão (2005) para suco de laranja pasteurizado (escore médio de 2,6) e inferior ao verificado para o suco reconstituído (6,2), em escala não estruturada de 9 cm. A autora relacionou o valor elevado obtido para a amostra reconstituída com o fato de ter passado por mais de um tratamento térmico.

A cor do suco de laranja pode ser alterada pela oxidação do ácido ascórbico (principal nutriente desta bebida) que gera compostos com radicais carbonila, os quais reagem com grupos amina e produzem, por polimerização, pigmentos escuros responsáveis pelo escurecimento do produto. Essa reação oxidativa depende das condições de processamento, da presença de oxigênio, da embalagem utilizada, da relação tempo/temperatura de estocagem e da influência da luz (QUEIROZ & MENEZES, 2005; CORRÊA NETO & FARIA, 1999). Como as amostras foram acondicionadas com o mesmo tipo de embalagem, armazenadas sob refrigeração e por um curto período, o resultado obtido neste estudo é compreensível e esperado.

Em relação ao aroma de cozido (Figura 14), verificou-se a influência dos filmes, do tempo de armazenamento e da interação filmes x tempo ( $p < 0,05$ ), com a análise de regressão indicando que o modelo de 1º grau foi o que melhor se ajustou aos dados. O néctar PEBD apresentou os maiores escores, que foram aumentando durante a avaliação. As amostras com os filmes aromatizados, por sua vez, tiveram comportamento oposto ao néctar PEBD, apresentando redução dos escores durante a estocagem. Este fato pode estar relacionado à migração de componentes voláteis dos filmes, visto que podem minimizar a intensidade deste atributo. Os valores obtidos para os néctares com filmes aromatizados, ao final da estocagem, foram próximos ao escore médio inicial verificado por Almeida (2006) para suco incorporado com frações destiladas de óleo essencial e essência oleosa de laranja (escore médio de 1,1) e inferiores ao observado por Jordão (2005) para amostra de suco de laranja integral pasteurizado (escore médio de 3,1), cujos estudos utilizaram escalas não estruturadas de 9 cm.

O aroma de cozido é uma das características indesejáveis associadas ao tratamento térmico do suco de laranja e está relacionado a vários

componentes voláteis. Segundo Perez-Cacho et al. (2007), o 2-etil-4-hidroxi-5-metil-3(2H)-furanona, o 4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona (que conferem odor de açúcar queimado/caramelo) e o 3-(metiltio)propanal (também conhecido como metional e que possui odor descrito como batata cozida) são alguns dos voláteis que contribuem para o aroma indesejável de cozido.

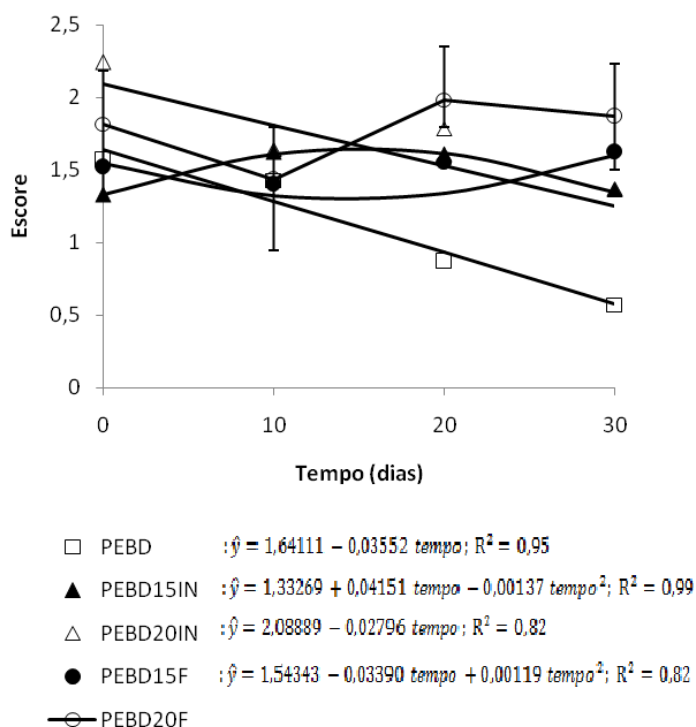


**Figura 14-** Escores médios relativos ao aroma de cozido do néctar de laranja durante o armazenamento.

Para o termo aroma de casca (Figura 15), verificou-se que os néctares diferiram quanto ao filme empregado e que há interação entre o filme e o tempo ( $p < 0,05$ ). Na análise de regressão, as amostras apresentaram comportamentos variados, sendo que para o néctar PEBD20F, nenhum modelo se ajustou. O néctar PEBD apresentou os menores escores, que foram diminuindo durante a estocagem, enquanto as amostras com os filmes aromatizados apresentaram os maiores escores. Este comportamento contrasta com o verificado para o aroma de cozido, reforçando a suposição de que a migração de componentes voláteis conseguiu mascarar o aroma de cozido do produto.

O aroma de casca está associado ao óleo da casca da laranja e o resultado encontrado é compatível ao observado na análise descritiva

quantitativa dos filmes desenvolvidos (Capítulo 1), em que se verificou que os filmes incorporados com o aroma “orange fruit” apresentaram as maiores intensidades de aroma de casca de laranja. Além disso, os resultados dos néctares aromatizados com os filmes são próximos aos valores obtidos por Almeida (2006) para sucos de laranja adicionados de óleo essencial integral (escore médio igual a 3,0).

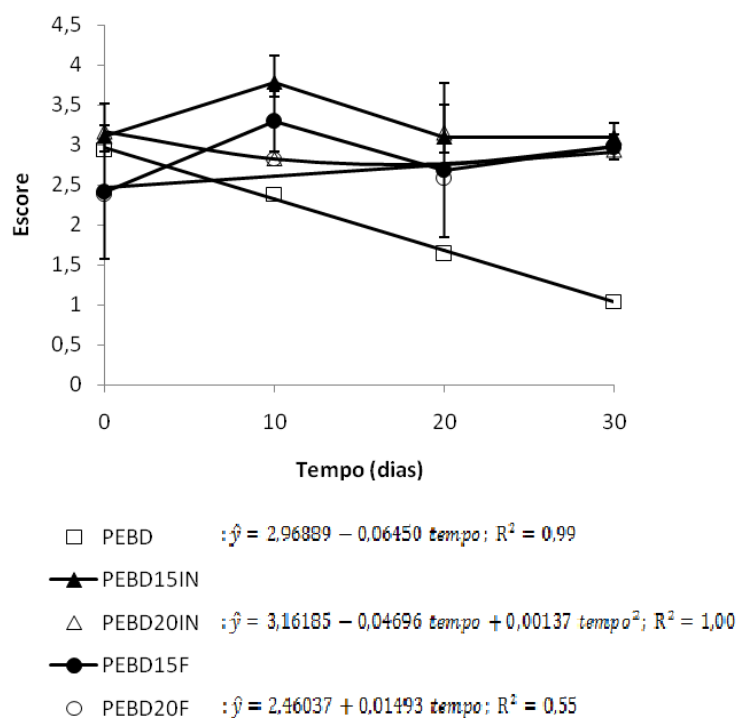


**Figura 15-** Escores médios relativos ao aroma de casca do néctar de laranja durante o armazenamento.

Em relação ao sabor característico natural (Figura 16), observou-se a influência dos filmes, do tempo de estocagem e da interação entre estes fatores ( $p < 0,05$ ). Na análise de regressão, verificou-se que nenhum modelo se ajustou para os néctares PEBD15IN e PEBD15F. No tempo 0, as amostras apresentaram escores médios próximos, fato que mudou ao longo da avaliação, com o néctar PEBD apresentando redução dos escores e os néctares com filmes aromatizados, aumento da intensidade deste atributo. Tal comportamento demonstra que houve migração dos componentes presentes nos filmes com os aromas “idêntico ao natural” e “orange fruit” e que essa

migração contribuiu para melhorar o sabor do produto, tornando-o mais próximo do suco *in natura*.

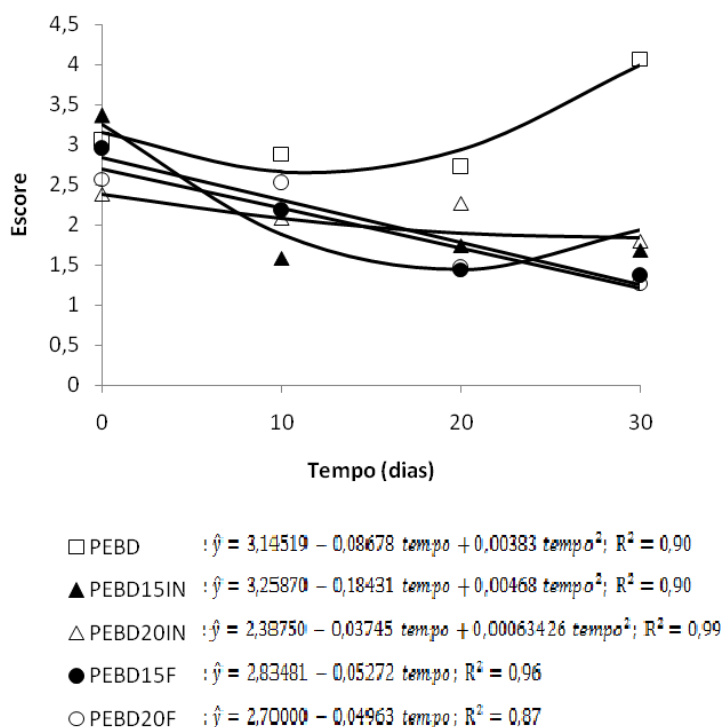
Os valores encontrados para esses néctares foram levemente inferiores aos obtidos por Della Torre et al. (2003) em estudo com sucos de laranja minimamente pasteurizados a 82,5°C/18,49s; 85,0°C/18,49s e 87,0°C/58,55s que apresentaram escores médios de 3,7; 3,7 e 4,5, respectivamente, obtidos por meio do uso de escala não estruturada de 9 cm. Esta proximidade dos valores demonstra o potencial dos filmes desenvolvidos para auxiliar na reconstituição do sabor e melhorar a qualidade sensorial do suco processado, considerando-se que o produto avaliado neste estudo foi submetido a dois tratamentos térmicos (concentração e pasteurização), enquanto que o suco minimamente pasteurizado recebeu um tratamento mais brando.



**Figura 16-** Escores médios relativos ao sabor característico de suco natural das amostras de néctar de laranja durante o armazenamento.

Para o atributo sabor de cozido (Figura 17), verificou-se que as amostras avaliadas foram influenciadas pelo tipo de filme, pelo tempo de estocagem e pela interação filme x tempo ( $p < 0,05$ ), sendo que na análise de regressão, os

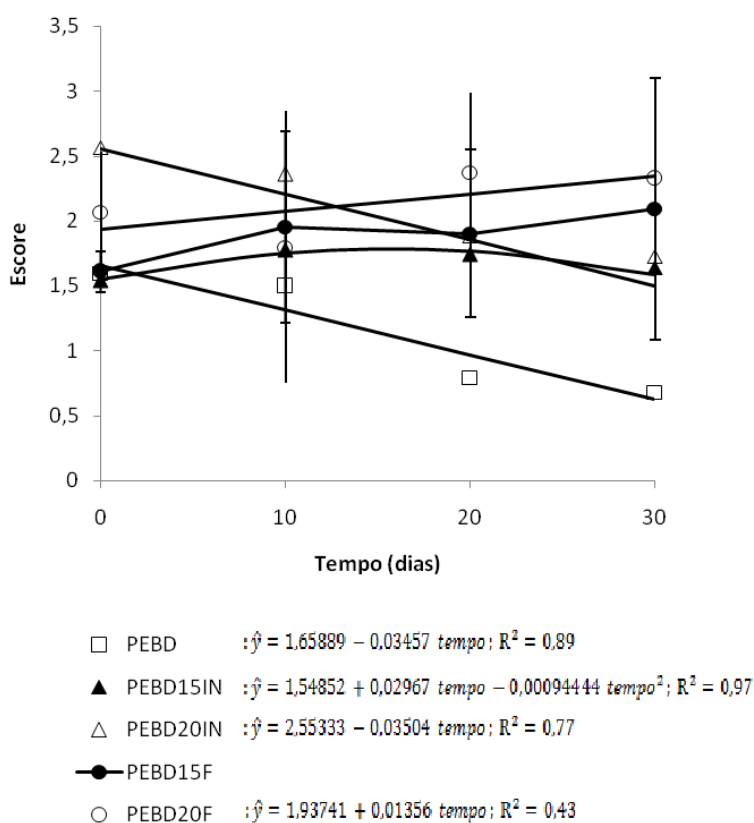
modelos de melhor ajuste para as amostras PEBD15F e PEBD20F foram os de 1° grau e para as demais amostras, os de 2° grau. O comportamento deste atributo seguiu a tendência verificada para o aroma de cozido, com o néctar PEBD apresentando os maiores escores. Os resultados encontrados foram inferiores aos verificados por Jordão (2005) para suco de laranja reconstituído (escore médio de 6,2) e por Verruma-Bernardi & Spoto (2003) em estudo com suco de laranja irradiada com doses de 1,5 kGy e 3,0 kGy (escores médios de 5,97 e 6,46, obtidos com uso de escala não estruturada de 9 cm), demonstrando que, apesar de a irradiação ser um tratamento menos agressivo, com pequena geração de calor, também provoca alteração de sabor. Este fato mostra o quanto o suco de laranja é sensível aos métodos empregados para estender sua vida de prateleira, ao mesmo tempo em que justifica a importância e a necessidade de estudos que gerem novas tecnologias para melhorar a qualidade do suco processado.



**Figura 17-** Escores médios relativos ao sabor de cozido do néctar de laranja durante o armazenamento.



Os resultados obtidos para o atributo sabor de casca (Figura 18) indicaram que houve influência dos filmes e da interação filme x tempo ( $p < 0,05$ ), sendo que na análise de regressão, nenhum modelo se ajustou aos dados obtidos para os néctares PEBD15IN e PEBD15F. Assim como verificado para o atributo aroma de casca, a amostra PEBD apresentou os menores escores durante a avaliação (variando de 1,5 a 0,5), contrastando com os néctares que estavam em contato com os filmes aromatizados (variação de 1,5 a 2,5). Estes valores foram inferiores aos obtidos por Almeida (2006) para sucos reconstituídos e incorporados com diferentes aromas cítricos, cujos escores médios foram superiores a 4,5. Entretanto, deve-se ressaltar que os aromas, neste caso, foram incorporados diretamente ao alimento, o que justifica a maior intensidade de sabor de casca percebida pelos julgadores.



**Figura 18-** Escores médios relativos ao sabor de casca do néctar de laranja durante o armazenamento.

Em relação ao gosto residual amargo, verificou-se que as amostras não foram influenciadas pelos filmes e pelo tempo de estocagem ( $p > 0,05$ ),

apresentando escore médio de 3,41. Este valor foi semelhante ao obtido por Verruma-Bernardi & Spoto (2003) para o suco irradiado com 3 kGy (escore igual a 3,42) e próximo aos obtidos por Della Torre et al. (2003) para sucos minimamente pasteurizados (escores entre 2,4 e 3,5).

O gosto amargo encontrado no suco de laranja está relacionado principalmente ao limonim, um triterpeno que contém em sua estrutura um anel de furano, um grupo cetona, um grupo epóxido e dois anéis de lactona. O ácido limonóico, também denominado como limonim A-lactona (forma monolactona), é a forma não ativa do limonim e está presente em maior concentração nas sementes, sendo que seu conteúdo no fruto vai diminuindo durante o amadurecimento. Entretanto, durante a extração do suco, devido à modificação do pH (de neutro a ácido), o ácido limonóico é convertido à forma dilactona, forma ativa e que confere o gosto amargo. Como o processamento térmico acelera essa conversão, a indústria citrícola emprega centrifugas e filtros para remover o limonim e diminuir a intensidade do gosto amargo. O limiar de detecção no suco de laranja é de 6,5 mg/kg, podendo, no entanto, ser alterado pelos níveis de açúcar, ácido e óleos (ROUSEFF; PEREZ-CACHO; JABALPURWALA, 2009; LADANIYA, 2008; KIMBALL; PARISH; BRADDOCK, 2005).

Complementando a avaliação individual dos atributos, procedeu-se à análise dos componentes principais (ACP) dos dados da ADQ. Na Figura 19, verifica-se que o 1º componente principal explicou mais de 70% das variações dos dados em todos os tempos avaliados, sendo suficiente para discriminar as amostras dos néctares quanto aos seus atributos sensoriais.

No tempo 0 (Figura- 19a), a separação espacial das amostras sugere a formação de dois grupos: um formado pelos néctares PEBD15IN, PEBD e PEBD15F e outro formado por PEBD20F e PEBD20IN. Ainda na mesma Figura, têm-se as correlações entre os atributos sensoriais e os dois primeiros componentes principais, em que os atributos estão representados por vetores. Cada abscissa e ordenada de um vetor é, respectivamente, a correlação linear entre um atributo sensorial e o primeiro e segundo componente principal, respectivamente. Dos atributos avaliados, o aroma de casca, sabor de casca,

aroma de cozido e sabor de cozido correlacionaram-se com o 1° componente principal ( $p < 0,05$ ), enquanto o sabor característico de suco natural e o gosto residual amargo correlacionaram-se somente com o 2° componente principal ( $p < 0,05$ ). Como este componente principal explicou 24,7% da variação dos dados, os atributos a ele correlacionados apresentaram menor importância para a caracterização sensorial dos néctares. As amostras PEBD15IN, PEBD e PEBD15F apresentaram maior intensidade de aroma e sabor de cozido, enquanto os néctares PEBD20IN e PEBD20F foram caracterizados pelo aroma e sabor de casca.

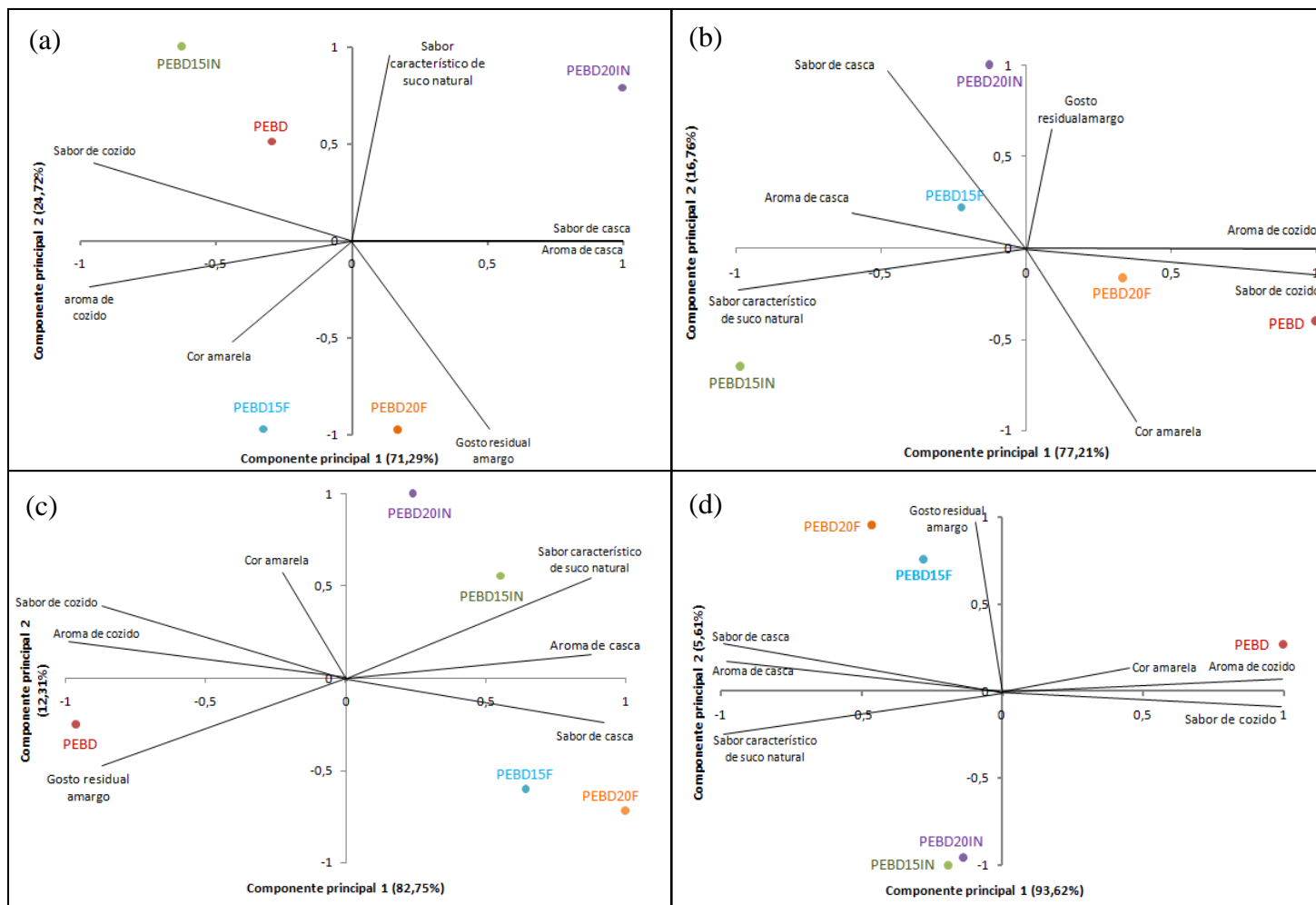
No 10° dia de armazenamento (Figura- 19b), observou-se a formação de dois grupos: um contendo os néctares PEBD20IN, PEBD15F e PEBD15IN e outro os néctares PEBD20F e PEBD. Verificou-se, também, que os atributos sabor característico de suco natural, aroma de cozido e sabor de cozido se correlacionaram com o 1° componente principal ( $p < 0,05$ ). As amostras PEBD20IN, PEBD15F e PEBD15IN foram caracterizadas pelo sabor característico de suco natural, enquanto os néctares PEBD20F e PEBD apresentaram as maiores intensidades de aroma e sabor de cozido.

Aos 20 dias de estocagem (Figura 19-c), verificou-se que todos os atributos se correlacionaram com o 1° componente principal ( $p < 0,05$ ), exceto a cor amarela, que não se correlacionou com nenhum dos dois componentes. Observou-se, pela 1ª vez, a separação do néctar PEBD das amostras aromatizadas, com o néctar PEBD apresentando maior intensidade de sabor de cozido, aroma de cozido e gosto residual amargo. Os néctares aromatizados, por sua vez, possuíam as maiores intensidades de sabor característico de suco natural, aroma de casca e sabor de casca.

No final do armazenamento (Figura 19-d), o 1° componente principal explicou 93,6% das variações dos dados, levando à formação de um grupo constituído pelas amostras aromatizadas e outro pelo controle (néctar PEBD). As amostras com filmes aromatizados foram caracterizados pelo sabor de casca, aroma de casca e sabor característico de suco natural e o controle pelo aroma e sabor de cozido. Assim, verifica-se que, ao final da avaliação, o controle é caracterizado pelos termos relacionados ao suco processado,

enquanto os néctares PEBD15IN, PEBD20IN, PEBD15F e PEBD20F são descritos pelos atributos característicos do suco de laranja fresco. Além disso, observou-se que a cor amarela e o gosto residual amargo não se correlacionaram com o 1º componente principal ( $p > 0,05$ ), apresentando pouca importância para a caracterização sensorial dos néctares, tal como verificado pela análise de variância.

Os resultados obtidos demonstram que a ACP apresentou de forma mais clara o efeito dos filmes aromatizados sobre os atributos sensoriais do néctar de laranja e a modificação gradual durante o armazenamento, indicando a importância e o potencial destes filmes.



**Figura 19-** Análise de Componentes Principais dos atributos sensoriais para as amostras de néctares de laranja, relativos aos tempos 0 (a), 10 (b), 20 (c) e 30 dias (d) de estocagem.

### 3.5.2- Aceitabilidade dos néctares

Os resultados obtidos no estudo da aceitação dos néctares acondicionados com os filmes (Tabela 4) indicaram influência dos filmes, do tempo e da interação filme x tempo ( $p < 0,05$ ). Desta forma, avaliou-se cada filme em função do tempo, em que se verificou que o modelo de melhor ajuste para o néctar PEBD foi o de 2º grau e para os néctares aromatizados o de 1º grau.

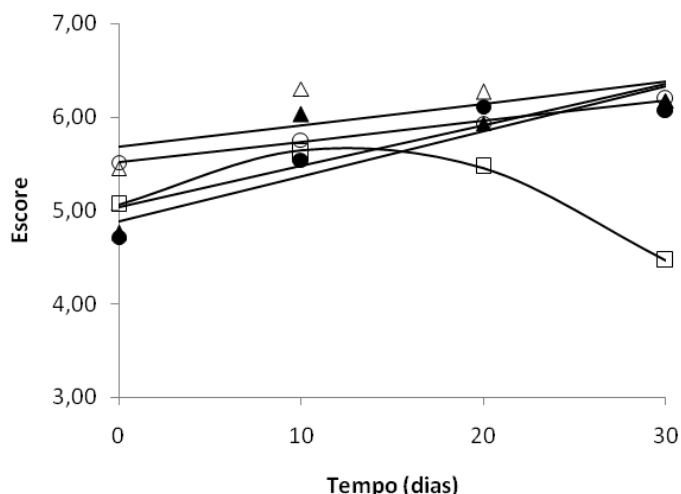
**Tabela 4-** Resumo da análise de variância da aceitação do néctar de laranja acondicionado com filmes de PEBD

F.V.	G.L.	Q.M.	F	p(F)
Filmes	4	18,99	5,51	0,0002
Tempo	3	35,58	10,32	<0,0001
Filmes x tempo	12	6,49	1,88	0,0329
Resíduo	840	3,45		
Total	859			

As amostras aromatizadas obtiveram escores médios iniciais entre 4,71 e 5,51 (Figura 20), situando-se entre os termos hedônicos “desgostei ligeiramente” e “gostei ligeiramente”. Durante a estocagem, a aceitação dessas amostras aumentou, apresentando escores médios superiores a 6,00 e ficando entre os termos “gostei ligeiramente” e “gostei moderadamente”. O néctar PEBD mostrou comportamento distinto, cuja aceitação diminuiu durante as avaliações, chegando ao escore médio de 4,46 e situando-se entre os termos hedônicos “desgostei ligeiramente” e “indiferente”. Estes resultados sugerem que a liberação dos componentes voláteis, nas condições de acondicionamento e armazenamento empregados, altera de maneira gradual a aceitação dos néctares, sendo importante para melhorar a qualidade sensorial do suco processado.

Os resultados obtidos para os néctares com filmes aromatizados são superiores ao observado por Jordão (2005) para suco de laranja integral pasteurizado e suco reconstituído (médias de 5,7 e 5,6, respectivamente). A baixa aceitação dos sucos de laranja processados também foi verificada por Frata (2006) para várias amostras comerciais de suco de laranja adoçado e de

néctar (médias de 3,4 a 6,1), fato que vem estimulando o desenvolvimento de tecnologias que aproximem as características do suco processado às do suco fresco. Seguindo essa tendência, Almeida (2006) avaliou a incorporação de diferentes aromas cítricos naturais, compostos por frações destiladas de essências e óleo de laranja, sobre a estabilidade e qualidade sensorial de sucos de laranja reconstituídos, cujos resultados para as formulações estocadas por 40 dias (médias de 6,1 a 6,6) foram comparáveis às médias hedônicas dos néctares acondicionados com os filmes aromatizados. Este dado demonstra que, assim como a incorporação direta de aromas naturais ao produto, o uso de filmes aromatizados também constitui uma alternativa viável para aromatizar o suco processado.



□ PEBD :  $\hat{y} = 5,05567 + 0,09797 \text{ tempo} - 0,00392 \text{ tempo}^2; R^2 = 0,99$   
 ▲ PEBD15IN :  $\hat{y} = 5,03855 + 0,04375 \text{ tempo}; R^2 = 0,72$   
 △ PEBD20IN :  $\hat{y} = 5,68030 + 0,02320 \text{ tempo}; R^2 = 0,53$   
 ● PEBD15F :  $\hat{y} = 4,88509 + 0,04791 \text{ tempo}; R^2 = 0,86$   
 ○ PEBD20F :  $\hat{y} = 5,51274 + 0,02232 \text{ tempo}; R^2 = 0,99$

**Figura 20-** Médias hedônicas relativas ao néctar de laranja acondicionado com filmes de PEBD durante o armazenamento.

#### 4- CONCLUSÃO

Os néctares de laranja apresentaram estabilidade microbiológica e pouca alteração das propriedades físico-químicas, cujos valores foram próximos aos encontrados na literatura.

Os resultados obtidos na análise de voláteis demonstraram que houve migração dos componentes voláteis dos filmes aromatizados para os néctares, visto que estes possuíam linalol em maior concentração além de serem os únicos a apresentarem citral cis e trans em sua composição.

O néctar PEBD apresentou os maiores escores para o aroma e sabor de cozido, enquanto que os néctares com os filmes aromatizados apresentaram as maiores intensidades de aroma de casca, sabor de casca e sabor característico de suco natural, indicando que a migração de componentes dos filmes com aroma melhorou a qualidade sensorial do produto.

A aceitação dos néctares aromatizados aumentou durante o armazenamento, chegando a médias hedônicas superiores a 6,0 no 30º dia (ficando entre os termos hedônicos “gostei ligeiramente” e “gostei moderadamente”). Houve redução dos escores do néctar PEBD, que situou-se, ao final da avaliação, entre os termos “indiferente” e “desgostei ligeiramente”. Estes dados demonstram que os filmes aromatizados melhoraram a aceitação do produto.

Conclui-se que os filmes plásticos de PEBD incorporados com os aromas “idêntico ao natural” e “orange fruit” têm potencial para aromatizar o néctar de laranja e para melhorar sua qualidade sensorial e aceitação, sem alterar profundamente suas características físico-químicas e sua qualidade microbiológica.

#### 5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHVENAINEN, R. Active and intelligent packaging- an introduction. In: AHVENAINEN, R. **Novel food packaging techniques**. 1st ed., Cambridge: CRC Press, p. 5-21, 2003.



ALMEIDA, S. B. **Efeito de diferentes aromas cítricos sobre a qualidade e estabilidade sensoriais de suco de laranja pronto para beber.** 2006, 189f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). FEA, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

AVERBECK, M.; SCHIEBERLE, P. H. Characterization of the key aroma compounds in a fresh reconstituted orange juice from concentrate. **Eur. Food Res. Technol.** v.229, p.611-622, 2009.

BAZEMORE, R.; ROUSEFF, R.; NAIM, M. Linalool in orange juice: origin and thermal stability. **J. Agric. Food Chem.** v. 51, n.1, p. 196-199, 2003.

BRASIL – MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa nº1, de 7 de Janeiro de 2000. Aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para polpa de fruta. **Diário Oficial da Republica Federativa do Brasil**, Brasília, 10 jan. 2000, Seção 1, n.6, p. 54-58.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução RDC nº 12, de 02 de janeiro de 2001. Aprova o Regulamento Técnico sobre Padrões Microbiológicos para Alimentos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 2 jan. 2001.

BRODY, A. L. RFID and Active Packaging Among Topics in New Orleans. **Food Technol.** v. 59, n. 6, p. 108-111, June/2005.

BRODY, A. L.; STRUPINSKY, E. R.; KLINE, L. R. Aroma emissions from plastics. In: BRODY, A. L.; STRUPINSKY, E. R.; KLINE, L. R. **Active packaging for food applications.** USA: CRC Press LLC, 2001. 220p.

CAMPOS, F. P. **Estudo do processamento de suco de laranja através da tecnologia de homogeneização a ultra alta pressão.** 2004, 94f. Dissertação

(Mestrado em Tecnologia de Alimentos). FEA, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CHIDA, M.; YAMASHITA, K.; IZUMIYA, Y.; WATANABE, K.; TAMURA, H. Aroma impact compounds in three *citrus* oils: cross-matching test and correspondence analysis approach. **J. Food Sci.** v. 71, n.1, p. 54-58, 2006.

CORRÊA NETO, R. S.; FARIA, J. A. F. Fatores que interferem na qualidade do suco de laranja. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** Campinas, v. 19, n. 1. p. 153-160, jan./abr. 1999.

CUNHA, L. R.; SOARES, N. F. F.; ASSIS, F. C. C.; MELO, N. R.; PEREIRA, A. F.; SILVA, C. B. Desenvolvimento e avaliação de embalagem ativa com incorporação de lactase. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** Campinas, v. 27 (supl.). p. 23-26, ago. 2007.

DELLA TORRE, J. C. M.; RODAS, M. A. B.; BADOLATO, G. G.; TADINI, C.C. Perfil sensorial e aceitação de suco de laranja pasteurizado minimamente processado. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** Campinas, v. 23, n. 2. p. 105-111, mai./ago. 2003.

DJORDJEVIC, D.; CERCACI, L.; ALAMED, J.; McCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A. Chemical and physical stability of citral and limonene in sodium dodecyl sulfate-chitosan and gum Arabic-stabilized oil-in-water emulsions. **J. Agric. Food Chem.** v. 55, n.9, p. 3585-3591, 2007.

ESTEVE, M. J.; FRÍGOLA, A.; RODRIGO, C.; RODRIGO, D. Effect of storage period under variable conditions on the chemical and physical composition and colour of Spanish refrigerated orange juices. **Food Chem. Toxicol.** v.43, p.1413-1422, 2005.

FRANCO, M. R. B.; JANZANTTI, N. S. Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor. In: FRANCO, M. R. B. **Aroma e sabor de alimentos: Temas atuais**. São Paulo: Livraria Varela, p. 17-27, 2004.

FRATA, M. T. **Sucos de laranja: Abordagem química, física, sensorial e avaliação de embalagens**. 2006, 228f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

GÓMEZ-ARIZA, J. L.; GARCÍA-BARRERA, T.; LORENZO, F. Determination of flavour and off-flavour compounds in orange juice by on-line coupling of a pervaporation unit to gas chromatography-mass spectrometry. **J. Chromatogr. A**. v. 1047, p. 313-317, 2004.

HAN, J. H.; SCANLON, M. G. Mass transfer of gas and solute through packaging materials. In: HAN, J. H. **Innov. Food Packag.** USA: Elsevier-Academic Press, p. 12-23, 2005.

HOFFMANN, F. L.; GARCIA-CRUZ, C. H.; VINTURIM, T. M.; PAZZOTI, G. S. O. Qualidade microbiológica de diferentes marcas comerciais de suco fresco de laranja integral. **B. CEPPA**. Curitiba, v. 16, n. 1, p. 99-106, jan./jun. 1998.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz - Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, v. 4, 2005, 1018 p.

JESUS, D. F.; LEITE, M. F.; SILVA, L. F. M.; MODESTA, R. D.; MATTA, V. M.; CABRAL, L. M. C. Orange (*Citrus sinensis*) juice concentration by reverse osmosis. **J. Food Eng.**, v. 81, p.287-291, 2007.

JORDÁN, M. J.; GOODNER, K. L.; LAENCINA, J. Deaeration and pasteurization effects on the orange juice aromatic fraction. **Lebensm.-Wiss. U-Technol.** v. 36, p. 391-396, 2003.

JORDÃO, F. G. **Perfil sensorial e aceitabilidade de suco de laranja integral pasteurizado e suco de laranja reconstituído**. 2005, 57f. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). ESALQ, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

KIMBALL, D.; PARISH, M. E.; BRADDOCK, R. Oranges and tangerines. In: BARRETT, D. M.; SOMOGYI, L.; RAMASWAMY, H. **Processing fruits – Science and Technology**. New York: CRC Press, 2005. 864p.

LADANIYA, M. Fruit biochemistry. In: LADANIYA, M. **Citrus fruit – biology, technology and evaluation**. New York: Academic Press - Elsevier, 2008. 576p.

LIMA, V. L. A. G.; MÉLO, E. A.; LIMA, L. S. Avaliação da qualidade de suco de laranja industrializado. **B. CEPPA**. Curitiba, v. 18, n. 1, p. 95-104, jan./jun. 2000.

MACCARRONE, E.; CAMPISI, S.; FALLICO, B.; RAPISARDA, P.; SGARLATA, R. Flavor components of Italian orange juices. **J. Agric. Food Chem.** v. 46, n.6, p. 2293-2298, 1998.

OLIVEIRA, E. R. M. **Análise de flavor por microextração em fase sólida (SPME)**. 2006, 62f. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

OLIVEIRA, J. C.; SETTI-PERDIGÃO, P.; SIQUEIRA, K. A. G.; SANTOS, A. C.; MIGUEL, M. A. L. Características microbiológicas do suco de laranja *in natura*. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** Campinas, v. 19, n.2, p. 241-245, abr./jun. 2006.

PALLET, D.; CABRAL, L.; MATTA, V.; PEZOA-GARCÍA, N. H.; MENEZES, H. C.; ABREU, F. A. P.; DORNIER, M.; REYNES, M. Aplicação da tecnologia de membranas no processamento de sucos de frutas brasileiras. **Cadernos de Ciência e Tecnologia**. v. 22, n.2, p. 427-437, 2005.

PEREZ-CACHO, P. R.; MAHATTANATAWEE, K.; SMOOT, J. M.; ROUSEFF, R. Identification of sulfur volatiles in canned orange juices lacking orange flavor. **J. Agric. Food Chem.** v. 55, n.14, p. 5761-5767, 2007.

PEREZ-CACHO, P. R.; ROUSEFF, R. Processing and storage effects on orange juice aroma – A review. **J. Agric. Food Chem.** v. 56, n.21, p. 9785-9796, 2008.

QUEIROZ, E. C.; MENEZES, H. C. Suco de laranja. In: VENTURINI FILHO, W. G. **Tecnologia de bebidas: Matéria-prima, processamento, BPF/APPCC, legislação e mercado.** São Paulo: Editora Edgard Blücher, p. 221-254, 2005.

RAIMUNDO, E.; KRÜGER, R. L.; DI LUCCIO, M.; CICHOSKI, A. J. Cor, viscosidade e bactérias lácticas em suco de laranja pasteurizado e submetido ao efeito da luz durante o armazenamento. **Alim. Nutr.** v. 18, n. 4, p. 449-456, 2007.

REGA, B.; FOURNIER, N.; GUICHARD, E. Solid phase microextraction (SPME) of orange juice flavor: odor representativeness by direct gas chromatography olfactometry (D-GC-O). **J. Agric. Food Chem.** v. 51, n.24, p. 7092-7099, 2003.

ROBARDS, K.; ANTOLOVICH, M. Methods for assessing the authenticity of orange juice – A review. **Analyst.** v. 120, n.1, p. 1-28, 1995.

ROBERTSON, G. L. **Food packaging – principles and practice.** USA: Marcel Dekker, 1993. 676p.

ROS-CHUMILLAS, M.; BELISSARIO, Y.; IGUAZ, A.; LÓPEZ, A. Quality and shelf life of orange juice aseptically packaged in PET bottles. **J. Food Eng.** v. 79, p.234-242, 2007.

ROUSEFF, R.; PEREZ-CACHO, P. R.; JABALPURWALA, F. Historical review of citrus flavor research during the past 100 years. **J. Agric. Food Chem.** v. 57, n.18, p. 8115-8124, 2009.

SADLER, G.; PARISH, M.; VAN CLIEF, D.; DAVIS, J. The effect of volatile absorption by packaging polymers on flavor, microorganisms and ascorbic acid in reconstituted orange juice. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.** v. 30, p. 686-690, 1997.

SAJILATA, M. G.; SAVITHA, K.; SINGHAL, R. S.; KANETKAR, V. R. Scalping of flavors in packaged foods. **Compr. rev. food sci. food safety.** v. 6, p. 17-35, 2007.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades.** Campinas: CETEA/ITAL, 2002. 267p.

SCOTT, V. N.; WEDDIG, L. M. Low-acid and acidified foods. In: FRANCIS, F. J. **Encyclopedia of Food Science and Technology.** 2nd. ed., New York: John Wiley & Sons, v. 1, p. 1501-1509, 2000.

SHEUNG, K. S. M.; MIN, S.; SASTRY, S. K. Dynamic head space analyses of orange juice flavor compounds and their absorption into packaging materials. **J. Food Sci.** v. 69, n.7, p. 549-556, 2004.

SIEGMUND, B.; DERLER, K.; PFANNHAUSER, W. Chemical and sensory effects of glass and laminated carton packages on fruit juice products – still a controversial topic. **LWT - Food Sci. Tech.** v.37, p. 481-488, 2004.

STONE, H.; SIDEL, J. L. **Sensory Evaluation Practices.** 2<sup>nd</sup> ed. USA: Academic Press, 1993, 338p.

SUGAI, A. Y.; SHIGEOKA, D. S.; BADOLATO, G. G.; TADINI, C. C. Análise físico-química e microbiológica do suco de laranja minimamente processado armazenado em lata de alumínio. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** Campinas, v. 22, n.3, p. 233-238, set./dez. 2002.

TONDER, D.; PETERSEN, M. A.; POLL, L.; OLSEN, C. E. Discrimination between freshly made and stored reconstituted orange juice using GC odour profiling and aroma values. **Food Chem.** v.61, n.1, p.223-229, 1998.

VANDERZANT, C.; SPLITTSTOESSER, D. F. American Public Health Association – APHA. **Compendium of methods for the microbiological examination of foods.** 3rd. ed. Washington: APHA, 1992. 1219p.

VERMEIREN, L., DEVLIEGHERE, F., BEEST, M. van, KRUIJF, N. de, DEBEVERE, J. Developments in the active packaging of foods. **Trends Food Sci. Tech.** v. 10, p.77-86, 1999.

VERRUMA-BERNARDI, M. R.; SPOTO, M. H. F. Efeito da radiação gama sobre o perfil sensorial de suco de laranja. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** Campinas, v. 23, n. 1. p. 28-32, jan./abr. 2003.

## CONCLUSÕES GERAIS

Os filmes plásticos de PEBD incorporados com os aromas de laranja “idêntico ao natural” e “orange fruit” apresentaram boas propriedades mecânicas, cujos dados foram próximos aos obtidos para o filme PEBD, indicando que a incorporação dos aromas não interferiu na maioria das propriedades avaliadas e que a extrusão foi bem sucedida. A avaliação do perfil de voláteis e a análise descritiva quantitativa dos filmes indicaram que eles perderam rapidamente os compostos voláteis para o ambiente, demonstrando que necessitam de cuidados quanto ao armazenamento até o momento do uso.

Os néctares de laranja acondicionados com os filmes desenvolvidos apresentaram estabilidade microbiológica, poucas alterações nas características físico-químicas e grandes modificações no comportamento dos voláteis (com redução nas concentrações dos componentes avaliados) e no perfil sensorial ao longo da estocagem, em que os néctares com os filmes aromatizados apresentaram os maiores escores dos atributos relacionados ao suco de laranja fresco e a maior aceitação aos 30 dias de armazenamento.

Conclui-se que os filmes desenvolvidos têm potencial para aromatizar o néctar de laranja e melhorar sua qualidade sensorial. Verifica-se, no entanto, que estudos adicionais são necessários para simular o comportamento do produto exposto no mercado, os quais devem ser conduzidos com os filmes aromatizados aplicados às embalagens cartonadas e com o produto estocado por um período mais longo e sob temperatura ambiente.



## ANEXO 1- Questionário para recrutamento de julgadores

Neste momento, o Laboratório de Propriedades Tecnológicas e Sensoriais dos Alimentos, do Departamento de Tecnologia de Alimentos – UFV, necessita formar uma equipe treinada para avaliar embalagens incorporadas com aromas de laranja. Se você deseja participar desta equipe, por favor, preencha este formulário e retorne-o à Secretaria de Pós-graduação com a Geralda. Se tiver qualquer dúvida ou necessitar de informações adicionais, por favor, não hesite em nos contactar. *Sua participação é muito valiosa para o desenvolvimento de nossa pesquisa, por isso contamos com a sua colaboração!*

Nome: \_\_\_\_\_

Faixa etária: ( )15-20 ( )21-30 ( )31-40 ( )41-50 ( )51-60

Endereço: \_\_\_\_\_

Telefone: Residência: \_\_\_\_\_ Trabalho: \_\_\_\_\_

Horários e dias da semana em que trabalha ou tem aula:

2<sup>a</sup>: \_\_\_\_\_ 3<sup>a</sup>: \_\_\_\_\_ 4<sup>a</sup>: \_\_\_\_\_ 5<sup>a</sup>: \_\_\_\_\_ 6<sup>a</sup>: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

1- Além do relatado anteriormente, existe algum dia ou horário durante o qual você não poderá participar das sessões de degustação? Quais?  
\_\_\_\_\_

2- Indique o quanto você aprecia esse produto:

Aroma de laranja ( )gosto ( )nem gosto/nem desgosto ( )desgosto

Suco de laranja ( )gosto ( )nem gosto/nem desgosto ( )desgosto

3- Cite alimentos e/ou ingredientes que você desgosta muito:  
\_\_\_\_\_

4- Cite um alimento que seja ácido: \_\_\_\_\_

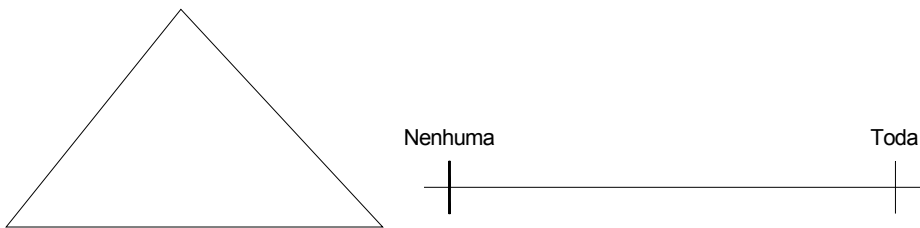
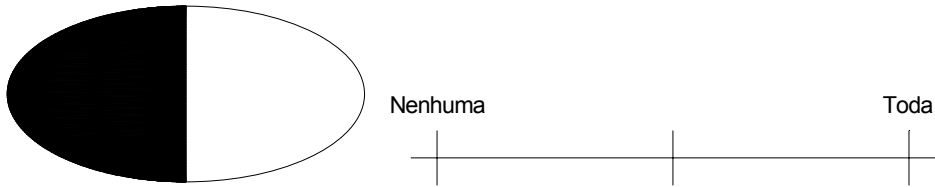
5- Cite um alimento que seja suculento: \_\_\_\_\_

6- Cite um alimento que seja amargo: \_\_\_\_\_

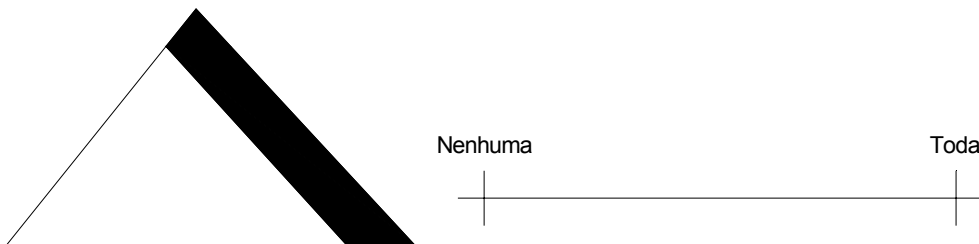
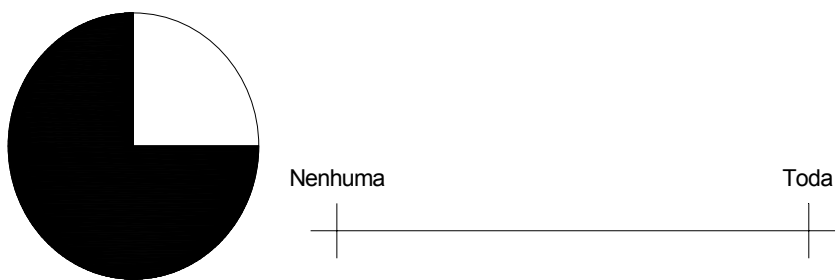
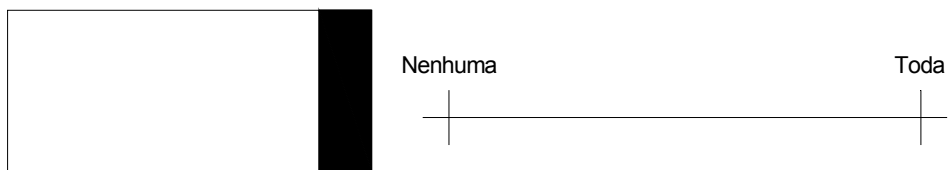
7- Cite um alimento que grude nos dentes ao ser mastigado:  
\_\_\_\_\_

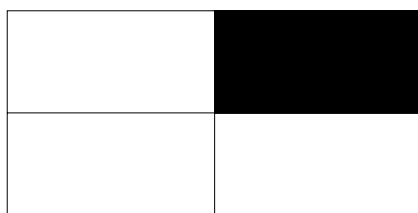
8- Marque na linha à direita de cada figura, um trecho que indique a proporção da figura que foi coberta de preto (não use régua, use apenas sua capacidade visual de avaliar).

Exemplos:



Agora é a sua vez:





9- Especifique e explique os alimentos que você não pode comer ou beber por razões de saúde:

---

10- Você se encontra em dieta por razões de saúde? Em caso de saúde, explique, por favor.

---

11- Você está tomando alguma medicação que poderia influir em sua capacidade de perceber odores e sabores? Em caso positivo, explique, por favor.

---

12- Indique se você possui:

	Sim	Não
Diabetes	( )	( )
Hipoglicemia	( )	( )
Alergia a alimentos	( )	( )
Hipertensão	( )	( )
Enxaqueca	( )	( )
Doenças bucais	( )	( )
Dentadura	( )	( )

Obrigada por sua colaboração!

Profa: Valéria Paula Rodrigues Minim  
(3899-1623)

Érika Endo  
(8699-8249)

Laboratório de Propriedades Tecnológicas e Sensoriais dos Alimentos  
(3899-1807 ou 3899-3810)

**ANEXO 2- Níveis de probabilidade (valor p) de  $F_{amostra}$  dos julgadores para os atributos sensoriais dos filmes plásticos de PEBD incorporados com aromas**

<b>Julgador</b>	<b>Aroma característico de laranja</b>	<b>Aroma de casca de laranja</b>
1	<0,0001	<0,0001
2	<0,0001	<0,0001
3	0,3096	0,1111
4	0,0040	0,0046
5	0,3880	0,0291
6	0,1398	0,0382
7	0,0239	<0,0001
8	0,0007	<0,0001
9	0,0333	0,1424

**ANEXO 3- Níveis de probabilidade (valor p) de  $F_{repetição}$  dos julgadores para os atributos sensoriais dos filmes plásticos de PEBD incorporados com aromas**

<b>Julgador</b>	<b>Aroma característico de laranja</b>	<b>Aroma de casca de laranja</b>
1	0,1524	0,5855
2	0,6334	0,8836
3	0,9773	0,4444
4	0,5062	0,4045
5	0,3993	0,2509
6	0,5514	0,8461
7	0,2090	0,3613
8	0,8622	0,2272
9	0,4548	0,4793

**ANEXO 4- Níveis de probabilidade (valor p) de  $F_{amostra}$  dos julgadores para os atributos sensoriais dos néctares de laranja**

Julgador	Cor amarela	Aroma de cozido	Aroma de casca	Sabor característico de suco natural	Sabor de cozido	Sabor de casca	Gosto residual amargo
1	0,5182	0,2489	0,4620	0,4590	0,0055	<0,0001	0,9387
2	0,9673	0,0494	0,0911	0,4080	0,0424	0,0181	0,5257
3	0,5175	0,1523	0,4283	0,1025	0,1963	0,4170	0,5391
4	0,7803	0,0021	0,0017	0,0284	0,0186	<0,0001	0,5161
5	0,9476	0,4509	0,0622	0,2210	0,3832	0,0533	0,9154
6	0,5444	0,0004	0,0014	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,6944
7	0,6403	0,0192	0,0008	0,0163	0,2865	0,3599	0,9019
8	0,5153	0,4506	0,0023	0,1231	0,0808	0,0801	0,9835
9	0,5611	0,0049	0,4822	0,1656	0,0160	0,4396	0,5787

**ANEXO 5- Níveis de probabilidade (valor p) de  $F_{repetição}$  dos julgadores para os atributos sensoriais dos néctares de laranja**

Julgador	Cor amarela	Aroma de cozido	Aroma de casca	Sabor característico de suco natural	Sabor de cozido	Sabor de casca	Gosto residual amargo
1	0,3719	0,5533	0,3906	0,3086	0,2859	0,0898	0,3065
2	0,5134	0,0577	0,5994	0,0591	0,5142	0,6033	0,4959
3	0,6150	0,9064	0,9683	0,9078	0,8894	0,7956	0,9580
4	0,9633	0,6445	0,3936	0,3027	0,0649	0,2534	0,5884
5	0,9311	0,3240	0,1270	0,3417	0,1696	0,1157	0,9049
6	0,0552	0,4444	0,4444	0,2013	0,4444	0,4444	0,6944
7	0,7689	0,1221	0,4680	0,1475	0,2933	0,5445	0,5568
8	0,2159	0,0644	0,7917	0,4675	0,0536	0,3598	0,3631
9	0,2085	0,0670	0,7888	0,0655	0,0629	0,7721	0,0635