



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS
MESTRADO ACADÉMICO EM CIÊNCIAS NATURAIS**

DAYANA CALIXTO BRAGA

**COMPOSTOS FENÓLICOS EM PEDÚNCULOS DE CLONES DE CAJUEIRO
E A RELAÇÃO COM A ADSTRINGÊNCIA E SUAS SUBQUALIDADES**

FORTALEZA – CEARÁ

2019

DAYANA CALIXTO BRAGA

COMPOSTOS FENÓLICOS EM PEDÚNCULOS DE CLONES DE CAJUEIRO E A
RELAÇÃO COM A ADSTRINGÊNCIA E SUAS SUBQUALIDADES

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Deborah dos Santos Garruti.

Coorientador: Prof. Dr. Edy Sousa de Brito.

FORTALEZA – CEARÁ

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Estadual do Ceará

Sistema de Bibliotecas

Braga, Dayana Calixto.

Compostos fenólicos em pedúnculos de clones de cajueiro e a relação com a adstringência e suas subqualidades [recurso eletrônico] / Dayana Calixto Braga. - 2019.

1 CD-ROM: il.; 4 ¾ pol.

CD-ROM contendo o arquivo no formato PDF do trabalho acadêmico com 90 folhas, acondicionado em caixa de DVD Slim (19 x 14 cm x 7 mm).

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia, Mestrado Acadêmico em Recursos Naturais, Fortaleza, 2019.

Área de concentração: Química.

Orientação: Prof.^a Dra. Deborah dos Santos Garruti. Coorientação: Prof. Dr. Edy Sousa de Brito.

1. *Anacardium occidentale* L.. 2. UPLC. 3. Análise sensorial. 4. Quimiometria. I. Título.



Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais
Centro de Ciências e Tecnologia
Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa
Universidade Estadual do Ceará

FOLHA DE APROVAÇÃO – DEFESA DE DISSERTAÇÃO

ALUNO: Dayana Calixto Braga

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Compostos Fenólicos em Pedúnculos de Clones de Cajueiro e a relação com a Adstringência e suas Subqualidades".

PROFESSOR ORIENTADOR: Profª. Drª. Deborah dos Santos Garruti

BANCA EXAMINADORA:

EXAMINADOR(A)	CONCEITO	ASSINATURA
Profa. Dra. Deborah dos Santos Garruti - EMBRAPA	8,5 <u>APROVADA</u>	<u>Debora Garruti</u>
Prof. Dr. Edy de Sousa Brito- EMBRAPA	7,5 <u>APROVADA</u>	<u>Edy</u>
Drª. Lorena Mara Alexandre e Silva - EMBRAPA	8,5 <u>APROVADA</u>	<u>Lorena Mara Silva</u>
Prof. Dr. Paulo Henrique Machado de Sousa- UFC	8,5 <u>APROVADA</u>	<u>Paulo Henrique</u>

DATA DA APROVAÇÃO: 28 de janeiro de 2019.

HORÁRIO: 13:30 hs

LOCAL: Sala Sapoti da Embrapa Agroindústria Tropical

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser o Criador de tudo e pelas bênçãos já realizadas em minha vida.

Aos meus pais, Paulo Braga e Aldenice Calixto, aos meus irmãos, cunhados e aos meus sobrinhos, pelo amor, carinho, esforço e dedicação que sempre me foram oferecidos.

Aos meus avós, João, Luiza, Braulita e Luiz, pelo exemplo de vida.

Às minhas amigas, Luiza Calixto, Francine Leal pela amizade e cumplicidade.

Aos amigos, Wivian de Sousa, José Amilcar, Victor Luís, Luana Carvalho, Karla Larissa e João Neto pela amizade, fraternidade e dedicação.

Aos novos amigos que conquistei, no tempo que estive na Embrapa Agroindústria Tropical e no Mestrado, pelo companheirismo e auxílio.

À Prof.^a Dr^a Deborah dos Santos Garruti pela orientação e apoio a mim dispensados.

Ao Profº Dr. Edy de Sousa Brito pela coorientação e ensinamentos.

Aos membros da banca examinadora desta dissertação Prof. Dr. Paulo Henrique e a Dr^a. Lorena Mara pela disponibilidade, paciência e pelas atentas contribuições na correção deste trabalho.

Aos colaboradores Dr^a. Ídila Araújo do Laboratório de Análise de Alimentos, Dr. Paulo Riceli e Dr. Elenilson de Godoy do Laboratório Multusuário de Química e Produtos Naturais (LMQPN) que contribuíram para execução das análises.

Aos provadores que abdicaram seu tempo para cooperar com a pesquisa.

Aos professores do curso, pelos ensinamentos e oportunidades de crescimento profissional.

Registro meus agradecimentos a todos que, direta ou indiretamente, compartilharam deste caminho percorrido e contribuíram para essa concretização.

A todos, o meu sincero muito obrigado!

RESUMO

A adstringência é uma sensação tátil, gerada pela redução da lubrificação na cavidade oral, comumente causada pela interação de compostos fenólicos com as proteínas salivares. No pedúnculo do cajueiro, a adstringência é o principal problema que limita a sua aceitabilidade, sendo um dos maiores obstáculos para a expansão do mercado. Este trabalho buscou caracterizar o perfil sensorial e o perfil de compostos fenólicos de pedúnculos de cajueiro, e por meio de quimiometria, correlaciona-los buscando os possíveis marcadores químicos da adstringência do caju. Foram analisados pedúnculos de nove clones da safra 2017. A análise sensorial foi baseada em uma análise descritiva de provadores previamente selecionados e treinados, registrando a intensidade dos descritores gosto doce, gosto ácido, adstringência e suas subqualidades (aspereza na boca residual e irritação na garganta residual). Os compostos fenólicos foram extraídos com etanol e analisados por UPLC-QToF-MS. Foram ainda realizadas análises físico-químicas de pH, acidez, sólidos solúveis e fenólicos totais. Os resultados foram submetidos a ANOVA, teste de Tukey ($\alpha=0,05$), análise de componentes principais (PCA) e análise de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), utilizando a intensidade dos picos dos cromatogramas e correlacionando com os dados sensoriais. Os clones CCP 76 e o BRS 189 possuem características sensoriais mais atrativas para consumo *in natura* (de mesa), devido seu sabor agradável e os clones BRS 274, CCP 09 e Embrapa 50 para o aproveitamento industrial, como na produção de suco, pois são sensorialmente mais adstringentes. Apesar da docura e da acidez do pseudofruto apresentarem influência na percepção da adstringência, a análise quimiométrica demonstrou uma forte correlação do ácido anacárdico (15:1) e cinamoil glicosídeo, positiva e negativa respectivamente, com a sensação de adstringência e suas subqualidades (aspereza na boca e irritação na garganta), associando-os como prováveis marcadores químicos da adstringência em pedúnculos de cajueiros.

Palavras-chave: *Anacardium occidentale* L. UPLC. Análise sensorial. Quimiometria.

ABSTRACT

Astringency is a tactile sensation generated by the reduction of lubrication in the oral cavity, commonly caused by the interaction of phenolic compounds with salivary proteins. In the peduncle of the cashew tree (cashew apple), astringency is the main problem that limits its acceptability, being one of the major obstacles for the expansion of the market. This work aimed to characterize the sensory profile and the phenolic compounds profile of cashew apples, and by means of chemometrics, correlates them looking for the possible chemical markers of cashew astringency. Peduncles of nine clones were analyzed of the 2017 harvest. Sensory analysis was based on a descriptive analysis of previously selected and trained judges, which rated the intensity of the descriptors sweet taste, acid taste, astringency and its subqualities (residual mouth roughness and residual throat irritation). The phenolic compounds were extracted with ethanol and analyzed by UPLC-QToF-MS. Physicochemical analyzes of pH, acidity, soluble solids and total phenolics were also performed. The results were submitted to ANOVA, Tukey test ($\alpha = 0.05$), principal component analysis (PCA) and partial least squares regression analysis (PLS), using the peak intensity of the chromatograms and correlating with the sensorial data. The clones CCP 76 and BRS 189 have more attractive sensory characteristics for *in natura*, due to its pleasant taste and clones BRS 274, CCP 09 and Embrapa 50 for industrial use, as in the production of juice, because they are sensorially more astringent. Although the sweetness and acidity of the peduncles presented an influence on the perception of astringency, the chemometric analysis showed a strong correlation of anacardic acid (15:1) and cinnamoyl glycoside, positive and negative respectively, with the sensation of astringency and its subqualities (roughness in the mouth and irritation in the throat), associating them as probable chemical markers of astringency in peduncles of cashew trees.

keywords: *Anacardium occidentale* L., cashew apple. UPLC. Sensory analysis. Chemometrics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Cajueiro e seus principais produtos.....	20
Figura 2 –	Principais produtos obtidos do pedúnculo do cajueiro.....	21
Figura 3 –	Mecanismos da Adstringência pela formação do precipitado polifenol-proteína.....	25
Figura 4 –	Interações de ponte de hidrogênio e hidrofóbicas entre as proteínas salivares e exemplos de substâncias relacionadas com a adstringência.	26
Figura 5 –	Mecanismos da Adstringência através dos neurônios sensitivos do trigêmeo.....	26
Figura 6 –	Mecanismos da Adstringência pela ligação direta entre os taninos e as proteínas da membrana de células da cavidade oral.....	27
Figura 7 –	Esquema da estabilização de um radical livre por um composto fenólico.....	28
Figura 8 –	Estrutura básica dos Compostos fenólicos.....	30
Figura 9 –	Estrutura dos ácidos fenólicos: a) ácidos hidroxibenzóicos b) ácidos hidroxicinâmicos.....	30
Figura 10 –	Estrutura básica dos flavonoides.....	32
Figura 11 –	Estrutura das (Epi) Catequinas e (Epi) Afzequina.....	33
Figura 12 –	Exemplo de taninos hidrolisáveis.....	34
Figura 13 –	Exemplo de tanino condensado	35
Figura 14 –	Pedúnculos dos clones de cajueiro da Embrapa.....	45
Figura 15 –	Pedúnculo do clone de Cajueiro para liofilização.....	45
Figura 16 –	Fluxograma do preparo das amostras.....	46
Figura 17 –	Extrato de compostos fenólicos.....	50
Figura 18 –	Perfil sensorial dos pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE.....	53
Figura 19 –	Análise de componentes principais dos descritores avaliados nos pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE.....	55
Figura 20 –	Resultado do teste de pH dos pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE.....	57
Figura 21 –	Resultado do teste de acidez titulável dos pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE.....	58
Figura 22 –	Resultado do teste sólidos solúveis dos pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE.....	59
Figura 23 –	Resultado da razão SS/Acidez dos pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE.....	59
Figura 24 –	Resultado do teste de fenóis totais dos pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE.....	60
Figura 25 –	Cromatogramas de diferentes pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE, no modo de ionização negativa de acordo com a Tabela 6.....	62

Figura 26 –	Estudo de fragmentação do composto ácido hidroxibutanóico etil ester hexosídeo: a) análise dos fragmentos do composto. b) espectro de massas.....	65
Figura 27 –	Resultados do PCA dos diferentes pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE: a) sistema de coordenadas dos escores PC1 × PC2 × PC3; b) Compostos relevantes (PC1 e PC2) projetados em linhas.....	66
Figura 28 –	Sistema de coordenadas dos escores PC1 × PC2 e em linha de PC1: para investigação detalhada das regiões dos compostos fenólicos (a e b) e ácidos anacárdicos (c e d) dos clones de pedúnculos de cajueiro.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Área plantada de cajueiro no Brasil, por região e por estados do Nordeste entre 2012 e 2016 em hectares.....	23
Tabela 2 –	Substâncias responsáveis pela adstringência em algumas frutas.....	39
Tabela 3 –	Lista de termos descritores do pedúnculo do caju com as respectivas definições e amostras-referência.....	48
Tabela 4 –	Intensidade sensorial dos descritores do sabor, adstringência e suas subqualidades dos pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE.....	53
Tabela 5 –	Correlação entre parâmetros físico-químicos e sensoriais dos pedúnculos de clones de cajueiro.....	61
Tabela 6 –	Identificação dos picos de compostos orgânicos ($[M-H]^-$ íon observado e calculado), perfil de fragmentação (MS/MS) e erro relativo (ppm) presentes em pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE.....	64
Tabela 7 –	Parâmetros estatísticos obtidos pela modelagem de regressão multivariada por PLS: dados cromatográficos totais (2,7 a 17,0 min), região dos compostos fenólicos (2,7 a 5,7 min) e região de ácidos anacárdicos (14,0 a 17,0 min), para cada atributo sensorial dos pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

[M-H]-	Ionização negativa
ACC	Amêndoа da castanha do caju
ANOVA	Análise de Variância
aPRP	Prolina ácida
ASCII	Código Padrão Americano para o Intercâmbio de Informação
AT	Acidez titulável
bPRP	Prolina básica
ESI-	Espectros de massa em o modo negativo
FE	Fases estacionárias
FET	fenólicos totais extraíveis
FM	Fase móvel
gPRP	Prolina glicosilada
HLPC ou CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
IBGE	Instituto brasileiro de Geografia e estatística
LAA	Laboratório de Análise de Alimentos
LCC	Líquido da casca da castanha
LC-MS	Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas
LMQPN	Laboratório Multusuário de Química e Produtos Naturais
LV	Variáveis latentes
-NH	Amina
NIPALS	Mínimos quadrados parciais iterativos não-lineares
OH	Hidroxila
PAC	Proantocianidinas
PAM	Pesquisa Agrícola Municipal
PC1	Primeiro componente principal
PC2	Eixo das ordenadas/ segundo componente principal
PCA	Análise de Componentes Principais
PCs	Componentes principais
PLS	Regressão por Mínimos Quadrados parciais
PRPs	Prolina
PTFE	Politetrafluoretileno

R^2	Coeficientes de determinação
SEC	Erro quadrático médio de calibração
SEV	Erro Padrão de Validação
SS	Sólidos solúveis
SVD	Decomposição em valores singulares
T	Toneladas
TCLE	Termo de Consentimento Livre e Esclarecido
TR	Tempos de retenção
UPLC-QToF-MS	Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplado a espectrometria de massa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	CAJUEIRO (<i>Anacardium occidentale</i> L.).....	20
3.1.1	Aspectos gerais do cajueiro e seus produtos	20
3.1.2	Aspectos de produção e mercado do caju.....	22
3.1.3	Melhoramento genético do cajueiro e principais clones	22
3.2	ADSTRINGÊNCIA.....	24
3.3	COMPOSTOS FENÓLICOS	27
3.3.1	Compostos fenólicos e suas funções	27
3.3.2	Estrutura química e classificação dos compostos fenólicos	29
3.3.2.1	Ácidos fenólicos	30
3.3.2.2	Flavonoides.....	31
3.3.2.3	Taninos	33
3.3.2.3.1	Taninos Hidrolisáveis	34
3.3.1.3.2	Taninos Condensados	35
3.4	COMPOSTOS FENÓLICOS EM PEDÚNCULOS DE CAJU	36
3.5	RELAÇÃO ENTRE COMPOSTOS FENÓLICOS E ADSTRINGÊNCIA EM FRUTAS	37
3.6	FERRAMENTAS PARA IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS MARCADORES DA ADSTRINGÊNCIA.....	40
3.6.1	Análise sensorial	40
3.6.1.1	Testes discriminativos	40
3.6.1.1.1	Testes de diferença global	41
3.6.1.1.2	Testes de diferença direcional	41
3.6.1.2	Testes descritivos.....	41

3.6.1.3	Testes afetivos	42
3.6.2	Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (LC-MS)..	42
3.6.3	Análises Quimiométricas	43
4	METODOLOGIA.....	44
4.1	AS AMOSTRAS	44
4.2	ANÁLISE SENSORIAL	46
4.3	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	48
4.3.1	pH.....	48
4.3.2	Acidez titulável (AT)	48
4.3.3	Sólidos solúveis (SS)	49
4.3.4	Relação entre SS/AT.....	49
4.3.5	Fenóis Extraíveis Totais (FET).....	49
4.4	ANÁLISE DOS COMPOSTOS FENÓLICOS	50
4.4.1	Preparo dos extratos.....	50
4.4.2	Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplado a espectrometria de mas-sas UPLC-QToF-MS	51
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	ANÁLISE SENSORIAL	52
5.2	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	56
5.2.1	pH.....	57
5.2.2	Acidez titulável (AT)	57
5.2.3	Sólidos solúveis (SS)	58
5.2.4	Relação entre SS/AT.....	59
5.2.5	Fenólicos Extraíveis Totais (FET).....	60
5.3	CORRELAÇÃO ENTRE DADOS SENSORIAIS E FÍSICO-QUÍMICOS .	61
5.4	ANÁLISE DE COMPOSTOS FENÓLICOS.....	62
5.5	ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA	66
5.5.1	Análise exploratória dos pedúnculos de diferentes genótipos	66
5.5.2	Régressão multivariada.....	69

CONCLUSÃO.....	72
REFERÊNCIAS	73
ANEXOS.....	86
ANEXO A – TERMO DE LIVRE CONSENTIMENTO E ESCLARECIDO – TCLE	87
ANEXO B – PARECER DO COMITÊ DE ÉTICA EM PESQUISA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ, PROTOCOLO Nº 147.279/88	
ANEXO C – FICHA DE AVALIAÇÃO DO TREINAMENTO E AVALIAÇÃO DOS PEDÚNCULOS <i>IN NATURA</i> DE CLONES DE CAJUEIRO.....	92

1 INTRODUÇÃO

O pedúnculo do cajueiro, também conhecido como pseudofruto ou simplesmente caju, apresenta elevada função antioxidante devido ao seu alto teor de ácido ascórbico, carotenoides e compostos fenólicos (QUEIROZ *et al.*, 2011; LIMA *et al.*, 2014). Contudo seu aproveitamento tem sido muito limitado, por ser um produto com alta perecibilidade e ao seu sabor adstringente (DAS; ARORA, 2017).

Mundialmente são produzidos em torno de 1.404 mil toneladas anualmente do pedúnculo do caju como subproduto do processo de produção da castanha (FAO, 2017). Apesar do seu potencial nutricional, sua elevada adstringência restringe seu processo de exportação (MICHODJEHOUN-MESTRES *et al.*, 2009b). Vale destacar que a sua ampliação no mercado exportador, dependerá de melhorias tecnológicas dos processos industriais e também políticas mercadológicas apropriadas (SANCHO *et al.*, 2007).

No entanto, apesar da sua riqueza nutricional e elevada atividade funcional, o pedúnculo do cajueiro ainda apresenta baixo consumo. Principalmente no mercado externo, a aceitação do suco integral é comprometida em função da elevada adstringência, sendo um dos maiores obstáculos contra a expansão do mercado (TALASILA; SHAIK, 2005). O aproveitamento do pedúnculo gera uma boa fonte de renda, já que o pseudofruto é processado industrialmente e utilizado na composição de sucos, doces, polpas, refrigerantes e vinhos (SANCHO *et al.*, 2007).

A adstringência é um dos atributos mais importantes para a qualidade sensorial em produtos como chás, vinhos e algumas frutas subtropicais (uva, framboesas, caqui, entre outras). Contudo, quando presente em alta intensidade, a adstringência torna o alimento desagradável (BENDER *et al.*, 2016).

Apenas o Brasil possui experiência, tecnologia e hábito de consumo de pedúnculo de caju *in natura* e/ou transformado em bebidas e alimentos. Assim, o suco de caju é um dos mais populares no Brasil. Contudo, o aproveitamento dos pedúnculos de caju é insignificante em relação ao volume perdido na safra a cada ano (SILVA *et al.*, 2008).

A origem do termo adstringência vem do latim *ad stringere*, que significa amarrar ou ligar, o que pode estar relacionado com a sensação de secura ou enrugamento do epitélio oral. Seu principal mecanismo é a complexação de compostos fenólicos com proteínas da saliva e mucosas da boca, reduzindo a ação lubrificante da saliva e

aumentando a fricção entre as superfícies bucais (FRANK *et al.*, 2001; OTTINGER *et al.*, 2001).

Lesschaeve e Noble (2005), ao estudar a influência de polifenóis nas propriedades sensoriais e na preferência de alimentos e bebidas, observaram que os consumidores aceitavam um produto sensorialmente ruim devido a seu alegado valor nutritivo e funcional. Essa situação vem se modificando, pois as pessoas hoje buscam alimentos que possuam ingredientes ou compostos bioativos, mas que também tenham um sabor agradável (IFT, 2018).

O governo brasileiro tem buscado solucionar os problemas da produção do cajueiro, patrocinando programas de melhoramento genético com a finalidade de obter variedades de alta produtividade de amêndoas, maior resistência a pragas e doenças e produção de pedúnculos de elevado interesse comercial. O que está relacionado com cajueiros de porte baixo (variedades anãs que permitem a colheita manual) e pseudofrutos mais doces, com baixo nível de adstringência e com qualidades nutricionais e industriais. Contribuindo para o maior aproveitamento da amêndoa e do pedúnculo (LUZ *et al.*, 2008; VIDAL NETO *et al.*, 2013).

Jayalekshmy e John (2004) atribuíram a adstringência do caju a seu elevado teor de taninos (35%), enquanto Michodjehoun-Mestres *et al.* (2009b) acreditam que os fenóis da camada de cera da película que envolve o pseudofruto são os principais responsáveis. Agostini-Costa *et al.* (2000) e Agostini-Costa, Lima e Lima (2003) citam a presença de taninos condensados nos pedúnculos. Cunha *et al.* (2017) identificaram ácidos fenólicos em pedúnculos de clones de cajueiro, como cinamoil glicosídeo (éster do ácido cinâmico), marcador químico para cajus maduros, monogaloil diglicosídeo e digaloil glicosídeo (ésteres de ácido gálico) como compostos que contribuem para o sabor amargo e adstringente no caju. Contudo, não existem estudos aprofundados sobre o tema, principalmente trabalhos que determinem a relação de compostos químicos com a percepção sensorial de adstringência. Portanto, torna-se necessário identificar os compostos responsáveis pela adstringência do pedúnculo do cajueiro, de forma a subsidiar o programa de melhoramento genético com marcadores químicos, bem como orientar o desenvolvimento de processos tecnológicos para reduzir a adstringência em produtos como o suco integral, por exemplo, sem alterar suas propriedades funcionais.

Quando resolvido o problema da adstringência e a consequente melhoria do sabor, o caju e seus produtos derivados apresentarão ampliação de aceitabilidade e grande potencial para conquistar novos mercados, internos e externos, visto que o caju atende a

diversas tendências mundiais na área da alimentação (IFT, 2016). O crescimento do consumo e das exportações favorecerá o aumento da produção e uma utilização mais racional do caju, com reflexos na redução das elevadas perdas de pedúnculo *in natura*, com elevado impacto positivo na cadeia produtiva do caju, aumentando a sua rentabilidade. O aumento da demanda e a valorização da matéria-prima e seus produtos contribuirão para o incremento da produção e o aproveitamento integral do caju, dando maior sustentabilidade à área produtiva e impulsionando o setor industrial.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar a relação entre a composição de compostos fenólicos e a percepção sensorial de adstringência em pedúnculos de clones de cajueiro.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar o sabor de pedúnculos de diferentes clones de cajueiro, incluindo a adstringência e suas subqualidades;
- b) Determinar as características físico-químicas de pedúnculos de diferentes clones de cajueiro, através dos testes de pH, acidez, sólidos solúveis e teor de fenóis totais;
- c) Identificar, por cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à espectrometria de massas, os compostos fenólicos presentes nos pedúnculos dos clones de cajueiro em estudo;
- d) Correlacionar, através de análises quimiométricas, as características sensoriais com o teor dos compostos fenólicos, identificando prováveis marcadores responsáveis pela adstringência em pedúnculos de clones de cajueiro.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

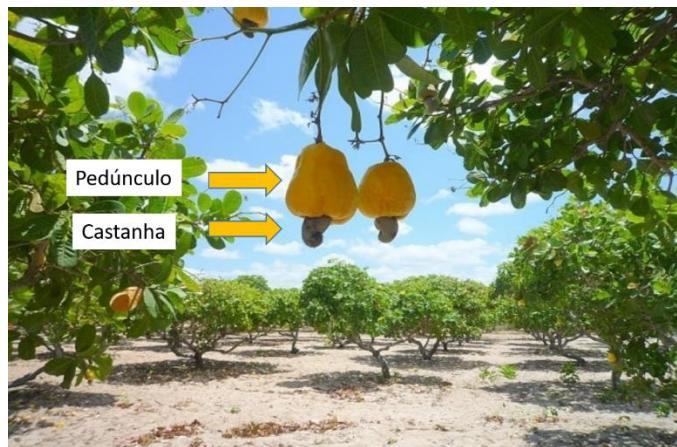
3.1 CAJUEIRO (*Anacardium occidentale* L.)

3.1.1 Aspectos gerais do cajueiro e seus produtos

O cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) pertence à família *Anacardiaceae* e ao gênero *Anacardium*, que abrange outras 20 espécies. É uma planta nativa da região Nordeste do Brasil, adaptada às condições edafoclimáticas do semiárido, mas espalhou-se pelo mundo devido à ação dos colonizadores. Hoje o cajueiro encontra-se distribuído em pelo menos 55 países de todos os continentes, com exceção da Europa, entre as latitudes 27°N (sul da Flórida) até 28°S (África do Sul), nas áreas tropicais e subtropicais (ARAÚJO, 2015; SUASSUNA *et al.*, 2016). No entanto, apenas 28 países apresentam produção significativa (FAO, 2017).

Do cajueiro obtém-se o caju, composto por uma castanha e um pedúnculo hipertrofiado (Figura 1). A castanha, o verdadeiro fruto, é composta por uma casca de consistência firme que é constituída por um epicarpo coriáceo, mesocarpo espesso, cujo os alvéolos contêm um líquido inflamável e cáustico, chamado de LCC (líquido da casca da castanha). A castanha também apresenta a película ou tegumento da amêndoia e a amêndoia comestível, conhecida mundialmente, é muito apreciada. A amêndoia da castanha do caju (ACC) representa cerca de 10% do peso do caju e apresenta elevado valor nutricional, por ser rica em ácidos graxos insaturados, proteínas, fósforo, lipídios, ferro, fibras e outros minerais (PAIVA; GARRUTI; SILVA NETO, 2000; SOARES *et al.*, 2012; MUIANGA *et al.*, 2016).

Figura 1 – Cajueiro e seus principais produtos

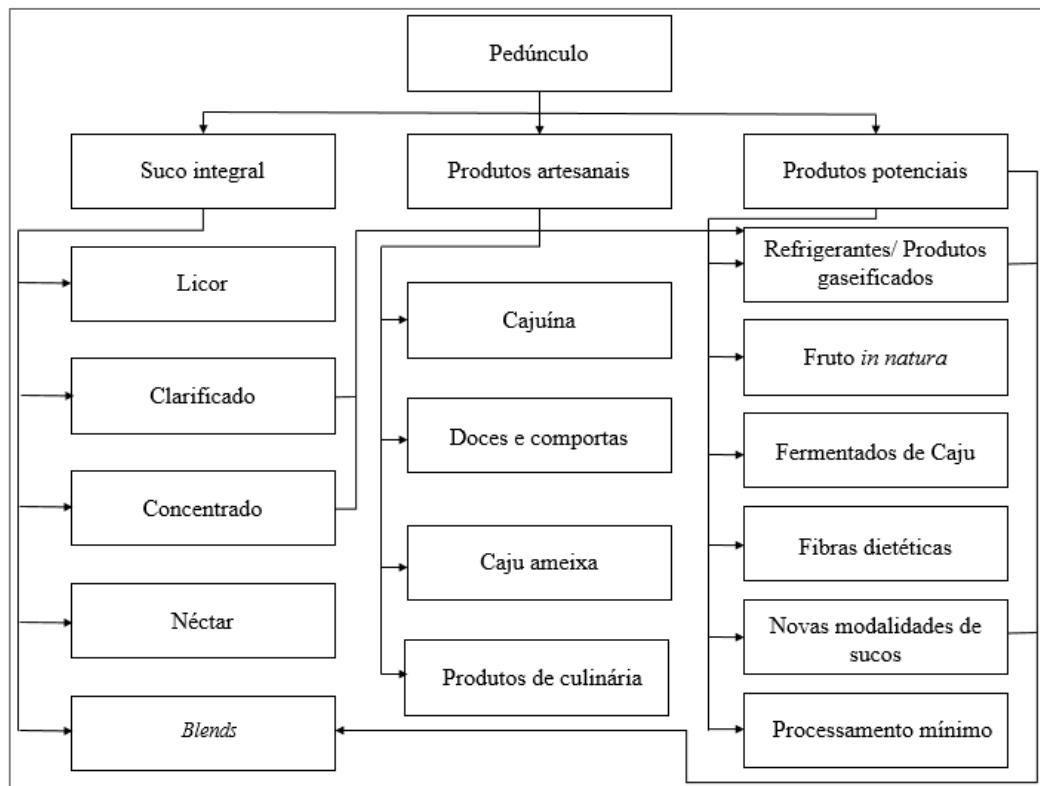


Fonte: Adaptada de <http://cidadesnanet.com>.

O pedúnculo, o pseudofruto, apresenta elevada atividade antioxidante (LOPES *et al.*, 2012b), sendo classificado como um alimento funcional devido a seu alto conteúdo de ácido ascórbico (126 a 372 mg/100 mL) (DAMASCENO *et al.*, 2008), compostos fenólicos (ADOU *et al.*, 2012; QUEIROZ *et al.*, 2011) como o ácido anacárdico (TREVISAN *et al.*, 2006) e flavonoides (BRITO *et al.*, 2007) e carotenoides (ASSUNÇÃO; MERCADANTE, 2003). A polpa do caju é também considerada como boa fonte de açúcares redutores (6 a 10 %) (AZOUBEL *et al.*, 2005; AZEVEDO; RODRIGUES, 2000), ácidos orgânicos como o málico, cítrico e láctico (0,1% a 0,4%) (SILVA *et al.*, 2000; JOSEPH, 2010), minerais (OLIVEIRA *et al.*, 2002) e aminoácidos (alanina, fenilalanina, serina, leucina, glutamato, aspartato, prolina, tirosina) (OLIVEIRA *et al.*, 2002).

O pedúnculo pode ser consumido *in natura*, porém possui boas características para ser processado e originar sucos, bebidas e doces devido à sua polpa suculenta, ausência de casca e sementes, alto teor de açúcar e sabor exótico (SOARES *et al.*, 2012; MUIANGA *et al.*, 2016). Como ilustrado na Figura 2, o aproveitamento do pedúnculo tem em grande parte, um processo bem definido de fabricação industrial, mas alguns de seus produtos ainda são obtidos de forma artesanal (MORAES *et al.*, 2013).

Figura 2 – Principais produtos obtidos do pedúnculo do cajueiro



Fonte: Adaptada de Moraes *et al.* (2013).

3.1.2 Aspectos de produção e mercado do caju

Os principais produtores de castanha de caju estão na Ásia e África, sendo o Vietnã, Índia e Costa do Marfim os 3 primeiros colocados em 2017, com aproximadamente 863 mil toneladas (t), 745 mil t e 711 mil t, respectivamente. Nas Américas, apenas o Brasil é um grande produtor, com cerca de 133 mil t de castanha, ocupando a 9ª posição mundial. No entanto, o país está entre os poucos do mundo a produzir pedúnculos do cajueiro comercialmente, com cerca de 1232 mil t (FAO, 2017), valor ainda considerado insignificante em comparação com dados referentes a castanha de caju, já que de acordo com Vidal (2017) e Silva, Araújo e Alves (2010), estima-se que cerca de 85% a 90% da produção do pedúnculo ainda são desperdiçados.

A cajucultura no Brasil concentra-se no Nordeste, principalmente nos estados do Ceará, Rio Grande do Norte e Piauí, onde possui grande importância socioeconômica, gerando postos de trabalho e renda em épocas de seca. A produção comercial do cajueiro (*A. occidentale* L.) foi incentivada na década de 1970 através de programas governamentais, com a finalidade de favorecer a indústria de processamento da castanha-de-caju na região (GUANZIROLI *et al.*, 2009; SOUZA FILHO *et al.*, 2010; VIDAL, 2017).

De acordo com a Tabela 1, os dados da Pesquisa Agrícola Municipal (PAM) do IBGE (2016) mostram que a área correspondente à ocupação de cajueiro no Brasil em 2016 foi cerca de 586,5 mil ha, onde 99,6% concentra-se no Nordeste. O Ceará possui a maior área plantada do país, abrangendo 64% de área cultivada na região. O Piauí e Rio Grande do Norte foram os estados que obtiveram uma maior redução de área plantada entre 2012 e 2016, por decorrências do longo período de chuvas abaixo da média e secas e pela ocorrência de pragas e doenças enfrentadas (VIDAL, 2017).

3.1.3 Melhoramento genético do cajueiro e principais clones

Os objetivos gerais do programa de melhoramento genético do cajueiro têm sido a seleção de plantas com alto potencial produtivo, características agronômicas superiores (precocidade, resistência às principais pragas e doenças), maior qualidade da castanha e do pedúnculo, adaptabilidade a diferentes ambientes e estabilidade de produção (VIDAL NETO *et al.*, 2013). Atualmente, esse programa tem focado no aproveitamento da amêndoia e do pedúnculo, tanto para consumo *in natura* quanto para o processamento do suco, visando atender às demandas atuais da cajucultura (ARAÚJO, 2015).

Tabela 1 – Área plantada de cajueiro no Brasil, por região e por estados do Nordeste entre 2012 e 2016 em hectares

	Período				
	2012	2013	2014	2015	2016
Brasil	765.030	708.808	638.515	623.586	586.528
Regiões					
Nordeste	760.465	704.467	634.667	619.878	583.917
Norte	3.845	3.629	3.030	2.945	2.329
Centro-Oeste	720	712	818	763	282
Estados do Nordeste					
Ceará	403.373	405.466	378.146	389.358	376.295
Piauí	170.296	133.328	92.674	87.474	79.344
Rio Grande do Norte	129.507	116.898	114.812	96.120	80.432
Bahia	27.180	22.964	25.690	25.824	25.749
Maranhão	16.999	16.091	14.438	11.968	13.379
Pernambuco	6.305	3.817	3.611	3.821	3.586
Paraíba	5.432	4.734	4.127	4.139	3.958
Alagoas	1.373	1.169	1.169	1.174	1.174

Fonte: IBGE (2016).

Nesse contexto, a seleção de clones tem sido guiada pelas seguintes metas: (a) produtividade superior a 1300 kg ha⁻¹, com porte baixo para facilitar a colheita manual; (b) castanhas com mais de 10 g, com facilidade de despeliculagem e rendimento maior que 25%; (c) pedúnculos com características de cor, sabor, textura e teor de taninos adequados à preferência do consumidor (VIDAL NETO *et al.*, 2013). Segundo os autores, resultados promissores já foram obtidos, com o lançamento de diversos clones que já estão disponíveis comercialmente (BARROS *et al.*, 2000; CRISÓSTOMO *et al.*, 2002; PAIVA *et al.*, 2007; PAIVA *et al.*, 2008a; PAIVA *et al.*, 2008b).

Clone (variedade ou cultivar) é uma planta originada de outra através de propagação assexuada e possuindo patrimônio genético idêntico. A escolha do clone dependerá do mercado no qual o produtor pretende atuar. Para a comercialização das amêndoas são mais indicados os BRS 226, BRS 274, BRS 275, Embrapa 50 e Embrapa 51, embora não tenha limitações no comércio da castanha. Como frutos de mesa, o ideal é o clone CCP 76, pois possui

maior doçura, menor teor de tanino e melhor aparência geral. Porém, os clones CCP 09, BRS 189, BRS 226 e Embrapa 51 também são alternativas para esse mercado, especialmente o BRS 198, bastante semelhante CCP 76, com vantagens na firmeza e coloração avermelhada. Os clones BRS 226, BRS 275 e CCP 1001 têm apresentado, em estudos preliminares, resistência ao ódio. Para a formação de jardim de semente os mais indicados são denominados Clone do Cajueiro de Pacajus (CCP): CCP 1001 e CCP 76. Áreas com ocorrência de resinose, é ideal o plantio do BRS 226, seguido do Embrapa 51. Dentre os clones citados o BRS 274 é o único de cajueiro-comum, os demais são variedade anão-precoce (ARAÚJO, 2015).

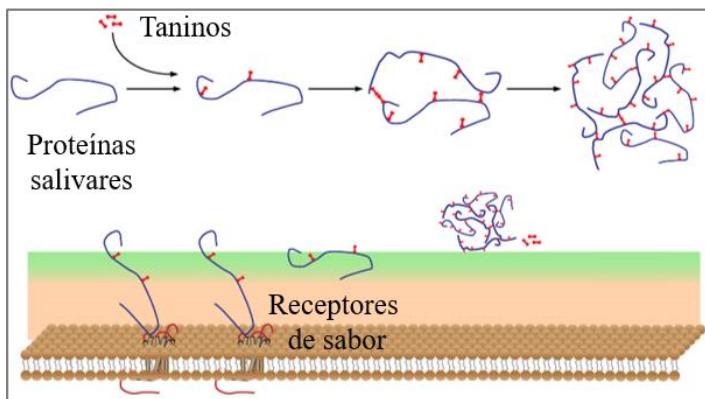
3.2 ADSTRINGÊNCIA

Adstringência é definida como um conjunto de sensações tátteis na boca de longa duração percebidas como aspereza, secura e enrugamento do epitélio oral, irritação na garganta, entre outras, além de poder ser acompanhada por gosto amargo, ácido ou ambos. Essas sensações, também conhecidas como subqualidades da adstringência, são resultantes da perda do poder lubrificante da saliva devido à exposição da mucosa a determinadas substâncias (BAJEC; PICKERING, 2008; MELIS *et al.*, 2017; BENDER *et al.*, 2016; ASTM, 2004).

Segundo Lesschaeve e Noble (2005), as pessoas sentem a adstringência de maneira diferente, devido a variações nas taxas de fluxo salivar. A percepção dessa sensação também pode ser influenciada pela concentração de etanol, pH, doçura e viscosidade. Nos estudos de Noble (2002) e Lesschaeve e Noble (2005), que avaliaram a influência do fluxo salivar na percepção da adstringência, foi observado que provadores que possuíam um fluxo salivar mais baixo identificaram a adstringência com intensidade mais alta, o que pode ser causado pela incapacidade de restauração da saliva para a lubrificação oral no decorrer da ingestão.

Apesar de não possuir um mecanismo exato, relata-se principalmente a ligação das proteínas salivares nas células da mucosa oral com taninos e outros polifenóis, ocorrendo a formação do precipitado polifenol-proteína em forma de uma camada (Figura 3). Tal fato ocasiona perda da lubrificação na cavidade oral e consequente aumento da fricção entre as superfícies bucais, a qual é uma sensação tátil percebida pelos receptores do nervo trigeminal (FRANK *et al.*, 2001; OTTINGER *et al.*, 2001). Segundo Edagi; Kluge (2009), em caquis, a adstringência é proveniente dos altos teores de taninos solúveis que precipitam as proteínas presentes na saliva, principalmente a amilase, que uma vez ligada aos receptores de sabor, causa uma sensação de secura no palato, característica de alimentos adstringentes.

Figura 3 – Mecanismos da adstringência pela formação do precipitado polifenol-proteína



Interação dos compostos fenólicos, principalmente os taninos, com as proteínas salivares percebida pelos receptores do nervo trigeminal.

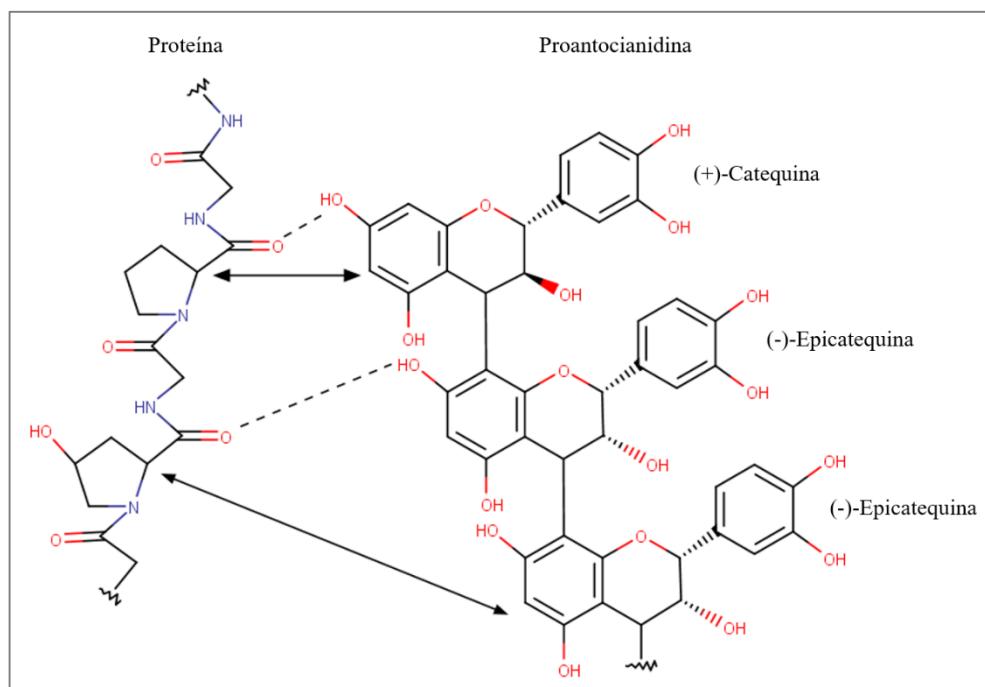
Fonte: Adaptada de Ma *et al.* (2014).

No entanto, diversos estudos no entendimento do mecanismo da adstringência demonstram que as proteínas ricas em prolina (PRPs), abundantes na saliva humana (até 70% do teor de proteínas), estão relacionadas com a percepção da adstringência. As PRPs são classificadas em PRP ácida (aPRP), básica (bPRP) e glicosilada (gPRP). A aPRP tem função de ligar-se ao cálcio, a gPRP atua na lubrificação oral e a bPRP atua principalmente como mecanismo de defesa do organismo na proteção de efeitos prejudiciais de polifenois e taninos, de forma a dificultar que enzimas digestivas e proteínas alimentares sejam complexadas, restringindo assim sua biodisponibilidade (PLOYON *et al.*, 2018; MELIS *et al.*, 2017; MA *et al.*, 2014; CHARLTON *et al.*, 2002). Scollary *et al.* (2012) elucidou o mecanismo das substâncias relacionadas com a adstringência e as proteínas salivares. A Figura 4 demonstra as interações de hidrogênio e hidrofóbicas entre o tanino condensado (proantocianidina), formado por catequina e epicatequinas, com as proteínas salivares.

A sensação da adstringência pode ser provocada por uma ampla gama de compostos fenólicos e por compostos não fenólicos, como sais de cátions metálicos (saís de alumínio), agentes desidratantes (como etanol e acetona), ácidos orgânicos (LAWLESS; HORNE; GIASI, 1996) e minerais (BAJEC; PICKERING, 2008). A adstringência foi estudada por Schöbel *et al.* (2014), que demonstraram que fenóis adstringentes hidrofílicos promovem respostas diretamente nos neurônios sensitivos do trigêmeo, provocando assim a percepção da adstringência (Figura 5). Muitos elagintaninos ou compostos de cadeia ainda menores contribuem para as propriedades adstringentes, apesar de não interagirem com proteínas

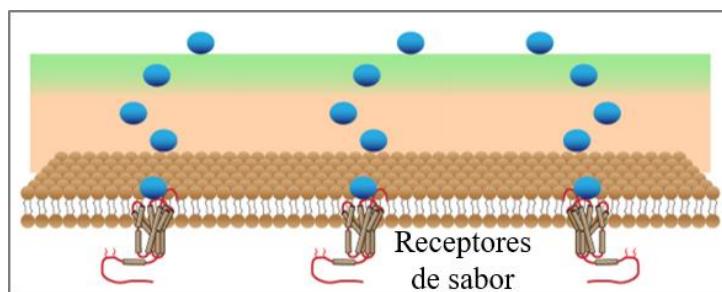
salivares e poderem ser percebidos diretamente por receptores específicos (BENNICK, 2002; GLABASNIA; HOFMAN, 2006; GLABASNIA; HOFFMAN, 2007). Furlan *et al.* (2014) estudaram um terceiro mecanismo, encontrando forte correlação entre os taninos e lipossomas lipídicos, sugerindo que a sensação adstringente também pode ser decorrente da ligação entre os taninos diretamente com as proteínas da membrana de células que cobrem a cavidade oral (Figura 6).

Figura 4 – Interações de ponte de hidrogênio e hidrofóbicas entre as proteínas salivares e exemplos de substâncias relacionadas com a adstringência



Fonte: Adaptada de Scollary *et al.* (2012).

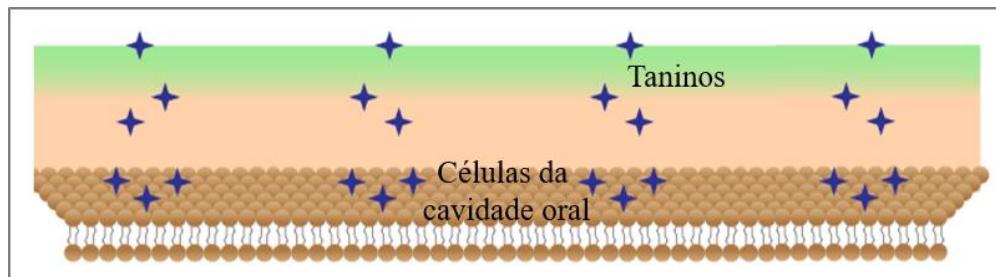
Figura 5 – Mecanismos da Adstringência através dos neurônios sensitivos do trigêmeo



Compostos fenólicos percebido diretamente pelo neurônio sensitivo do trigêmeo.

Fonte: Adaptada de Ma *et al.* (2014).

Figura 6 – Mecanismos da Adstringência pela ligação direta entre os taninos e as proteínas da membrana de células da cavidade oral



Interação direta entre os compostos fenólicos, principalmente os taninos, com as proteínas da membrana de células da cavidade oral.

Fonte: Adaptada de Ma *et al.* (2014).

3.3 COMPOSTOS FENÓLICOS

3.3.1 Compostos fenólicos e suas funções

Compostos fenólicos são substâncias que possuem um anel aromático (grupo fenila) com um ou mais substituintes hidroxílicos e outros grupos funcionais (LEE *et al.*, 2005). Possuem estrutura variável, e por isso, são multifuncionais. Existem cerca de 10.000 compostos fenólicos, englobando desde moléculas simples até moléculas com alto grau de polimerização. Estão presentes nos vegetais na forma livre ou ligados a açúcares (glicosídeos) e proteínas. Alguns são solúveis em solventes orgânicos, outros em ácidos carboxílicos. Os glicosilados são solúveis em água enquanto que os grandes polímeros são insolúveis (FERRO; MOURA; GERON, 2014).

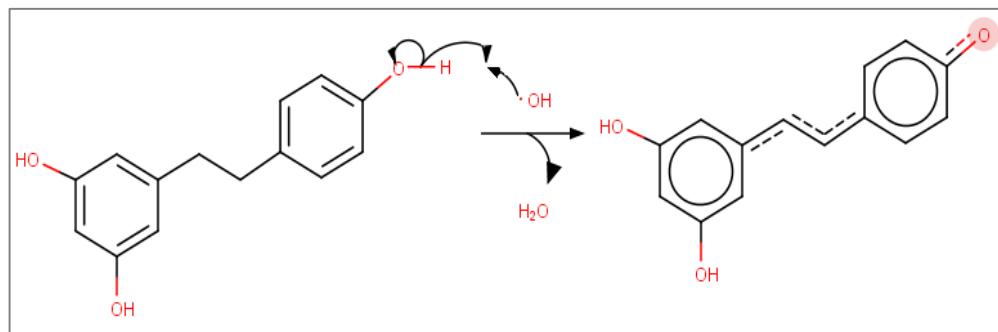
Apenas as plantas e microrganismos são capazes de sintetizar compostos fenólicos. As duas rotas metabólicas mais conhecidas são as rotas do ácido chiquímico (60% dos compostos) e a do ácido malônico. A maioria dos fenólicos em vegetais são provenientes da conversão de precursores de carboidratos derivados de glicólise e da rota da pentose fosfato em aminoácidos aromáticos, sendo o ácido chiquímico um dos intermediários dessa rota (FERRO; MOURA; GERON, 2014).

Os compostos fenólicos estão entre as mais importantes classes de metabólitos secundários, sendo conhecidos pela sua grande importância no sistema solo-planta. Nas plantas estão relacionados principalmente a estresse metabólico, parede celular e exsudatos de raízes e sementes (CASTRO; FERREIRA; SILVA, 2004). Agem na sua proteção, fornecendo uma alta resistência contra raios ultravioleta, pragas, fungos, insetos, bactérias e vírus. Funcionam como

moléculas sinalizadoras e atuam como compostos alelopáticos, impedindo o crescimento e desenvolvimento de outras plantas competidoras, sendo componentes funcionais e estruturais da matéria orgânica do solo (FUMAGALI *et al.*, 2008; NUNES *et al.*, 2014). Eles servem também como pigmentos de flores e alimentos, mas além da cor, influenciam em outros atributos da qualidade sensorial dos alimentos, como sabor, odor, amargor, adstringência e textura (NACZK; SHAHIDI, 2004; ROCHA *et al.*, 2011).

Atividades antioxidantes, antimicrobianas, incluindo efeitos antifúngicos, antivirais e antibacterianos são relatados em estudos epidemiológicos e estudos clínicos dos polifenóis (YIGIT; YIGIT; MAVI, 2009). Entre as classes de compostos antioxidantes naturais, os fenólicos têm sido bastante estudados por impedir a peroxidação lipídica e a ação da lipo-oxigenase *in vitro*. A atividade antioxidante presente nesses compostos está relacionada à sua propriedade redutora, devida à sua estrutura química, que permite a neutralização ou o sequestro dos radicais livres e quelação de metais de transição, atuando tanto no início, como na etapa de propagação do processo oxidativo. Os compostos intermediários resultantes da reação se estabilizam (Figura 7), devido a ressonância do anel aromático presente na sua estrutura (SOUSA *et al.*, 2007; SOETHE *et al.*, 2016).

Figura 7 – Esquema da estabilização de um radical livre por um composto fenólico



Fonte: Adaptada de <http://qnint.sbjq.org.br>.

A ação antioxidante na saúde humana dependerá da capacidade de absorção e metabolismo do composto fenólico, determinada pela sua estrutura e conjugação com outros compostos fenólicos, o grau de glicosilação/acilação, tamanho da molécula e também sua solubilidade (BALASUNDRAM, SUNDARAM; SAMMAN, 2006).

Os polifenóis estimulam a ativação de enzimas desintoxicantes do fígado e atuam fortemente na eliminação de radicais livres. Como consequência, promovem a prevenção de doenças associadas ao estresse oxidativo, como diminuição de risco de doenças

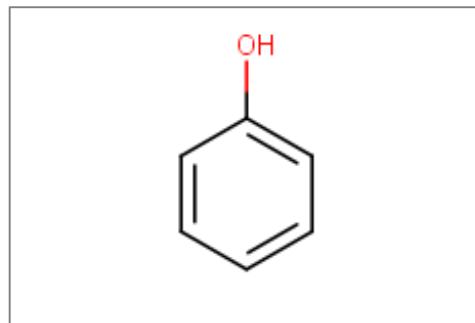
cardiovasculares, como também para alguns tipos de câncer, Alzheimer e Parkinson. No entanto, apesar de serem antioxidantes, os taninos são compostos fenólicos considerados antinutricionais, pois apresentam efeito adverso na digestibilidade de proteínas. Os taninos ligam-se fortemente aos grupos (-NH) presentes nas proteínas e peptídeos, dificultando a hidrólise e sua digestão no estômago. Os efeitos adversos dos compostos fenólicos podem estar relacionados com a carcinogenicidade, genotoxicidade, toxicidade da tireóide, entre outros. A ingestão dessas substâncias em grandes quantidades requer essencial atenção, mas normalmente não há complicações no consumo de alimentos processados que contém esses compostos, pois elas podem ser eliminadas parcial ou totalmente no próprio processamento, como na maceração (SHAHIDI; NACZK, 2004; BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006; CORDÃO *et al.*, 2010; BENEVIDES *et al.*, 2011; MELIS *et al.*, 2017).

O conteúdo dos compostos fenólicos, como todos metabólitos secundários, pode ser influenciado por fatores climáticos (temperatura, efeito sazonal, intensidade da luz, entre outros), aspectos genéticos e pelas condições relacionadas ao solo. Esses fatores não agem isoladamente, proporcionam uma ação conjunta sobre o metabolismo secundário. Entender os efeitos que as condições ambientais exercem sob os metabólitos secundários são essenciais para aumentar a produção de constituintes ativos de espécies medicinais e aromáticas, com o intuito de obter maior rendimento dos compostos de interesses. Existe uma interface química entre as plantas e o meio ambiente. O estímulo ocasionado pelo meio pode redirecionar a rota metabólica, proporcionando a biossíntese de diferentes substâncias (MORAIS, 2009).

3.3.2 Estrutura química e classificação dos compostos fenólicos

A estrutura básica dos compostos fenólicos é constituída de um grupamento fenol (grupo fenila ligado a um OH, Figura 8). Quando uma substância apresenta mais de um anel aromático e um grupo OH (hidroxila) ligado em cada anel, é conhecida como polifenol. A diversidade estrutural dos compostos fenólicos deve-se à grande variedade de combinações que acontece na natureza, as quais podem ser categorizadas em várias classes: fenóis simples, ácidos fenólicos (derivados de ácidos benzóico e cinâmico), estilbenos, taninos condensados e hidrolisáveis, cumarinas, flavonoides, lignanas e ligninas (NACZK; SHAHIDI, 2004; OLIVEIRA, 2005; SOUSA *et al.*, 2007; FERRO; MOURA; GERON, 2014). A seguir será apresenta a estrutura básica dos principais compostos fenólicos relacionados à adstringência.

Figura 8 – Estrutura básica dos Compostos fenólicos



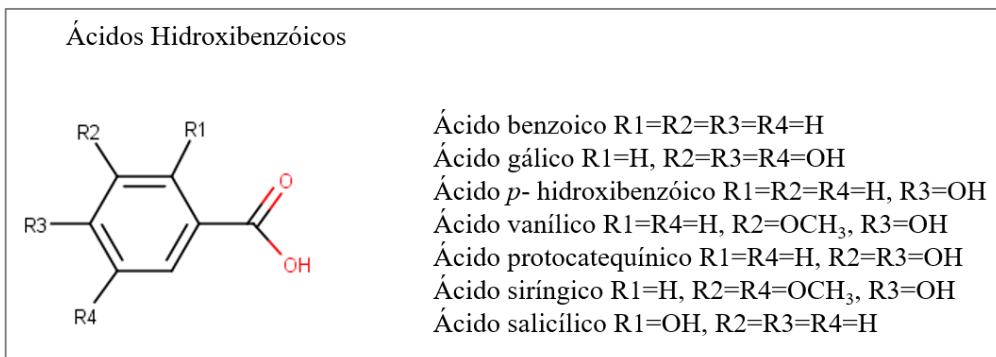
Fonte: Adaptada de Vrsaljko; Haramija; Hadži-Skerlev (2012).

3.3.2.1 Ácidos fenólicos

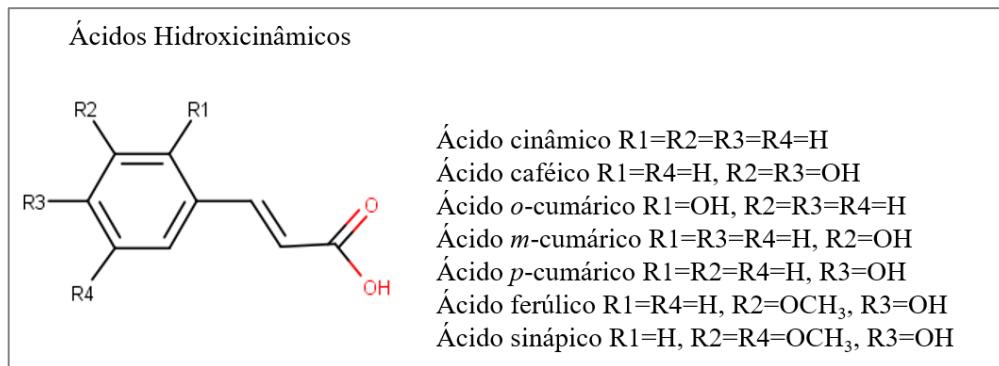
Os ácidos fenólicos são compostos que apresentam 1 anel aromático (grupo fenila) e um grupo funcional carboxila e são divididos em dois subgrupos: ácidos hidroxibenzóicos e hidroxicinâmicos (Figura 9). Os ácidos hidroxibenzóicos possuem sete átomos de carbono (C₆–C₁) em sua estrutura e são as moléculas mais simples dessa classe de compostos. Essas substâncias fazem parte das complexas estruturas dos taninos hidrolisáveis, e são pouco abundantes em vegetais consumidos pelos humanos. Incluem o ácido gálico, *p*-hidroxibenzóico, vanílico, protocatequínico e siríngico. Os ácidos hidroxicinâmicos são compostos aromáticos que possuem nove átomos de carbono (C₆–C₃), como o caféico, *p*-cumárico, ferrúlico e sinápico. Fazem parte de diversos alimentos e bebidas de origem vegetal, como erva mate, café, maçã, ameixa e outras frutas, crucíferas, cereais, dentre outros. O ácido cinâmico da origem à cumarina por ciclização da cadeia lateral do ácido *o*-cumárico (SOARES, 2002; BALASUNDRAM, SUNDARAM e SAMMAN, 2006; OLIVEIRA; BASTOS, 2011).

Figura 9 – Estrutura dos ácidos fenólicos: a) ácidos hidroxibenzóicos b) ácidos hidroxicinâmicos

a)



b)



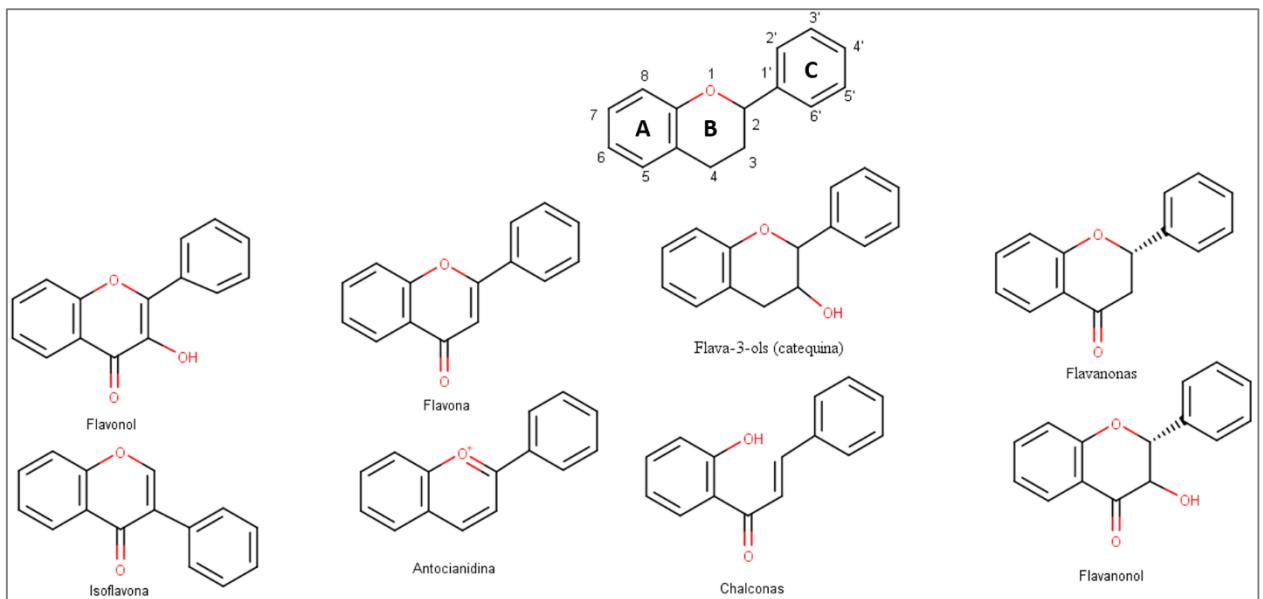
Fonte: Adaptada de Soares (2002); Heleno *et al.* (2015).

3.3.2.2 Flavonoides

Os flavonoides são formados por dois anéis aromáticos (A e B) ligados através de um heterociclo oxigenado de três carbonos, conhecido como anel pirano (anel C), apresentando carbonos dispostos (C₆—C₃—C₆) (Figura 10). O anel A é derivado do ciclo do acetato/malonato, e o B derivado da fenilalanina. Variações do anel C especificam as subclasses de flavonoide, como flavonóis, flavanóis (ou catequinas), flavanonas, flavonas, isoflavonas, antocianidinas, proantocianidinas (taninos condensados), flavanonols e chalconas, podendo diferenciá-las pelo número de substituintes e sua localização. Alguns flavonoides formam cadeias, conhecidas também por oligômeros. Substituições em anéis A e B, como oxigenação, alquilação, glicosilação, acilação e sulfatação resultam em diferentes substâncias dentro de cada subclasse de flavonoides (RICE-EVANS, 2004; CAMPOS, 2010; SELEEM; PARDI; MURATA, 2017; OTEIZA *et al.*, 2018).

Flavonoides, com exceção das catequinas, são basicamente encontrados em plantas na sua forma glicosilada com uma molécula de açúcar (normalmente o-glicosídeos), ligada ao grupo hidroxila na posição C3 ou C7. D-glicose e L-ramnose são os mais comuns, porém outros oito monossacarídeos ou combinações destes podem ligar-se aos diferentes grupos hidroxilas do flavonoide, contribuindo para o grande número de glicosídeos conhecidos (HUBER; RODRIGUEZ-AMAYA, 2008).

Figura 10 – Estrutura básica dos flavonoides

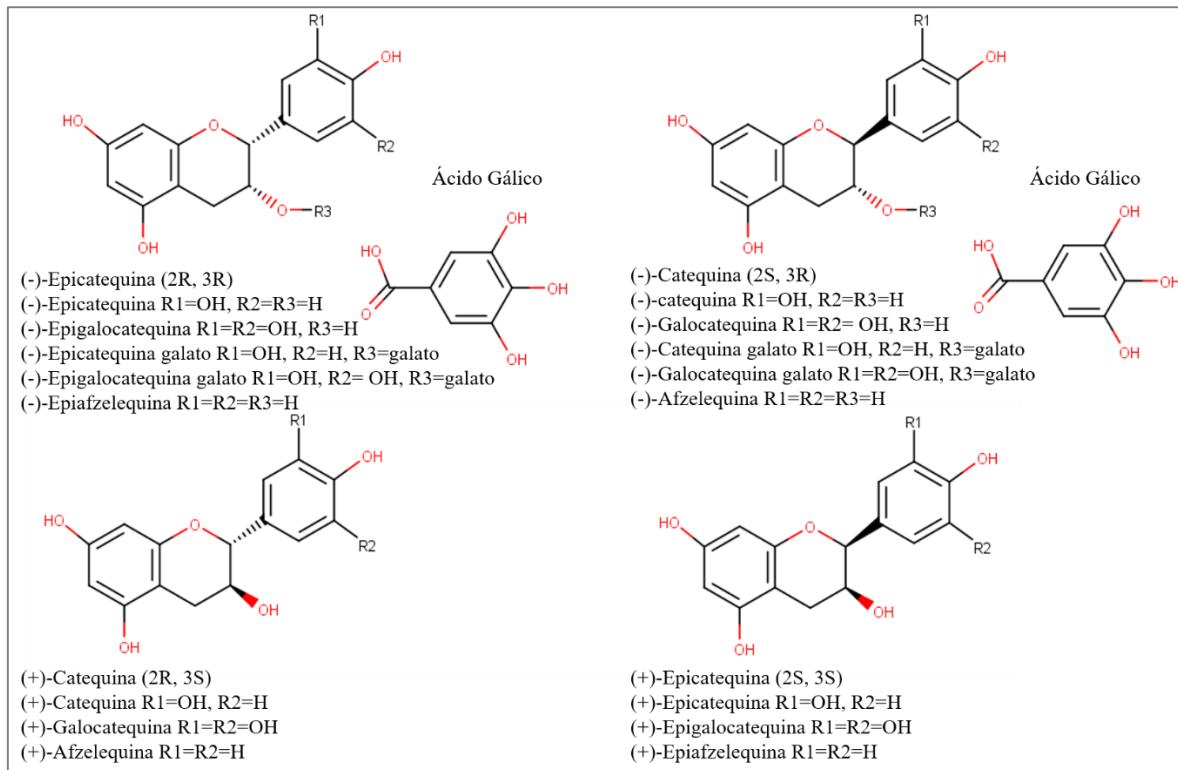


Fonte: Adaptada de Balasundram; Sundram; Samman (2006); Coutinho; Muzitano; Costa (2009).

Os flavonoides realizam a função de defesa da planta contra predadores e agentes oxidantes (radicais livres, radiação solar e outros) e são encontrados abundantemente distribuídos nas sementes, folhas, cascas e flores. Na indústria cosmética, essa classe de compostos é utilizada com o propósito de atuar como anti-envelhecimento e fotoprotetor, a fim de intensificar a proteção final do produto (HARBORNE; WILLIAMS, 2000). Como fonte natural de flavonoides existem, por exemplo o caju e a pitanga, que possuem em sua composição kaempferol, queracetina e miricetina; acerola, contendo queracetina e kaempferol, e cajá e maçã possuindo altos conteúdos de queracetina (HUBER; RODRIGUEZ-AMAYA, 2008).

As catequinas (Figura 11) e demais flavonoides estão relacionados com uma série de atividades biológicas, como antioxidante, quimioprotetora, anti-inflamatória, e anticarcinogênica (SCHMITZ *et al.*, 2005). Além, de influenciarem na adstringência, com estudos comprovando a correlação existente desses compostos nessa percepção (ROSSETTI *et al.*, 2009).

Figura 11 – Estrutura das (Epi) Catequinas e (Epi) Afzequinina



Fonte: Adaptada de Matsubara; Rodriguez-Amaya (2006); Pascual-Teresa; Santos-Buelga; Rivas-Gonzalo (2000).

3.3.2.3 Taninos

Os taninos caracterizam-se por serem polímeros fenólicos de grande peso molecular solúveis em água que precipitam proteínas, por conterem grupos hidroxilafenílicos, responsáveis pelas ligações cruzadas com proteínas. Sua concentração varia de acordo com o clima e com as condições geográficas. No reino vegetal são amplamente distribuídos tanto em espécies de gimnospermas como angiospermas, sendo que seu conteúdo varia de espécie para espécie, como também em suas partes (caule, folha, raízes e frutos) (BATTESTIN; MATSUDA; MACEDO, 2004). Os frutos, quando verdes, possuem uma alta concentração desses compostos, causando uma maior adstringência, a qual decresce com o amadurecimento. Atuam no mecanismo de defesa e proteção, pois essas substâncias evitam o ataque de herbívoros antes da maturação, reduzindo assim sua biodisponibilidade (AZEVEDO *et al.*, 2015; MELIS *et al.*, 2017).

No organismo, os taninos possuem mecanismos de ação relacionados a três propriedades: formam complexos com íons metálicos; formam complexos com proteínas e alcaloides e possuem atividade antioxidante (MONTEIRO; ALBUQUERQUE; ARAÚJO,

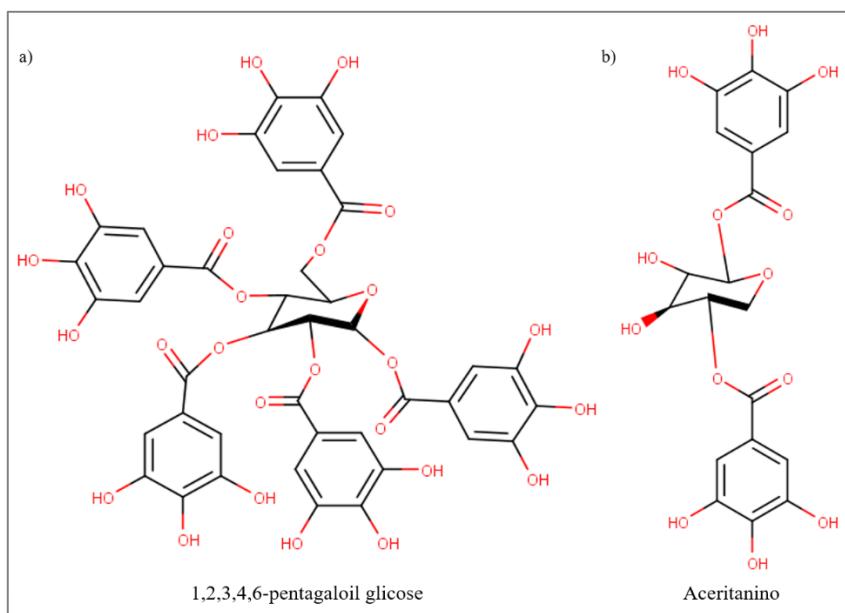
2005). A formação do complexo com proteínas e alcaloides ocorre porque os taninos possuem, em sua estrutura, anéis aromáticos e grupos hidroxila hidrofílicos permitindo a ligação simultânea de sítios receptores de ligações peptídicas, possibilitando uma ligação forte e estável. Essa estabilidade dependerá da concentração de taninos, da sua dimensão e do número de grupos fenólicos livres, como também de suas características estruturais (RINALDI *et al.*, 2015).

A classe dos taninos apresenta uma grande diversidade química de compostos fenólicos, dividindo-se em dois grupos de acordo com seu tipo estrutural: hidrolisáveis e condensados ou proantocianidinas (ROCHA *et al.*, 2011).

3.3.2.3.1 Taninos Hidrolisáveis

Os taninos hidrolisáveis são encontrados nas folhas, galhos, cascas e madeiras de diversas plantas. São formados por misturas de fenóis simples, tais como o pirogalol e ácido elágico, e ésteres do ácido gálico ou digálico com açúcares, como a glicose. Esse tipo de tanino é unido por ligações éster-carboxila (Figura 12), sendo hidrolisáveis em meio ácido ou básico. Sua unidade básica estrutural é um poliol, usualmente D-glucose, com seus grupos hidroxilas esterificadas pelo ácido gálico (galotaninos) ou pelo hexadihidroxifênico (elagitaninos) (BATTESTIN; MATSUDA; MACEDO, 2004).

Figura 12 – Exemplo de taninos hidrolisáveis

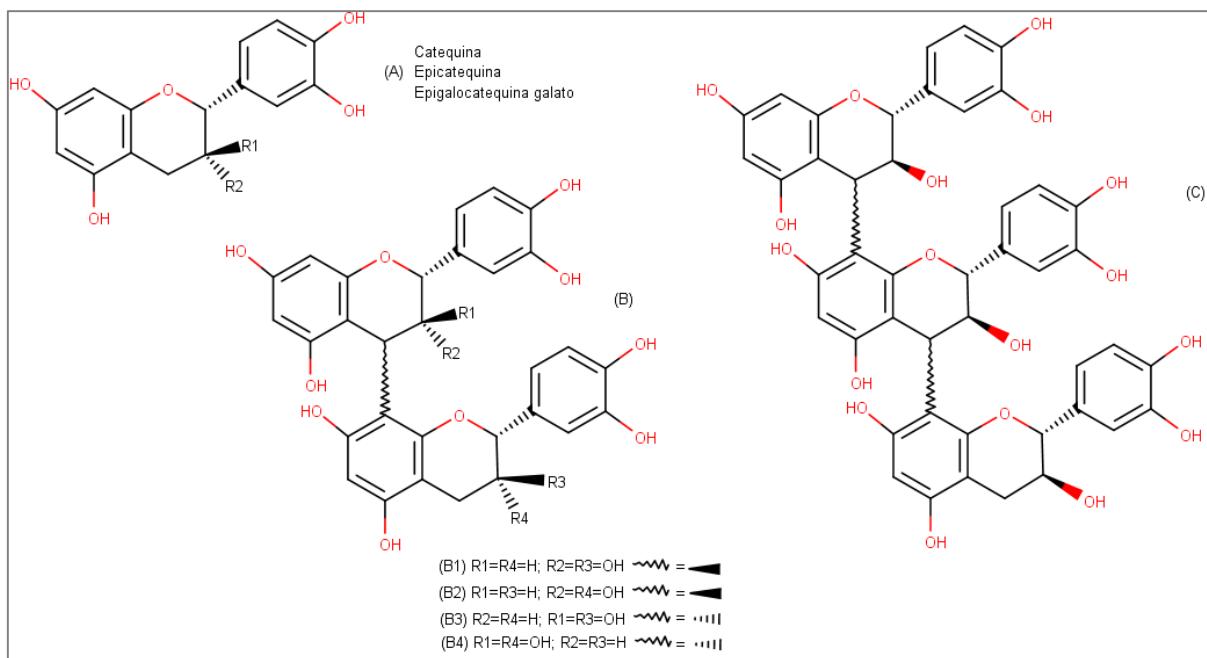


Fonte: Adaptada de PubChem

3.3.1.3.2 Taninos Condensados

Os taninos condensados ou proantocianidinas (Figura 13) são de origem flavonoide, formados por unidades flavanol: flava-3-ols (catequina) ou flavan3,4-diols (leucoantocianinas), podendo conter duas a cinquenta unidades de flavonoides, classificadas como diméricas, triméricas, oligoméricas (até seis unidades) ou poliméricas (superior a seis unidades). Sua estrutura é complexa e são resistentes à hidrólise, podendo ser solúveis em solventes orgânicos aquosos, dependendo de sua estrutura (BATTESTIN; MATSUDA; MACEDO, 2004; SHAHIDI; NACZK, 2004).

Figura 13 – Exemplo de tanino condensado



Fonte: Adaptada de Pianet *et al.* (2008).

A nomenclatura A, B e C das proantocianidinas são referentes às formas monoméricas, diméricas e triméricas respectivamente. Seus monômeros são ligados entre si principalmente por ligações nos carbonos C4–C8, contudo as ligações C4–C6 também podem ocorrer, quando esterificadas com ácido gálico, formando a 3-*O*-galatos, através das unidades (–)-epicatequina. Unidades de flava-3-ol também podem aparecer duplamente ligadas por uma ligação éter nos carbonos C2–C7, formando estruturas tipo A, oriundas de uma reação intramolecular oxidativa (PASSOS *et al.*, 2007; PIANET *et al.*, 2008). As proantocianidinas que possuem apenas (epi) catequina são denominadas de procianidinas, enquanto as

proantocianidinas que contém (epi) afzelequina ou (epi) galocatequina são conhecidas como propelargonidina e prodelfinidina, respectivamente (GU *et al.*, 2003). Dentre esses tipos de taninos, as procianidinas são mais comumente encontradas em plantas.

3.4 COMPOSTOS FENÓLICOS EM PEDÚNCULOS DE CAJU

Estudo mais simples de determinação de compostos fenólicos foi realizado por Agostini-Costa *et al.* (2000). A identificação de antocianinas e taninos foram realizadas por cromatografia em papel e de lipídios fenólicos por cromatografia em camada delgada. As películas de caju apresentaram três antocianidinas como delfinidina, cianidina e pelargonidina e o flavonol como quercetina que estão associados com a coloração dos pedúnculos. As amostras de sucos integrais indicam a presença de um tanino condensado e um lipídio fenólico (ácido anacárdico) associados ao sabor residual dos mesmos.

O primeiro trabalho a relatar a detecção de antocianina e flavonóides no caju em extrato metanol-água identificaram um total de quatorze compostos. Uma antocianina metil-cianidina 3-O-hexosídeo e treze flavonóis glicosilados 3-O-galactosídeo, 3-O-glicosídeo, 3-O-raminosídeo, 3-O-xilopiranósídeo, 3-O-arabinopiranósídeo e 3-O-arabinofuranosídeo de quercetina e miricetina, bem como o kaempferol 3-O-glicosídeo. Esses compostos foram identificados por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas por ionização por eletropulverização (LC-DAD-ESI/MS) em comparação direta com padrões ou flavonóides positivamente identificados em cranberry. Também foram detectados traços de delfinidina e ramnetina no extrato hidrolisado, indicando a presença de seus glicosídeos, mas indetectáveis, no extrato original (BRITO *et al.*, 2007).

Os compostos presentes em pedúnculos dos clones CCP 76 e Embrapa 50, além das variedades Parakou Rouge e Parakou Jaune foram estudados por Michodjehoun-Mestres *et al.* (2009a) por HPLC-DAD/ESI-MS. As análises demonstraram que a película dos pedúnculos foram 15 a 20 vezes mais ricas em compostos fenólicos totais do que a polpa dos 4 tipos de cajus. Os glicosídeos de antocianidina estão presentes apenas em quantidades significativas na pele da variedade Parakou Rouge e clone CCP 76. Apenas quatro ácidos fenólicos foram observados na pele e polpa, o ácido gálico, dois conjugados de ácido *p*-leucárico, e ácido elágico. Picos de flavonol não identificados foram observados, semelhantes aos picos de epigalocatequina e galato epigalocatequina. Não foi observado nem flavan-3-ol monoméricos conhecidos e nem proantocianidinas oligoméricas. Quatro glicosídeos de antocianidinas foram detectados em películas do clone CCP 76 e variedade Parakou. Na variedade Parakou Jaune e

clone Embrapa 50 estavam presentes apenas traços e ausente nas polpas. Os flavonóis e glicosídeos de flavonóis encontrados foram miricetina monohexosídeos: 3-O-galatosídio e 3-O-glicosídeo. Miricetina monopentosídeos: eles poderiam ser arabinose e xilose. Foram ainda identificados miricetinas e quercetinas: miricetina 3-O-raminosídeo, quercetina hexosídeo, quercetina 3-O-galactosídeo, quercetina 3-O-glicosídeo, quercetina pentosídeo, arabinosídeo ou xilosídeos. Agliconas desprotonadas, quercetina 3-O-raminosídeo, flavonol hexosídeo, miricetina hexosídeo monometílico (MICHODJEHOUN-MESTRES *et al.*, 2009a).

A composição química de sucos e fibras de cajus maduros e verdes dos clones CCP 76 e BRS 189 foram analisados por Cunha *et al.* (2017) através do sistema UPLC-qTOF-MS. As amostras de sucos apresentaram compostos como ésteres de ácido gálico, monogaloil glicosídeo e monogaloil diglicosídeo e digaloil glicosídeo; composto não-fenólicos derivado do ácido abscísico, ácido hexosídeo dihidro-faseico; flavonóis glicosídeos, miricetina 3-O-hexosídeo, miricetina 3-O-raminosídeo, quercetina 3-O-hexosídeo, quercetina 3-O-raminosídeo e kaempferol 7-O-glucoronideo; éster do ácido cinâmico, cinamoil glicosídeo e a flavonona, naringenina-7-O-glicosídeo. Presentes nas fibras dos cajus foram os compostos flavonóis glicosídeos, quercetina 3-O-pentosídeo, o éster do ácido cinâmico, cinamoil glicosídeo; um éster de ácido caféico, cafeoil D-glicosídeo, lactona do ácido diidrocaféico; os lipídios fenólicos derivados do ácido salicílico, ácidos anacárdico; também foram encontrados compostos não fenólicos, como a vitamina ácido ascórbico e a giberelina GA₁₉(g), regulador de crescimento.

Os principais compostos fenólicos que atuam na sensação adstringente no pedúnculo e em seus derivados (doces, sucos, entre outros) são os fenóis monoméricos (principalmente glicosídeos flavonóis) e os taninos (MICHODJEHOUN-MESTRES *et al.*, 2009b).

3.5 RELAÇÃO ENTRE COMPOSTOS FENÓLICOS E ADSTRINGÊNCIA EM FRUTAS

Trabalhos relacionando a composição de compostos fenólicos e adstringência em frutas como, caqui, banana, uva, cranberry, cacau e caju foram demonstrados na Tabela 2. No entanto, esses trabalhos não acessaram a adstringência por técnicas de análise sensorial. Os autores relataram substâncias correlacionadas à adstringência como, os taninos que estão presentes na semente de cacau (*Theobroma cacao*) (WOLLGAST; ANKLAN, 2000), no caju (35%) (JAYALEKSHMY; JOHN, 2004); taninos solúveis, encontrados em caqui cujas as

cultivares (*Diospyrus kaki*) são divididas em dois grupos, de acordo com sua adstringência (EDAGI; KLUGE, 2009).

De maneira semelhante, a banana (*Musa* ssp.) apresenta forte adstringência, devido à presença de taninos solúveis. Contudo, durante o amadurecimento a adstringência desses frutos tende a diminuir, pois as formas solúveis são transformadas em insolúveis (PÉREZ-BURILLO *et al.*, 2018). A polimerização desses compostos e a degradação do amido, induzem o aumento da doçura e maciez e reduzem a acidez, são característicos da fruta madura (SILVA, BARBOSA JÚNIO; BARBOSA, 2015; SARAWONG *et al.*, 2014); taninos condensados nos pedúnculos de caju (AGOSTINI-COSTA *et al.*, 2000; AGOSTINI-COSTA; LIMA; LIMA, 2003); taninos compostos por catequinas: (epi)gallocatequina, epigallocatequina-3-O-galato, epicatequina-3-O-galato presentes no caqui (GU *et al.*, 2008).

O conteúdo total de proantocianidinas (PAC) contribuem para a adstringência em cranberry (*Vaccinium macrocarpon*) (WANG, 2017) e uva (*Vitis vinifera* L.). Possui ainda um alto teor nas sementes da uva, apresentando maior precipitação de proteínas salivares (RINALDI *et al.*, 2015). Proantocianidinas de catequina e catequina 3-O-galato foram associaram a adstringência do caqui (IKEGAMI *et al.*, 2007) e três procianidinas do tipo B, nomeadamente procianidinas B1, B2 e B4 na banana (REBELLO *et al.*, 2014).

Catequinas e epicatequinas são relatadas no cacau (na forma de procianidinas monoméricas ou taninos condensados) (WOLLGAST; ANKLAN, 2000), uva, principalmente na semente (ABE *et al.*, 2007), banana (REBELLO *et al.*, 2014). Apenas epicatequinas foram relatadas na uva (RINALDI *et al.*, 2015) e caqui (AKAGI *et al.*, 2010); Outras variedades de catequinas e epicatequinas como: epigallocatequina-3-O-galato, epicatequina galato, epigallocatequina e epicatequina são encontrados no caqui (AKAGI *et al.*, 2010); (-)-gallocatequina na banana (REBELLO *et al.*, 2014); (-)-galoepicatequina e prodelfinidinas em uvas *in natura* (RINALDI *et al.*, 2015).

Compostos como monogaloil diglicosídeo e digaloil glicosídeo (ésteres de ácido gálico) contribuem para o sabor amargo e adstringente em pedúnculos de clones de cajueiro (CUNHA *et al.*, 2017).

Já trabalhos com abordagem bioguiada, ou sensorialmente guiada, foi utilizada por Scharbert, Holzmann e Hofman (2004) para determinar os compostos responsáveis pela adstringência do chá preto. No estudo de thresholds, os autores verificaram que a sensação oral de secagem na boca e adstringente foram identificadas com as concentrações limiares de 190 a 930 µmol / L para flavan-3-ols (variedades de catequinas e epicatequinas), 13 e 26 µmol / L nas teoflavinas e 0,001 a 19,8 µmol / L em flavon-3-ol glicosídeos. Observado assim, que nem

os polifenóis como a tearubigina, de elevado peso molecular, nem as catequinas e teoflavinas são os principais contribuintes para o sabor adstringente do chá preto, mas sim uma série de 14 flavon-3-ol glicosídeos.

Tabela 2 – Substâncias responsáveis pela adstringência em algumas frutas

Substância identificadas	Frutas	Autor
Taninos	Cacau	WOLLGAST.; ANKLAN, 2000
	Caju	JAYALEKSHMY E JOHN (2004)
Taninos solúveis	Caqui	EDAGI; KLUGE (2009)
	Banana	SILVA, BARBOSA JÚNIO; BARBOSA, (2015); SARAWONG <i>et al.</i> (2014)
Taninos condensados	Caju	AGOSTINI-COSTA <i>et al.</i> (2000) AGOSTINI-COSTA; LIMA; LIMA (2003)
Taninos compostos por:		
(Epi)gallocatequina,		
Epigallocatequina-3-O-galato,		
Epicatequina-3-O-galato.		
Proantocianidinas	Cranberry	WANG <i>et al.</i> (2017)
	Uva	RINALDI <i>et al.</i> (2015)
Proantocianidinas de:		
Catequina		
Catequina 3-O-galato		
Procianidinas: B1, B2 e B4	Banana	REBELLO <i>et al.</i> (2014)
Catequina	Cacau	WOLLGAST.; ANKLAN, 2000
	Uva	ABE, <i>et al.</i> (2007)
	Banana	REBELLO <i>et al.</i> (2014)
Epicatequina	Cacau	WOLLGAST.; ANKLAN, 2000
	Uva	ABE, <i>et al.</i> (2007); RINALDI <i>et al.</i> (2015)
	Banana	REBELLO <i>et al.</i> (2014)
	Caqui	AKAGI <i>et al.</i> (2010)
Epigallocatequina-3-O-galato		
Epicatequina galato	Caqui	AKAGI <i>et al.</i> (2010)
Epigallocatequina		
(-)galocatequina	Banana	REBELLO <i>et al.</i> (2014)
(-)galoepicatequina	Uva	RINALDI <i>et al.</i> (2015)
Prodelfinidinas		
Monogaloil diglicosídeo		
Digaloil glicosídeo	Caju	CUNHA <i>et al.</i> (2017)

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.6 FERRAMENTAS PARA IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS MARCADORES DA ADSTRINGÊNCIA

3.6.1 Análise sensorial

A qualidade sensorial não é uma propriedade intrínseca de um produto, mas o resultado da maneira como os humanos a percebem. O alimento tem suas propriedades estruturais, físicas e químicas que determinam suas características sensoriais, enquanto as percepções humanas são os resultados de processos complexos que envolvem órgãos dos sentidos e o cérebro. Apenas dados sensoriais fornecem informações sobre como os consumidores percebem ou reagem a produtos alimentícios na vida real. Assim, as medições instrumentais são úteis somente quando mostram boa correlação com dados sensoriais (SCHIFFMAN, 2001).

No entanto, quando o homem é utilizado como instrumento de medida, é necessário um controle rigoroso das condições de aplicação dos testes e da metodologia a ser utilizada, a fim de evitar erros de natureza psicológica ou fisiológica. Para tanto, foi criada a ciência sensorial. A análise sensorial é definida pela Associação Brasileira de Normas Técnicas como a disciplina científica empregada para evocar, medir, analisar e interpretar reações das características dos alimentos e dos materiais da forma que são percebidas por todos os sentidos (ABNT, 1993). Na análise sensorial, os métodos de avaliação podem ser classificados em discriminativos, descritivos e afetivos (GARRUTI *et al.*, 2012). Discussões e explicações mais detalhadas sobre como conduzir, analisar e interpretar cada método são fornecidas por Amerine *et al.* (1965); Moskowitz (1983); Lawless e Heymann (1999); Stone e Sidel (2004); Meilgaard *et al.* (2006).

3.6.1.1 Testes discriminativos

Testes discriminativos, ou testes de diferença respondem se existe alguma diferença perceptível entre os produtos. Podem ser subdivididos em testes de diferença global ou direcional (MEILGAARD *et al.*, 2006).

3.6.1.1 Testes de diferença global

São utilizados para verificar se existe uma diferença sensorial significativa entre duas amostras e não em que ou quanto elas são diferentes: teste triangular, teste duo-trio, teste de diferença simples, teste de similaridade, entre outros.

3.6.1.2 Testes de diferença direcional

São necessários para identificar qual amostra tem a maior intensidade de uma característica sensorial particular. No entanto, a medida quantitativa dessa intensidade não é determinada. Para avaliar a diferença entre duas amostras, o teste mais utilizado é o Teste de comparação pareada e para avaliar diferença entre mais de duas amostras, os testes mais utilizados são teste de ordenação e teste de diferença do controle.

3.6.1.2 Testes descritivos

Envolvem a detecção e a descrição de ambos os aspectos sensoriais qualitativos e quantitativos de um produto. Julgadores treinados descrevem os atributos sensoriais de uma amostra, frequentemente denominados descritores. Além disso, eles avaliam a intensidade de cada descritor para definir até que ponto ele está presente naquela amostra. Meilgaard *et al.* (2006) explicam como dois produtos podem conter os mesmos descritores qualitativos, mas podem diferir acentuadamente na intensidade de cada um, resultando em perfis sensoriais bastante distintos.

No teste de análise descritiva quantitativa ou ADQ, desenvolvida por Stone *et al.* (1974), há várias sessões de treinamento. O painel sensorial previamente selecionado tem a tarefa de gerar um conjunto de termos (descritores) que descrevem as diferenças entre as amostras. O teste é realizado individualmente por cada julgador e os resultados são analisados por técnicas estatísticas univariadas e multivariadas: ANOVA de cada descritor, análise de variância multivariada, análise de componentes principais (PCA), análise fatorial, análise de cluster e muitos outros.

3.6.1.3 Testes afetivos

Os testes afetivos são a classe de testes sensoriais que avaliam respostas pessoais subjetivas de indivíduos em relação a um ou mais produtos, medindo aceitação e preferência. São realizados com um público-alvo, ou seja, com consumidores reais ou potenciais do produto a ser analisado, pois não faz sentido testar a aceitabilidade de um produto do qual as pessoas não usam ou não gostam. Testes de aceitação quantificam o grau de gostar ou não gostar por meio de uma escala de categorias denominada escala hedônica (PERYAM; PILGRIM, 1957), enquanto os testes de preferência determinam a preferência do consumidor de um produto sobre outro.

3.6.2 Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (LC-MS)

Uma das mais relevantes técnicas de separação e análise de compostos não voláteis e termicamente instáveis é a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC ou CLAE). No entanto, é uma técnica que necessita vincular-se a outra técnica quando deseja-se realizar uma análise qualitativa (identificação de compostos). A LC-MS (cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas) fornece informações estruturais necessárias, tornando-se uma ferramenta analítica que possibilita a análise qualitativa e quantitativa (LANÇAS, 2009).

A cromatografia líquida de ultra eficiência (UPLC, do inglês ultra performance liquid chromatography) baseia-se nos mesmos princípios de separação da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Porém, atua com menor tempo de análise e maior eficiência, devido utilização de fases estacionárias (FE) com partículas menores que 2 µm e altas velocidades lineares da fase móvel (FM). A aplicação de colunas cromatográficas mais eficientes com tamanhos menores, mais resistentes para trabalhar em altas pressões e com volumes reduzidos, favoreceram para aprimorar o desempenho cromatográfico. Equipamento adequado para trabalhar em altas pressões (acima de 100Mpa), contribui para o aumento da resolução e detectabilidade (MALDANER; JARDIM, 2009). A redução de tempo nas separações cromatográficas geradas pelo UPLC promove um maior rendimento e economia de tempo, principalmente quando trabalha-se com muitas amostras. O tempo que pode ser utilizado no desenvolvimento do método, por exemplo (SWARTZ, 2005).

Os compostos separados pelo cromatógrafo são introduzidos individualmente na fonte e ionização do espectrômetro de massa, onde são ionizados, separados no analisador e são

direcionados para detecção e quantificação. Através de um software são gerados os cálculos necessários e espectros de massa para serem analisados (LANÇAS, 2009).

3.6.3 Análises Quimiométricas

A análise quimiométrica consiste na aplicação de operações matemáticas e estatísticas para análise de resultados químicos. Extraiendo assim, o máximo de informações relevantes, através de análise de dados multivariados (KUMAR; SHARMA, 2018).

A análise de componentes principais (PCA) é um método que delimita dimensionalmente os dados, baseado em combinações lineares (componentes principais), permitindo assim, traçar, visualizar e agrupar facilmente múltiplos conjuntos de dados. Essa técnica de agrupamento é mais utilizada distinguir as diferenças entre as amostras, verificar quais variáveis favorecem para essas diferenças, e se essas variáveis estão correlacionadas (contribuindo da mesma maneira) ou são independentes (WISHART, 2008).

A regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) é um método de calibração multivariada. É uma ferramenta analítica que relaciona duas matrizes de dados multivariados (X e Y), objetivando por meio de um conjunto de variáveis preditoras, X modelar uma ou mais variáveis dependentes, Y , sem que ocorra perdas de dados. Utiliza o PCA para reduzir a dimensionalidade da matriz e posteriormente correlaciona os espectros com os dados de interesse da matriz Y . O modelo melhora com o crescente número de variáveis e observações relevantes. São utilizados tratamentos nos dados que visam evidenciar o modelo em variáveis Y mais relevantes e aumentar os pesos de variáveis X mais elucidativas. Também é utilizado o algoritmo, para considerar automaticamente os valores omissos. Método de validação cruzada é utilizado como padrão de análise PLS que simula a probabilidade do modelo bem ajustado com os dados de resposta aleatória (WOLD; SJÖSTRÖM; ERIKSSON, 2001; SOUZA *et al.*, 2013).

4 METODOLOGIA

4.1 AS AMOSTRAS

Foram analisados pedúnculos de nove clones de cajueiro, sendo oito clones de cajueiro anão (CCP 09, CCP 76, CCP 1001, BRS 189, BRS 226, BRS 275, EMBRAPA 50 e EMBRAPA 51) e um clone de cajueiro comum (BRS 274) (Figura 14), da safra de 2017.

Cerca de 30 unidades de frutos maduros e em perfeito estado foram manualmente colhidos, no horário da manhã (7 h às 9 h), na Estação Experimental de Pacajus – CE ($s\ 04^{\circ}10'22''$, $\text{o}\ 38^{\circ}27'39''$). Os pedúnculos foram descastanhados e colocados cuidadosamente, sem sobreposição, em caixas plásticas, forradas com lâmina de espuma de 1 cm de espessura para proteção contra lesões mecânicas e encaminhados para o Laboratório de Análise de Alimentos (LAA) da Embrapa Agroindústria Tropical, em Fortaleza. Os frutos foram coletados em 3 lotes, sendo um lote a cada semana, considerado como uma repetição experimental a ser estudada.

No laboratório, os pedúnculos dos cajueiros foram lavados em água corrente para remoção de sujidades aderidas à película, selecionados, separando os que estavam fora do ponto de maturação desejável ou com injúrias, e então higienizados em solução de hipoclorito de sódio 200 ppm ($2,7 \times 10^{-3}$ M) por 15 min, seguida de água corrente para retirar o excesso de cloro. Cinco unidades de pedúnculos foram cortados em rodelas com espessura de 1 cm, as quais foram congeladas a -18°C e liofilizadas para posterior análise cromatográfica para obtenção do perfil de compostos fenólicos (Figura 15). O restante foi separado em duas partes: uma parte foi prensada à mão para extração do suco, o qual foi congelado para as análises físicas; a outra parte foi acondicionada em câmera fria (4°C) por no máximo 24 h até a realização dos testes sensoriais. O fluxograma do preparo da amostra está apresentado na Figura 16.

Figura 14 – Pedúnculos dos clones de cajueiro da Embrapa



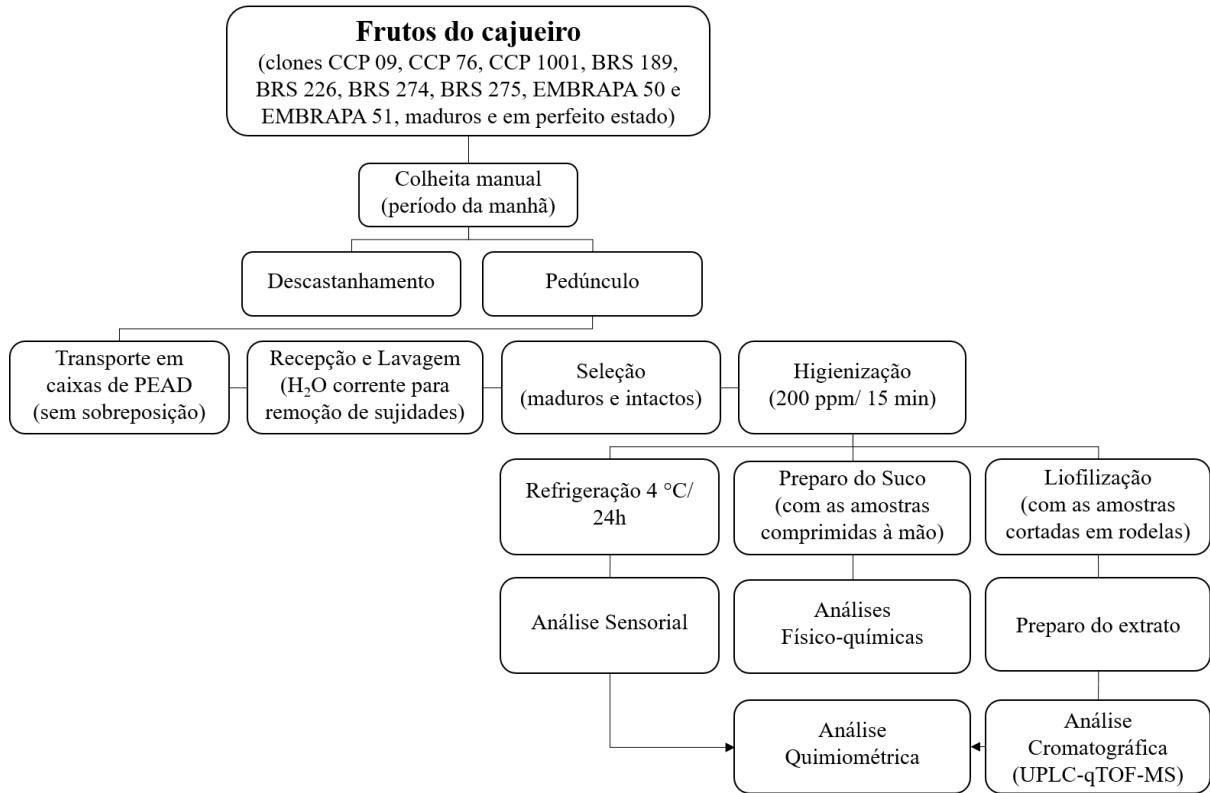
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15 – Pedúnculo do clone de Cajueiro para liofilização



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16 – Fluxograma do preparo das amostras



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 ANÁLISE SENSORIAL

Os pedúnculos *in natura* dos clones de cajueiro foram submetidos a um teste sensorial descritivo utilizando equipe de oito julgadores treinados, segundo Meilgaard *et al.* (2006). O recrutamento, seleção e treinamento dos candidatos foram realizados segundo as normas ABNT NBR ISO 8586:2016 (Análise sensorial - Guia geral para a seleção, treinamento e monitoramento de avaliadores selecionados e de especialistas ou experts) e ABNT NBR ISO 13299:2017 (Análise sensorial - Orientação geral para o estabelecimento de um perfil sensorial).

Foram recrutados funcionários da Embrapa, no mínimo, 3 vezes mais candidatos do que o número realmente necessário para compor a equipe. Os candidatos preencheram um questionário avaliando fatores como: afinidade com o produto, interesse em participar dos testes, disponibilidade de tempo para participar de pelo menos 80% dos testes, habilidade de verbalizar as sensações sensoriais, habilidade de usar escalas, e outros parâmetros ligados à

saúde e hábitos alimentares. Em seguida foi realizado uma entrevista pessoal com os demais candidatos, esclarecendo dúvidas do questionário e sentindo a motivação do indivíduo.

Esses indivíduos foram selecionados de acordo com teste de reconhecimento de odor (ISO 8586:2016), teste de reconhecimento de gostos e sensações (ISO 8586:2016) e teste discriminativo (triangular) e treinados na terminologia e referências para fazer um diagnóstico dos atributos dos pseudofrutos *in natura* do cajueiro. A Tabela 3 apresenta uma lista dos termos descriptivos de gosto e das sensações orais, suas definições e referências que foram tirados de um estudo prévio de análise descritiva quantitativa (ADQ) em pedúnculos de caju (GARRUTI *et al.*, 1999) e adaptados para corresponder às variações observadas nas amostras do presente estudo. Antes da realização dos testes sensoriais foi solicitado aos julgadores que assinassem um termo de consentimento livre e esclarecido (TCLE) (ANEXO A). Os protocolos dos testes sensoriais foram previamente aprovados pelo Comitê de Ética em Pesquisa da Universidade Estadual do Ceará sob parecer nº 147.279 (ANEXO B).

Na seleção final dos julgadores foi validado a equipe treinada. Para tanto foi necessário fazer um teste piloto da análise descritiva, avaliando segundo metodologia proposta por Damásio e Costell (1991): poder discriminativo ($p_{amostra} \leq 0,30$); repetibilidade nos julgamentos ($p_{repetição} \geq 0,05$) e consenso com os demais membros do grupo.

A degustação dos frutos foi realizada com a equipa de julgadores definitiva, em cabines individuais climatizadas (24 °C), sob iluminação controlada (luz branca, fluorescente) e equipada com terminais de computadores para registro/coleta de dados de maneira automática por meio do software FIZZ (Biosystemes). Um pedúnculo *in natura* de caju, cortado de forma longitudinal, foi servido, em um prato descartável codificado com números aleatórios de 3 dígitos, acompanhado de talheres descartáveis e um copo de água mineral. Foi utilizado o delineamento em blocos completos casualizados, em que os julgadores avaliaram todas as amostras, em três repetições para cada fruto, sendo uma amostra em cada sessão, totalizando 27 sessões. A ordem de apresentação das amostras foi balanceada, de forma a evitar vícios nos resultados.

Os julgadores foram solicitados a avaliar a intensidade do gosto doce, gosto ácido, adstringência, aspereza na boca e irritação na garganta, utilizando uma escala de intensidade não-estruturada de 9 cm, ancoradas em seus extremos com termos referentes à sua intensidade e amostras-referência. Na avaliação dos gostos doce e ácido, utilizou-se nos extremos da escala: 0 = fraco e 9 = forte; adstringência e suas subqualidades, 0 = nenhum/ausência e 9 = forte (ANEXO C). Os julgadores respeitaram o intervalo de mínimo de 20 min entre as amostras.

Tabela 3 – Lista de termos descritores do pedúnculo do caju com as respectivas definições e amostras-referência

Descriptor	Definição	Amostra-referência
Gosto Doce	Gosto doce característico de uma solução aquosa de sacarose.	Fraco: solução de sacarose a 12 g/L Forte: solução de sacarose a 40 g/L
Gosto Ácido	Gosto ácido característico de uma solução aquosa de ácido cítrico	Fraco: solução de ácido cítrico em água (0,25 g/L) Forte: solução de ácido cítrico em água (3 g/L)
Adstringência	Sensação de amarração ou secura na língua e mucosas da boca que é percebida plenamente após 15 s da ingestão	Fraco: suco de caju <i>in natura</i> do clone CCP 1001 Forte: ác. tânico 0,5 g/L em suco <i>in natura</i> do clone de CCP 09
Aspereza na boca residual	Sensação de secura nas mucosas da boca que permanece por muito tempo após a ingestão	Fraco: suco de caju <i>in natura</i> do clone CCP 1001 Forte: ác. tânico 0,5 g/L em suco <i>in natura</i> do clone de CCP 09
Irritação na garganta residual	Sensação de ardor ou coceira na garganta que é percebida após 30 s da ingestão	Nenhum: ausência Forte: ác. tânico 0,5 g/L em suco <i>in natura</i> do clone CCP 09

Fonte: Elaborado por Embrapa Agroindústria Tropical baseado no trabalho de Garruti *et al.* (1999).

4.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Os sucos dos pedúnculos foram analisados para determinação de pH, acidez, sólidos solúveis e fenóis totais. Todas as análises foram feitas em quintuplicata.

4.3.1 pH

O pH foi obtido diretamente do suco com o auxílio de um pHmetro digital (FiveEasy™ – F20, METTLER TOLEDO). A concentração dos íons H⁺ do suco foi medida após a devida calibração do aparelho com soluções tampões pH 4,0 e pH 7,0 (AOAC, 2005).

4.3.2 Acidez titulável (AT)

Pesou-se 1 g de suco em erlenmeyer de 125 mL adicionando-se 50 mL de água destilada e 3 gotas de solução de fenoltaleína 1%. Após homogeneização, foi realizada titulação

com NaOH 0,1 M, previamente padronizado, até a visualização da coloração róseo-claro permanente, no ponto de viragem. Os resultados foram expressos em percentagem de ácido málico (AOAC, 2005).

4.3.3 Sólidos solúveis (SS)

O teor de sólidos solúveis (SS) foi obtido gotejando-se suco filtrado em algodão sobre o prisma do refratômetro (Atago PAL-1), previamente calibrado. O valor encontrado representa a % (p/p) de sacarose solúvel presente em uma solução a 20 °C, é expresso em °Brix, segundo a metodologia da AOAC (2005).

4.3.4 Relação entre SS/AT

A relação sólidos solúveis/acidez titulável (relação Brix/acidez) foi determinada calculando-se o quociente entre os valores obtidos para ambas as variáveis.

4.3.5 Fenóis Extraíveis Totais (FET)

Os fenóis totais foram determinados utilizando o reagente reagente Folin-Ciocalteu e a curva padrão de ácido gálico, de acordo com a metodologia de Larrauri, Ruperez e Saura-Calixto (1997) para o preparo do extrato e Obanda e Owuor (1997), para a leitura dos compostos fenólicos.

O extrato foi obtido a partir de 1 g de suco dos pedúnculos pesado em tubos Falcon e adicionado de 4 mL de metanol P.A. 50%. O conteúdo foi homogeneizado em vortex e deixado em repouso por 60 minutos no escuro e em temperatura ambiente (26 °C). Após esse período o tubo foi centrifugado a $25.200 \times g$ durante 15 min. O sobrenadante foi recolhido e filtrado em um balão volumétrico de 10 mL. Ao resíduo da centrifugação, adicionou-se 4 mL de acetona P.A. 70%, sendo novamente homogeneizado em vortex e deixado em repouso por 60 minutos no escuro à temperatura ambiente antes de nova centrifugação ($25.200 \times g$ / 15 min). O novo sobrenadante foi recolhido e filtrado no mesmo balão volumétrico de 10 mL, completando-se o volume com água destilada, e em seguida transferido para um frasco plástico escuro.

Para realização da leitura utilizou-se 50 µL do extrato, 200 µL de água destilada, 250 µL da solução Folin-Ciocalteu (1:3), 500 µL NaCO₃ 20% e 500 µL de água destilada em eppendorf, homogeneizados e deixado em repouso por 30 minutos. A leitura da absorbância foi então realizada com 300 µL do extrato em microplaca, em espectrofotômetro (Varian Cary 50 Bio UV-Visible Spectrophotometer) a 700 nm.

4.4 ANÁLISE DOS COMPOSTOS FENÓLICOS

4.4.1 Preparo dos extratos

Para análise dos compostos fenólicos utilizou-se um método baseado na técnica de micro-extracção com partição líquido-líquido. As amostras liofilizadas (conforme descrito no item 4.1) foram trituradas e 50 mg do pó foram pesados em um tubo de ensaio e adicionados de 4 mL de hexano P.A. O conteúdo foi homogeneizado em vortex por 1 minuto e submetido a banho de ultrassom por 20 minutos (potência fixa de 135 W) para a extração dos compostos apolares. Posteriormente, adicionou-se à mistura 4 mL de solução etanol: água (7:3), novamente homogeneizado no vortex (1 min) e ultrassom (135 W) por 20 min, para extração dos compostos polares. Após a extração, as amostras foram centrifugadas a 1.008 × g por 10 minutos, com o intuito de decantar a parte não dissolvida (Figura 17). Da fração polar (metanólica) foi retirado 1 mL, filtrado em filtro de PTFE (politetrafluoretileno) de 0,22 µm e recolhido em um vial, para posterior injeção em um sistema de cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas UPLC-QToF-MS (Xevo, Waters) (LUZ *et al.*, 2018).

Figura 17 – Extrato de compostos fenólicos



Fonte: Elaborado pelo autor

4.4.2 Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplado a espectrometria de massas UPLC-QToF-MS

As análises foram realizadas com o sistema Acquity UPLC (Waters), acoplado a um sistema de quadrupolo/tempo de voo (QToF, Waters). As fases móveis foram água com 0,1% de ácido fórmico (A) e acetonitrila com 0,1% de ácido fórmico (B), variando o gradiente de 2% a 95% B (0-15 min), fluxo de 0,4 mL·min⁻¹. Utilizou-se a coluna Waters Acquity UPLC BEH C 18 (150 x 2,1 milímetros, 1,7 µm; Waters Corporation) com a temperatura ajustada a 40 °C e volume de injeção de 5 µL.

Os espectros de massas foram obtidos no modo negativo (ESI-), em uma faixa de massas entre 110 e 1180 Da, com temperatura da fonte a 120 °C e dessolvatação a 350 °C. O fluxo do gás de dessolvatação foi de 500 L·h⁻¹, cone de extração de 0,5 V e voltagem capilar de 2,6 kV. A identificação dos compostos foi realizada com o software Masslynx 4.1 (Waters Corporation), auxiliada pela comparação com outros trabalhos da literatura.

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados da análise sensorial e análises físico-químicas foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA), teste de Tukey ($\alpha=0.05$) e teste de correlação de Pearson. Os dados sensoriais também foram submetidos à análise de componentes principais (PCA). Todas as essas análises estatísticas foram realizadas por meio do programa estatístico XLSTAT 18.01 (Addinsoft). O perfil sensorial de cada uma das amostras ainda foi mostrado em gráfico tipo radar, onde o valor médio atribuído pelos provadores a cada descriptor é marcado no eixo correspondente. Os resultados das análises físico-químicas foram também apresentados em gráficos de barras.

Os dados cromatográficos foram submetidos a uma avaliação quimiométrica por PCA e PLS. A partir dos 54 cromatogramas (triplicata biológica de nove pseudofrutos e duplicada de injeção) obtidos na análise cromatográfica, foi selecionada a região entre 2,7 a 19,0 min e convertidos em arquivos ASCII (código padrão americano para o intercâmbio de informação), inseridos no software Origin™ 9.4 para construção da matriz numérica. A matriz de 67.716 pontos de dados (54 cromatogramas × 1.254 variáveis), foi exportada para análise quimiométrica não supervisionada por análise de componentes principais (PCA) e análise de regressão (supervisionada) por mínimos quadrados parciais (PLS), usando o programa The Unscrambler X™ 10.4 (Software CAMO, Woodbridge, NJ, EUA). O algoritmo SVD

(decomposição em valores singulares) foi aplicado para decompor a matriz e o método foi realizado após a aplicação dos algoritmos de correção e normalização da linha de base sobre os cromatogramas, e centrada na média das variáveis (composição) (ALVES FILHO *et al.*, 2017). Informações relevantes foram obtidas pelos três primeiros componentes principais (PCs) com 64% de nível de confiança.

Para auxiliar na identificação da variabilidade química baseada em descritores sensoriais de acordo com o genótipo de caju, uma modelagem de regressão por PLS foi realizada utilizando as características sensoriais previamente determinadas como variáveis categóricas (coluna Y). O algoritmo NIPALS (mínimos quadrados parciais iterativos não-lineares) foi aplicado na construção de um modelo para cada característica sensorial. As variáveis latentes (LV) foram selecionadas de acordo com parâmetros estatísticos, como SEC (erro quadrático médio de calibração), SEV (erro padrão de validação) e coeficientes de determinação (R^2). Foi aplicado o método de validação cruzada completa para avaliar o desempenho dos modelos PCA e PLS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE SENSORIAL

A Tabela 4 e a Figura 18 apresentam as médias de intensidade obtidas para os descritores sensoriais gosto ácido e gosto doce, adstringência, aspereza na boca e irritação na garganta dos pedúnculos de 9 clones de cajueiro. Foi observada diferença significativa ($p<0,05$) entre os clones para todos os descritores analisados. Os clones de maiores médias de adstringência foram BRS 274, EMBRAPA 51, EMBRAPA 50 e CCP 09, que não diferem estatisticamente. O clone BRS 274 também apresentou elevados aspereza na boca, irritação na garganta e gosto ácido e, juntamente com o EMBRAPA 50, foi o menos doce. O clone EMBRAPA 51, apesar de sua elevada aspereza na boca, apresentou acidez e doçura intermediárias. O pedúnculo do clone BRS 189 apresentou um perfil sensorial semelhante ao CCP 76 que possui elevado gosto doce, baixo gosto ácido, adstringência e suas subqualidades. O CCP 1001 também assemelhou-se ao CCP 76, porém apresentou maior irritação na garganta. Observa-se na Figura 18 que os clones mais adstringentes são menos adocicados, contudo apenas o clone Embrapa 51 não seguiu esse padrão.

Tabela 4 – Intensidade sensorial dos descritores do sabor, adstringência e suas subqualidades dos pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE

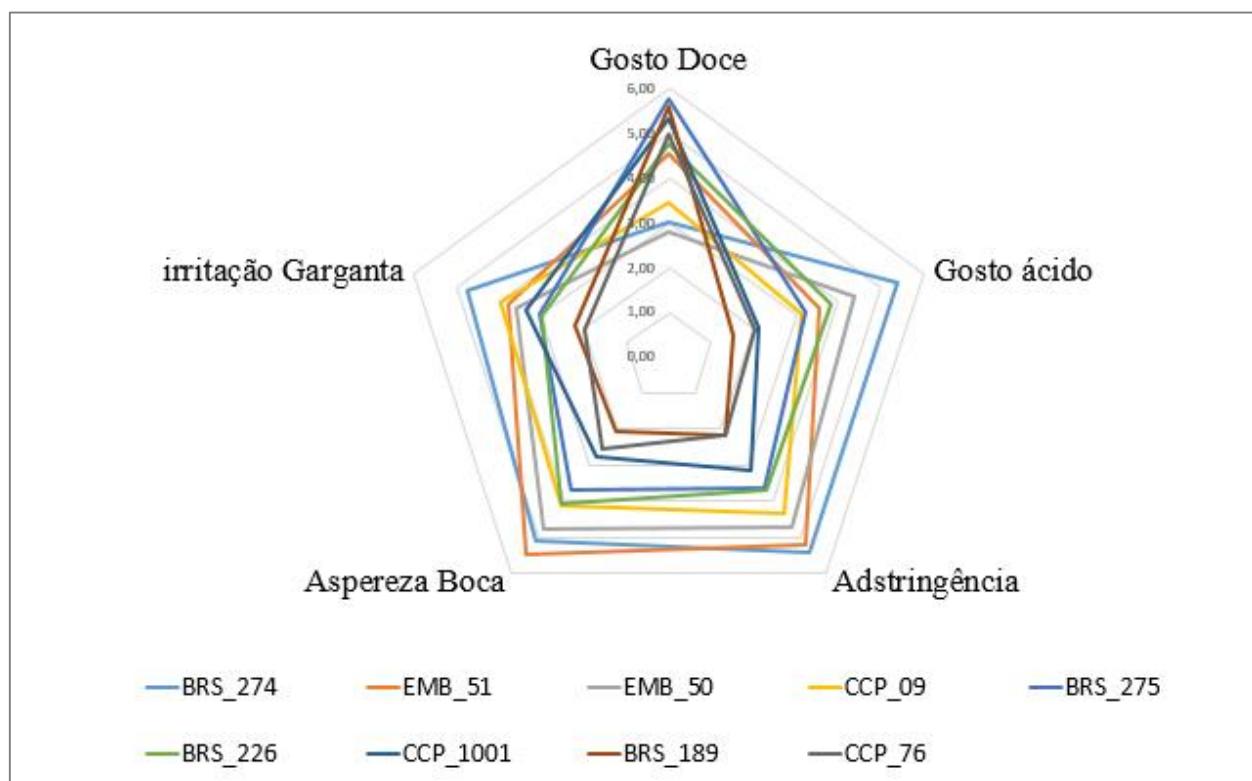
Clones	Descritores Sensoriais ^{1,2}				
	Gosto doce	Gosto ácido	Adstringência	Aspereza na Boca	Irritação na Garganta
CCP 09	3,45 bcd	3,15 bcd	4,36 ab	4,14 ab	3,95 a
CCP 76	5,01 ab	2,01 de	2,19 c	2,54 bc	1,98 c
CCP 1001	5,34 a	2,14 cde	3,15 bc	2,77 bc	3,37 ab
BRS 189	5,61 a	1,53 e	2,17 c	2,05 c	2,20 bc
BRS 226	4,77 abc	3,82 bc	3,70 bc	4,09 ab	3,00 ab
BRS 274	3,00 d	5,40 a	5,40 a	5,09 a	4,73 a
BRS 275	5,79 a	3,25 bcd	3,64 bc	3,70 abc	3,06 ab
EMBRAPA 50	2,81 d	4,38 ab	4,70 ab	4,75 a	3,60 ab
EMBRAPA 51	4,54 bc	3,55 bcd	5,20 a	5,46 a	3,80 ab

¹ Valores médios

² Letras diferentes, na coluna, diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18 – Perfil sensorial dos pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE



Fonte: Elaborado pelo Autor.

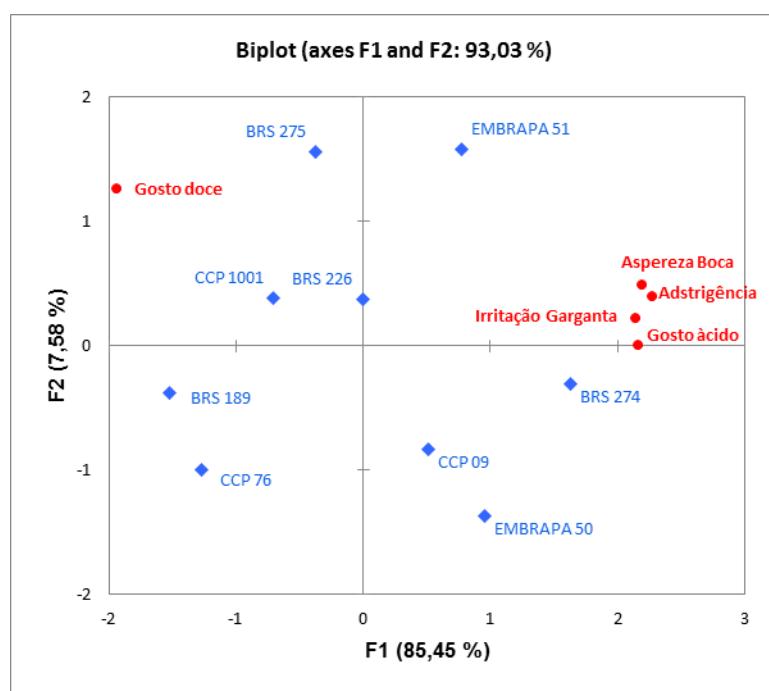
Resultados semelhantes foram obtidos por Garruti *et al.* (1999) ao estudar o perfil sensorial do suco de caju de quatro clones de cajueiro anão-precoce: CCP 76, CCP 06, CCP 09 e CCP 1001. O clone CCP 76 apresentou os pedúnculos de sensorialmente mais agradável aos julgadores, recebendo menores valores para aspereza na língua e irritação na garganta. Por outro lado, o suco do clone CCP 09 apresentou as piores características sensoriais, como elevado gosto ácido, adstringência e seus efeitos na língua e garganta. Nesse mesmo estudo, o suco do CCP 06, apesar de ter um teor de tanino não estatisticamente diferente do CCP 76, causou uma alta irritação na garganta, provavelmente devido ao baixo teor de açúcar. O CCP 1001 ficou em segundo lugar na impressão geral, mostrando ser menos doce que o CCP 76, mas não diferindo dele na maioria dos descritores avaliados. Porém nesse estudo o clone CCP 1001 mostrou-se mais doce que o CCP 76, mas presentou médias maiores para todos os outros descritores. Mudança que pode estar atrelada às mudanças sazonais de safras distintas.

Segundo Vidal Neto *et al.* (2013), os clones de cajueiro-anão-precoce Embrapa 51, BRS 189, BRS 226 e o híbrido anão x comum BRS 275 são ideais para o plantio comercial em região litorânea do Nordeste, possuem alta produtividade e boa qualidade do pedúnculo e da amêndoia. Os clones CCP 76 e o BRS 189 são os mais recomendados para exploração de caju *in natura* (de mesa), pois são mais atrativos sensorialmente, proporcionando melhor sabor para os consumidores. Clone 09 é ideal para o plantio irrigado ou sequeiro e para o mercado da amêndoia e caju de mesa. Clone BRS 274, de cajueiro comum, é sugerido para produção de castanha e pedúnculo para a produção de suco e para o cultivo sequeiro, como o clone Embrapa 50. Para regiões semiáridas e do cerrado, onde há incidência de doenças é ideal o plantio do clone BRS 226 (Planalto), pois é resistente à resinose, podridão-preta-da-haste (PPH), doenças causadas por fungo (*Lasiodiplodia theobromae*).

Os clones CCP 76, CCP 09 e CCP 1001 foram lançados nos anos 80 e Embrapa 50, Embrapa 51, BRS 189 e BRS 226, foram lançados em 1990, todos de cajueiro-anão-precoce; BRS 274, primeiro clone de cajueiro-comum; e BRS 275, primeiro clone de híbrido anão x comum. O desenvolvimento dos clones proporcionou aos produtores alternativas para o plantio da cultura do caju em outros ecossistemas e incremento no peso da amêndoia. Comparando os clones mais antigos, nota-se que os novos possuem amêndoas maiores, com ganhos superiores a 22%, valores mais expressivos são obtidos pelos clones BRS 274 (comum) e BRS 275 (híbrido), lançados em 2007. Todos os novos clones, excedem o peso mínimo da amêndoia (2,54), com características interessantes para cotação no mercado internacional, com exceção do BRS 189 (primeiro material desenvolvido para exploração do pedúnculo, como principal produto) (CAVALCATI; VIDAL NJETO; BARROS, 2013).

A PCA (Figura 19) confirmou o resultado da ANOVA. Nesse gráfico, os atributos são representados por vetores que indicam a direção de sua maior intensidade, e as amostras são localizadas próximas aos atributos que as caracterizam. Observa-se que as amostras foram separadas quanto à intensidade de adstringência (lado direito de PC1) e de doçura (lado esquerdo de PC2). Assim, nos quadrantes positivos do primeiro componente principal (PC1) permaneceram as amostras que apresentaram percepção mais elevada para os atributos adstringência, aspereza na boca, irritação na garganta e gosto ácido e menor percepção de doçura, sendo o inverso verdadeiro. Observa-se, então, que adstringência foi sentida com maior intensidade no clone BRS 274 e menor no BRS 189. O eixo das ordenadas (PC2) também sofreu influência do gosto doce, confirmando que o clone mais doce é o BRS 275 e o menos é o Embrapa 50. O clone Embrapa 51 ficou localizado nos eixos positivos de PC1 e PC2, indicando que, apesar da sua elevada adstringência e subqualidades, é bastante adocicado, diferenciando-se dos demais.

Figura 19 – Análise de componentes principais dos descritores avaliados nos pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os vetores adstringência, aspereza na boca, irritação na garganta e ácido ficaram muito próximos entre si, sugerindo alta correlação positiva. O vetor referente ao atributo gosto doce aponta para lado contrário, indicando correlação negativa com os demais atributos. Essas

correlações foram testadas e confirmadas (Tabela 5), obtendo-se coeficientes de correlação de Pearson significativos. Assim, observa-se que a doçura presente nos pseudofrutos de cajueiro pode mascarar a intensidade da adstringência e das sensações de aspereza na boca e irritação na garganta a ela associadas, enquanto o gosto ácido pode contribuir para intensificar essas sensações.

Segundo Bajec e Pickering (2008), ácidos orgânicos não fenólicos podem provocar sensações adstringentes em adição a um gosto azedo. Lawless; Horne; Giasi (1996) concluíram que a adstringência não é devida à ligação de hidrogênio entre o ácido e as proteínas orais, mas à própria acidez. Sowalsky e Noble (1998) relataram que a adstringência dos ácidos depende do pH em vez da concentração. A redução do pH afeta significativamente a acidez e a adstringência dos ácidos, enquanto que o aumento da concentração de H⁺ resulta apenas no aumento da acidez, mas não na adstringência. Uma vez que o aumento de intensidade de adstringência é percebida em resposta ao compostos fenólico ou pela diminuições do pH que podem resultar diretamente da diminuição da eficácia da lubrificação e aumento correspondente da fricção oral ou da adstringência. Portanto, a adstringência dos ácidos, podem ser devido a interações com o tecido epitelial vivo ou uma desnaturação dependente do pH das proteínas salivares lubrificantes.

De acordo com Ares *et al.* (2009), os açúcares podem ser um eficiente agente de mascaramento da adstringência e do amargor conferidos pelos compostos fenólicos. A adição de sacarose ao vinho tinto supriu a intensidade máxima da adstringência (VALENTOVA *et al.*, 2002), mas a adição do adoçante artificial aspartame não afetou as propriedades adstringentes dos taninos de semente de uva (SMITH *et al.*, 1996), indicando que não é apenas uma questão de sensação de doçura. Em um modelo reconstruído de vinho tinto (HUFNAGEL; HOFMANN, 2008), a omissão de aldoses e cetoses resultou em perdas de doçura e ligeiro aumento nas propriedades adstringentes, bem como no gosto amargo e gosto ácido. Simultaneamente, a omissão dos principais compostos fenólicos adstringentes do vinho resultou num aumento da doçura.

5.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

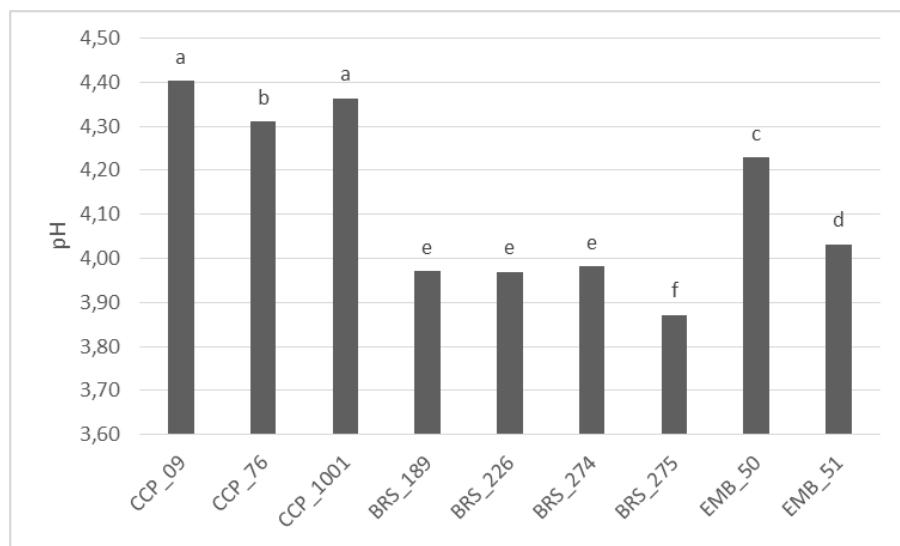
As médias obtidas para os parâmetros físico-químicos (pH, acidez titulável (TA), sólidos solúveis (SS), relação SS / TA e fenólicos totais extraíveis (FET) e o resultado do teste de Tukey são apresentados nas Figuras 20 a 24. Foram detectadas diferenças significativas entre os clones ($p < 0,05$) para todos os parâmetros, entretanto, sabe-se que a composição química

pode variar com a época de colheita, solo, clima, estado de estresse da planta, armazenamento pós-colheita, dentre outros fatores. Essas determinações foram realizadas para verificar se existe correlação entre atributos químicos e sensoriais, e não para uma caracterização físico-química definitiva do pedúnculo de caju dos diversos genótipos estudados.

5.2.1 pH

Os valores de pH (Figura 20) variaram entre o mínimo de 3,88 (BRS275) e o máximo de 4,41 (CCP09). As médias encontradas apresentam valores acima de 3,8 (Figura 20), como exigido na legislação para suco integral de caju (BRASIL, 2016). Os materiais CCP e BRS já foram estudados anteriormente, apresentando valores de pH entre 4,0 a 4,7 em diferentes estádios de desenvolvimento (MOURA *et al.*, 2011). No fruto, o aumento do pH está diretamente relacionado com a redução do valor da acidez e com o maior estado de maturação, pois ocorre a oxidação no metabolismo respiratório durante a senescência (NOGUEIRA *et al.*, 2002; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

Figura 20 – Resultado do teste de pH dos pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE



¹ Letras diferentes, na coluna, diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

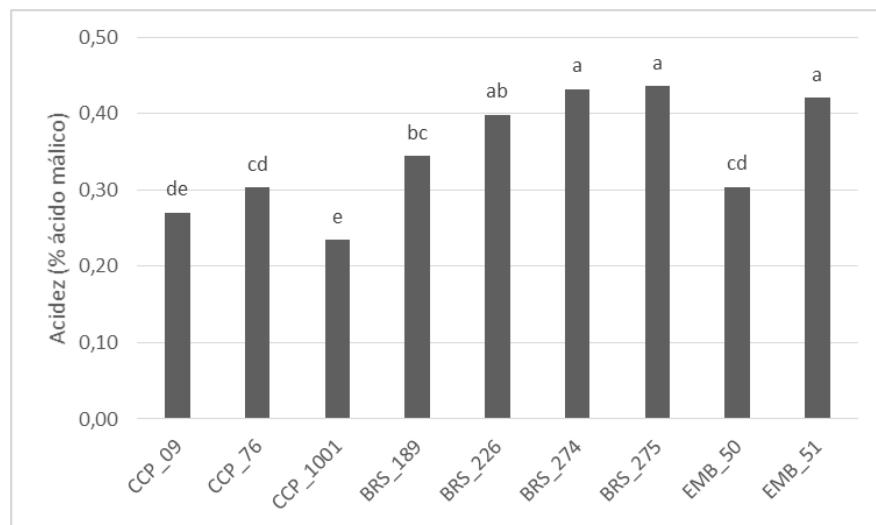
Valores de pH entre 4,15 e 4,34 foram obtidos em um estudo de caracterização de pedúnculos dos clones CCP 06, CCP 09, CCP 76 e CCP 1001 (MAIA *et al.*, 2004), enquanto valores médios de 4,4 foram encontrados em pedúnculos de clones de cajueiro anão submetidos

a diferentes sistemas de condução e espaçamento (DAMASCENO JÚNIOR; BEZERRA, 2002). A maioria das frutas é suscetível à esporulação de microrganismos, mas grupos de alimentos ácidos ($4,0 > \text{pH} < 4,5$) ou muito ácidos ($\text{pH} < 4,0$) restringem o crescimento de patógenos (BASTOS, 2007).

5.2.2 Acidez titulável (AT)

As médias para acidez total titulável (Figura 21) variaram entre o mínimo de 0,23 (CCP 1001) e máximo de 0,44 % de ácido málico (BRS 275).

Figura 21 – Resultado do teste de acidez titulável dos pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE



¹ Letras diferentes, na coluna, diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

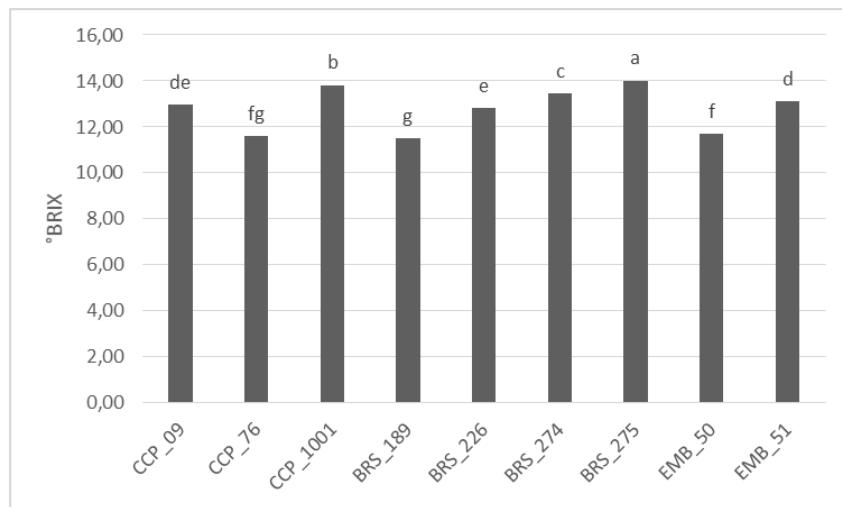
Ao avaliar vários estados de maturação, Moura *et al.* (2011) verificaram valores baixos de acidez (0,20% a 0,29%), como encontrado nos clones CCP09, CCP 1001 e Embrapa 50, enquanto valores um pouco maiores que o máximo deste trabalho (0,47 a 0,49) foram encontrados por Maia *et al.* (2004).

5.2.3 Sólidos solúveis (SS)

Os teores de sólidos solúveis (Figura 22) variaram de 11,4 °Brix (BRS 198) a 14,0 °Brix (BRS 275), semelhantes aos valores encontrados por Damasceno Júnior e Bezerra (2002) e Crisóstomo *et al.* (2002) para clones de cajueiro não estudados em tratamentos de fitotecnia

e melhoramento genético (11,5 a 13,8 °Brix). Já valores de 11,71, 12,08 e 11,25, para os clones CCP 09, CCP76 e CCP 1001 respectivamente foram obtidos por Garruti *et al.* (1999).

Figura 22 – Resultado do teste sólidos solúveis dos pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE

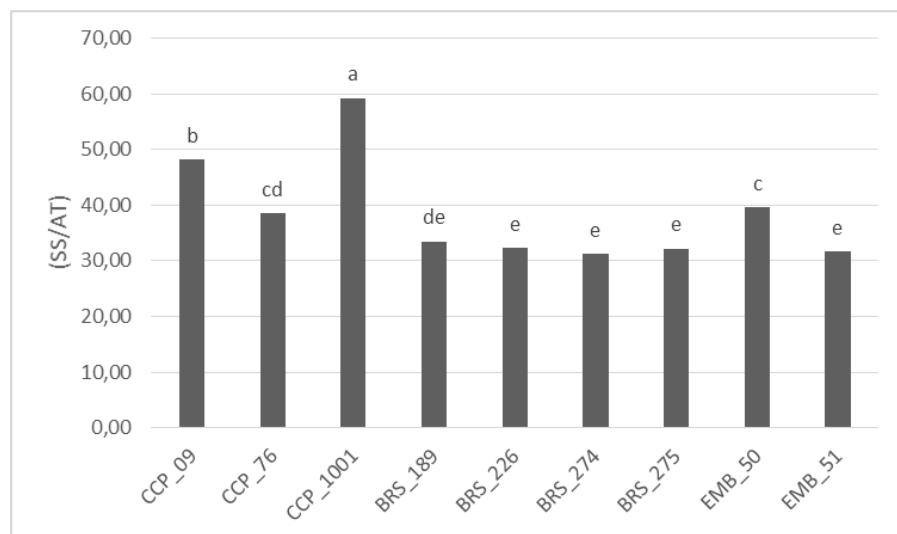


¹ Letras diferentes, na coluna, diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

5.2.4 Relação entre SS/AT

A relação entre os sólidos solúveis e acidez titulável (Figura 23) variou entre 31,2 (BRS 274) e 59,2 (CCP 1001).

Figura 23 – Resultado da razão SS/Acidez dos pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE



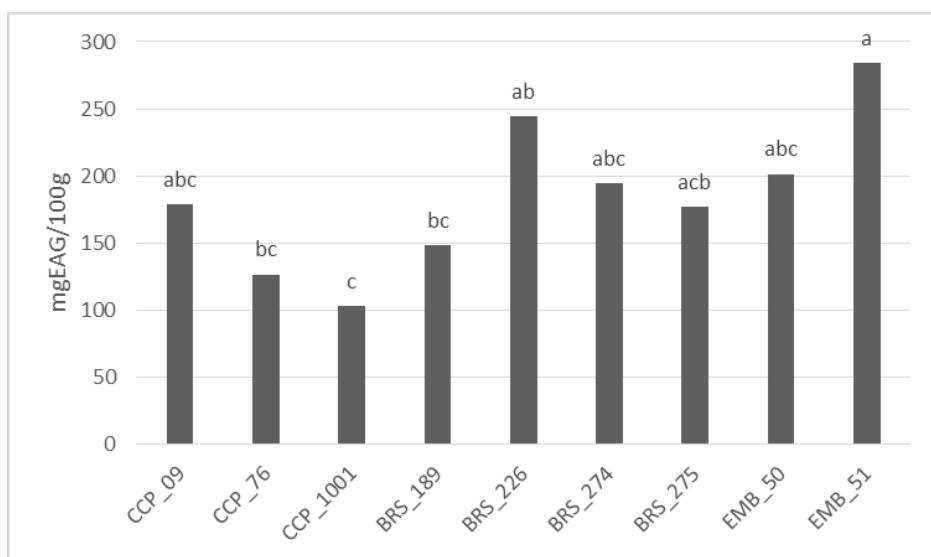
¹ Letras diferentes, na coluna, diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Em trabalhos anteriores (MAIA *et al.*, 2004; MOURA *et al.*, 2013), os pedúnculos apresentaram menor acidez (0,20% a 0,29%) e resultados similares para sólidos solúveis, o que levou a valores mais altos de relação Brix/acidez (até 74) para alguns dos mesmos genótipos aqui estudados. A relação Brix/acidez é um parâmetro relevante de qualidade, pois está diretamente relacionado com sabor, sendo utilizado para avaliar o grau de doçura. À medida que o estádio de maturação do fruto evolui, o valor da relação SS/AT aumenta, podendo determinar um ponto ótimo de colheita (MUSSER *et al.*, 2004; CHITARRA; CHITARRA, 2005). Maiores médias de SS/AT representam que a quantidade de sólidos na forma de açúcar é superior em relação à quantidade de ácidos orgânicos.

5.2.5 Fenólicos Extraíveis Totais (FET)

Os pedúnculos dos clones avaliados demostram médias para o teor de fenólicos extraíveis totais (Figura 24) de 102,91 mgEAG/100g (CCP 1001) a 284,21 mgEAG/100g (Embrapa 51). O que está de acordo com Lopes *et al.*, (2012a) mostrando que em diferentes estádios de maturação dos pedúnculos, diferentes clones de cajueiro apresentaram médias variando de 375,79 mgEAG/100g (CCP 09 no primeiro estádio de maturação) a 54,85 mgEAG/100g (BRS 189, no último estádio estudado).

Figura 24 – Resultado do teste de fenóis totais dos pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE



¹ Letras diferentes, na coluna, diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Assim, o conteúdo total dos compostos fenólicos diminui gradualmente com a maturação. Ocorre uma grande variação desse conteúdo, devido a diferenças relacionadas ao solo, clima, estação de crescimento, armazenamento pós-colheita e extração, como também em da resposta de defesa da planta.

5.3 CORRELAÇÃO ENTRE DADOS SENSORIAIS E FÍSICO-QUÍMICOS

Na comparação dos resultados sensoriais (Tabela 4, Figuras 18 e 19) com os parâmetros físico-químicos, pode-se observar que os clones sensorialmente mais adstringentes como BRS 274, Embrapa 51, Embrapa 50 e CCP 09 também apresentaram maior teor de fenólicos totais. No entanto, o clone BRS 226 e BRS 275, que não difere estatisticamente dos clones CCP 09, BRS 274, Embrapa 50, apresentou menor adstringência. Estes clones também apresentam a maior média de sabor adocicado, o que pode evidenciar a influência da doçura para mascarar a percepção da adstringência.

Interações entre descritores sensoriais como doçura, acidez e adstringência podem ser responsáveis pela falta de correlações significativas entre os conjuntos de dados físico-químicos e sensoriais (Tabela 5). No presente estudo, apenas o descritor sensorial aspereza na boca apresentou correlação significativa com algum parâmetro físico-químico, no caso o conteúdo de fenólicos totais ($\alpha = 0,05$).

Tabela 5 – Correlação entre parâmetros físico-químicos e sensoriais dos pedúnculos de clones de cajueiro

Variáveis	pH	ATT	SS	FET	SS/ATT	Doce	Ácido	Adstringência	Aspereza na Boca	Irritação na Garganta
pH	1	-0,905	-0,178	-0,513	0,837	-0,284	-0,277	-0,133	-0,195	0,009
Acidez (ATT)		1	0,319	0,657	-0,879	0,085	0,488	0,381	0,468	0,207
Sólidos solúveis (SS)			1	0,086	0,165	0,094	0,331	0,434	0,350	0,575
Fenois totais (FET)				1	-0,637	-0,275	0,549	0,644	0,767	0,368
SS/ATT					1	0,002	-0,375	-0,203	-0,333	0,046
Gosto doce						1	-0,754	-0,733	-0,686	-0,716
Gosto ácido							1	0,880	0,876	0,803
Adstringência								1	0,971	0,924
Aspereza na Boca									1	0,814
Irritação na Garganta										1

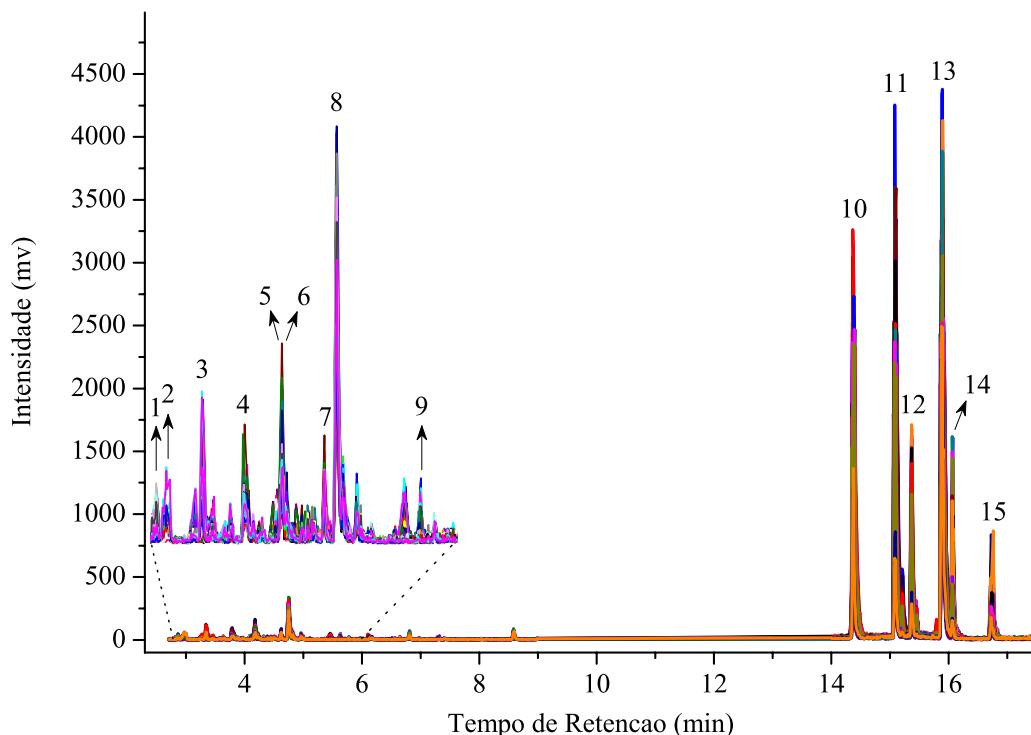
Valores em negrito são significativos ($\alpha=0,05$)

De fato, a adstringência mostrou ser mais afetada pela presença de alguns fenólicos do que pela concentração total de compostos fenólicos. A partir dos resultados da análise sensorial (Tabela 4) verifica-se que a maioria dos juízes não perceberam sensorialmente as variações físico-químicas (pH, acidez, sólidos solúveis) entre as amostras. Por não apresentarem correlação com a análise sensorial, as análises físico-químicas não foram relevantes para serem incluídas na análise quimiométrica.

5.4 ANÁLISE DE COMPOSTOS FENÓLICOS

A Figura 25 ilustra os cromatogramas dos compostos fenólicos dos pseudofrutos de cada genótipo de cajueiro, adquiridos usando o modo de ionização negativa ($[M-H]^-$). De acordo com relatos anteriores, alguns dos principais compostos foram identificados, os quais estão resumidos na Tabela 6, com os respectivos tempos de retenção (TR em min), valores m / z e perfil de fragmentação. Foram identificados quinze compostos, dois dos quais foram caracterizados como éster e treze pertencentes à classe de compostos fenólicos (cinco flavonoides, um derivado de ácido gálico e sete ácidos fenólicos).

Figura 25 – Cromatogramas de diferentes pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE, no modo de ionização negativa de acordo com a Tabela 6



Fonte: Elaborado pelo Autor

Cunha *et al.* (2017), ao avaliar o perfil de compostos fenólicos durante a maturação dos pedúnculos dos clones CCP 76 e BRS 189, obtiveram resultados muito semelhantes aos observados nesse estudo. Dentre os compostos identificados, possuem maior relevância para este trabalho cinamoil glicosídeo, precursor dos voláteis de sabor; digaloil glicosídeo, pois eles contribuem para o sabor adstringente amargo; ácidos anacárdico que tem a capacidade de atuar na proteção como antibiótico.

Tabela 6 – Identificação dos picos de compostos orgânicos ($[M-H]^-$ íon observado e calculado), perfil de fragmentação (MS/MS) e erro relativo (ppm) presentes em pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE

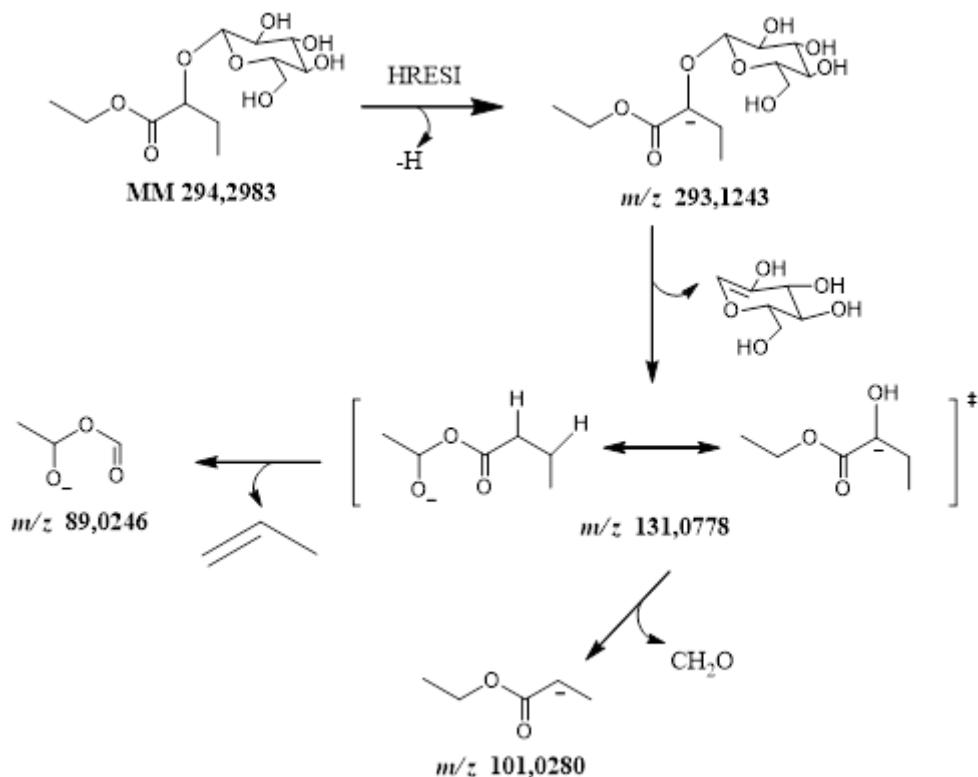
Nº do Pico	Tempo de Retenção (min)	Ionização negativa Observada $[M-H]^-$	Ionização negativa Calculada $[M-H]^-$	Prod. íon (MS/MS)	Fórmula Empírica	Erro (ppm)	Compostos	Referências
1	2.86	483.0775	483.0775	313; 271; 169	$C_{20}H_{20}O_{14}$	0.0	Digaloil glicosídeo	CUNHA <i>et al.</i> , 2017
2	2.95	443.1903	443.1917	381; 189; 161; 143; 119	$C_{21}H_{32}O_{10}$	-3.2	Ácido dihidrofaseico hexosídeo	CUNHA <i>et al.</i> , 2017
3	3.34	293.1230	293.1236	131	$C_{12}H_{22}O_8$	-2.0	Ácido hidroxibutanóico etil ester hexosídeo isômero	RODRÍGUEZ-PÉREZ <i>et al.</i> , 2013; BAO <i>et al.</i> , 2018
4	3.77	479.0846	479.0826	317; 316; 287; 271; 179; 151	$C_{21}H_{20}O_{13}$	4.2	Miricetina- <i>O</i> -hexosídeo	CUNHA <i>et al.</i> , 2017
5	4.17	463.0871	463.0877	317; 316; 287; 271; 151	$C_{21}H_{20}O_{12}$	-1.3	Miricetina- <i>O</i> -raminosídeo	BRITO <i>et al.</i> , 2007; CUNHA <i>et al.</i> , 2017; MICHODJEHOUN-MESTRES <i>et al.</i> , 2009a
6	4.20	463.0874	463.0877	301; 300; 271	$C_{21}H_{20}O_{12}$	-0.6	Quercetina- <i>O</i> -hexosídeo	BRITO <i>et al.</i> , 2007; CUNHA <i>et al.</i> , 2017; MICHODJEHOUN-MESTRES <i>et al.</i> , 2009a
7	4.65	447.0940	447.0927	301; 300; 271; 255; 151	$C_{21}H_{20}O_{11}$	2.9	Quercetina- <i>O</i> -raminosídeo	CUNHA <i>et al.</i> , 2017
8	4.82	309.0977	309.0974	355; 207; 147	$C_{15}H_{18}O_7$	1.0	Cinamoil glicosídeo	CUNHA <i>et al.</i> , 2017
9	5.62	477.1031	477.1033	315; 314	$C_{22}H_{22}O_{12}$	-0.4	Isoramnetina- <i>O</i> -hexosídeo	ABU-REIDAH <i>et al.</i> , 2014; FARAG <i>et al.</i> , 2015
10	14.48	341.2119	341.2117	297; 295	$C_{22}H_{30}O_3$	0.6	(15:3) -Ácido Anacárdico	CUNHA <i>et al.</i> , 2017; JERZ <i>et al.</i> , 2012
11	15.20	343.2281	343.2273	299	$C_{22}H_{32}O_3$	2.3	(15:2) -Ácido Anacárdico	CUNHA <i>et al.</i> , 2017; JERZ <i>et al.</i> , 2012
12	15.44	369.2438	369.2430	325; 119	$C_{24}H_{34}O_3$	2.2	(17:3) -Ácido Anacárdico	JERZ <i>et al.</i> , 2012; SIHERI <i>et al.</i> , 2016
13	15.96	345.2423	345.2430	301	$C_{22}H_{34}O_3$	-2.0	(15:1) -Ácido Anacárdico	CUNHA <i>et al.</i> , 2017; JERZ <i>et al.</i> , 2012
14	16.17	371.2578	371.2586	327	$C_{24}H_{36}O_3$	-2.2	(17:2) -Ácido Anacárdico	ERŞAN <i>et al.</i> , 2017; JERZ <i>et al.</i> , 2012
15	16.82	373.2751	373.2743	329	$C_{24}H_{38}O_3$	2.1	(17:1) -Ácido Anacárdico	ERŞAN <i>et al.</i> , 2017, JERZ <i>et al.</i> , 2012

Fonte: Elaborado pelo Autor

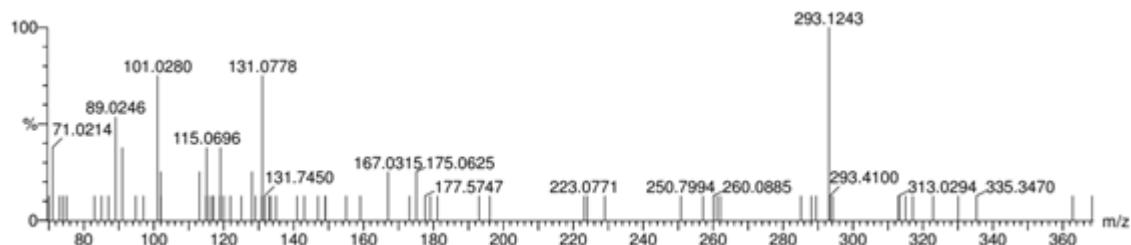
Devido ao composto ácido hidroxibutanóico etil ester hexosídeo nunca ter sido detectado na família *Anacardiaceae* foi realizado um estudo de fragmentação, que constatou a presença do mesmo nas amostras dos clones de pedúnculo de cajueiro (Figura 26). Nos frutos, esse composto atua como precursores dos compostos voláteis (ALVES FILHO *et al.*, 2017).

Figura 26 – Estudo de fragmentação do composto ácido hidroxibutanóico etil ester hexosídeo: a) análise dos fragmentos do composto. b) espectro de massas

a)



b)



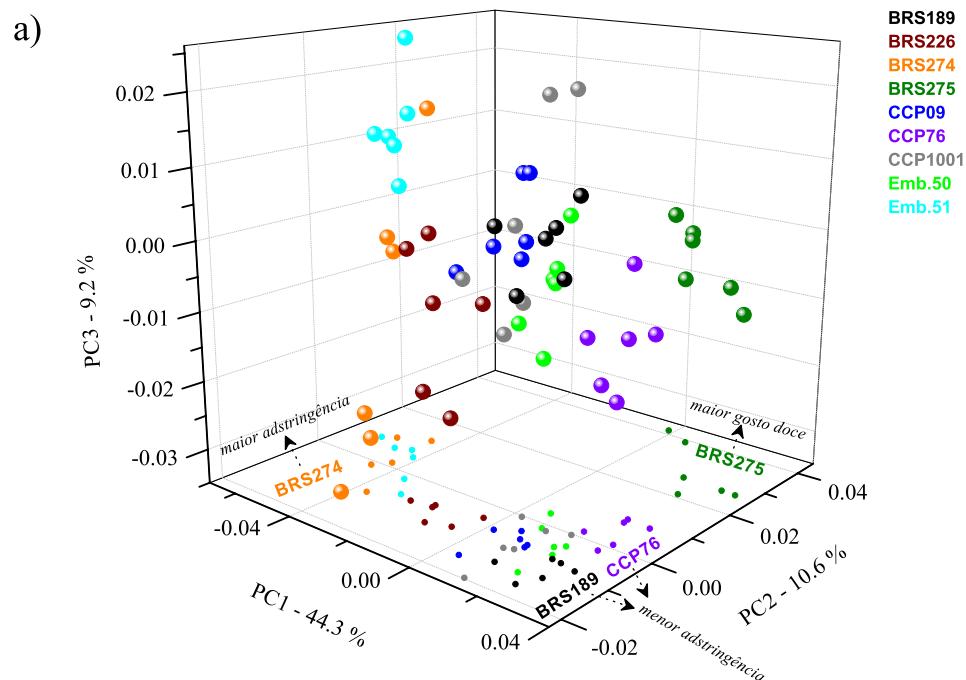
Fonte: Elaborado pelo Autor

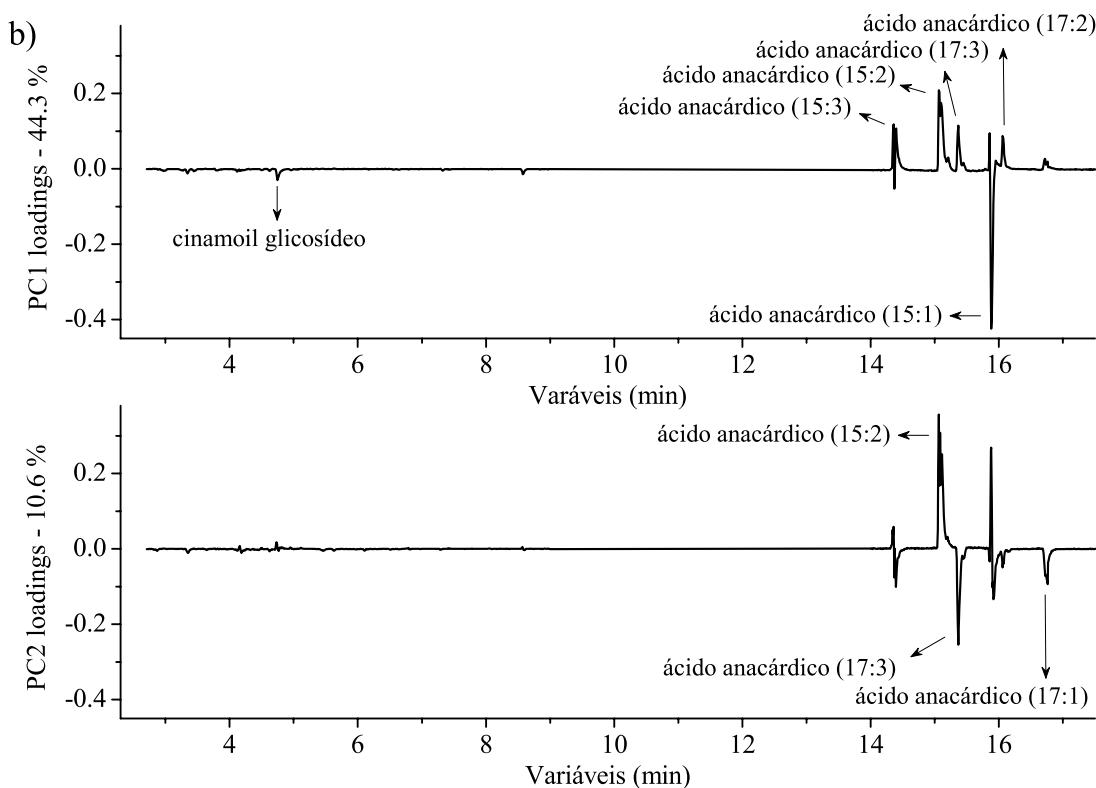
5.5 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA

5.5.1 Análise exploratória dos pedúnculos de diferentes genótipos

A abordagem multivariada não supervisionada denominada de análise de componentes principais (PCA) foi utilizada devido à similaridade inerente entre a composição dos pedúnculos de cajueiro e o número elevado de compostos detectados explorando assim, a variabilidade entre os genótipos. Três PCA foram desenvolvidos a fim de obter uma visão completa da variabilidade de acordo com os genótipos: um usando os dados cromatográficos totais de 2,7 a 17,0 min; outro para análise detalhada da região dos compostos fenólicos (2,7 a 5,7 min); e o terceiro para análise detalhada da região dos ácidos anacárdicos (14,0 a 17,0 min). A Figura 27a apresenta a plotagem dos dados no espaço 3D, de três componentes principais ($PC_1 \times PC_2 \times PC_3$) e a Figura 27b representa as variáveis relevantes (PC_1 e PC_2) plotadas na forma de linhas. As variáveis do PC_3 foram importantes apenas para destacar resultados relevantes.

Figura 27 – Resultados do PCA dos diferentes pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE: a) sistema de coordenadas dos escores $PC_1 \times PC_2 \times PC_3$; b) Compostos relevantes (PC_1 e PC_2) projetados em linhas





Fonte: Elaborado pelo Autor

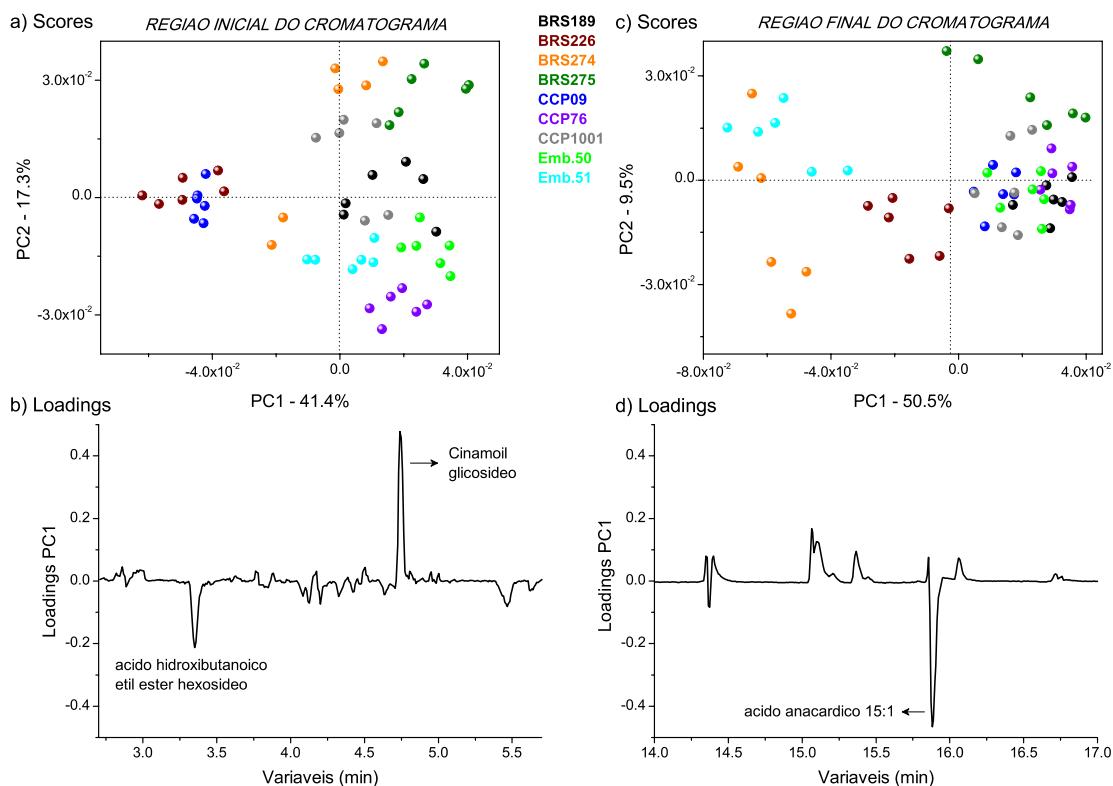
O gráfico dos escores do PCA (Figura 27a) mostra que os pedúnculos do clone BRS 274 e Embrapa 51 estão localizados no escore negativo do eixo PC1, por outro lado, no eixo positivos apresentam-se os clones BRS 189 e CCP76. A avaliação dos gráficos de linha (Figura 27b) revelou que diferentes variáveis (compostos) foram responsáveis pelas distinção das amostras. As variáveis negativas de PC1 apresentaram maior quantidade de ácido anacárdico (15: 1) seguido de cinamoil glicosídeo na maioria dos cajueiros adstringentes, o que pode mostrar a correlação positiva entre estes compostos e a adstringência.

Nos escores mais positivos do eixo PC2 encontra-se localizado o pedúnculo do clone BRS 275, que apresentou maior quantidade de todos os demais ácidos anacárdicos, principalmente o 15:2, que podem apresentar influência do sabor oposto entre os ácidos anacárdicos 15: 1 e 15: 2. Devido ao genótipo BRS 275 ser classificado com o sabor mais doce, segundo os resultados da análise sensorial (Tabela 4).

Para detalhar a variabilidade dos compostos orgânicos de acordo com o genótipo do caju, foram realizadas duas PCA, cada uma utilizando uma região específica do cromatograma para avaliação da composição fenólica (2,7-5,7 min) e da região dos ácidos

anacárdicos (14,0 a 17,0 min). Os resultados de PCA a partir de compostos fenólicos são ilustrados nas Figuras 28a e 28b, e os da região de ácidos anacárdicos nas Figuras 28c e 28d.

Figura 28 – Sistema de coordenadas dos escores PC1 × PC2 e em linha de PC1: para investigação detalhada das regiões dos compostos fenólicos (a e b) e ácidos anacárdicos (c e d) dos clones de pedúnculos de cajueiro



Fonte: Elaborado pelo Autor

De acordo com o gráfico de escores da composição fenólica (Figura 28a), a principal característica foi o agrupamento entre os genótipos CCP 09 e BRS226 em escores negativos de PC1 pela influência do ácido hidroxibutanóico etil éster hexosídeo (em 3,34 min). Por outro lado, os pedúnculos de caju plotados em escores positivos de PC1 apresentaram maior intensidade do composto de cinamoil glicosídeo (4,82 min), principalmente o clone BRS 275. Em paralelo, a avaliação da região do ácido anacárdico confirmou em correlação negativa, a maior quantidade de ácido anacárdico 15:1 nos genótipos com maior adstringência e aspereza na boca (BRS 274 e Embrapa 51), segundo os atributos sensoriais.

Trabalhos com ácidos anacárdicos na área de alimentos são escassos. Seus efeitos no sabor como, doçura ou adstringência dos alimentos não são relatados, relacionando-os apenas às suas propriedades antioxidantes, conservação de alimentos e na prevenção de doenças

crônico-degenerativas (ABREU *et al.*, 2014). Já estudos relacionando o composto cinamoil glicosídeo com sabor nos alimentos não foram citados na literatura, obtivemos apenas trabalhos de identificação ou que o associem como inibidor do crescimento das plantas (MORITA *et al.*, 2005).

5.5.2 Regressão multivariada

A relação entre a análise de PCA e os atributos sensoriais (Tabela 4) através da PLS foi importante para entender a variabilidade das amostras. As características sensoriais descritas na Tabela 4 (gosto doce, gosto ácido, adstringência, aspereza na boca e irritação na garganta) foram usadas como variáveis categóricas (coluna Y) para desenvolver três análises de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS): dados cromatográficos totais (2,7 a 17,0 min); análise detalhada da região dos primeiros compostos fenólicos (2,7 a 5,7 min); e análise detalhada da região dos ácidos anacárdicos (14,0 a 17,0 min) (Tabela 7).

A Tabela 7 descreve cinco modelos de calibração, um para cada atributo analisado na sensorial, criados para cada região do cromatograma para melhorar a associação entre a variabilidade química de diferentes genótipos de caju e os atributos sensoriais, portanto, corroborando assim, com a presença de compostos marcadores de adstringência. Em geral, considerando a combinação entre os parâmetros estatísticos utilizados para avaliar a qualidade dos modelos de calibração como variância explicada, baixos erros de calibração (RMSEC) e validação (RMSEV), proximidade entre eles, e maiores valores do coeficiente de determinação (R^2). O modelo de aspereza na boca apresentou-se melhor ajustado que os demais utilizando os dados cromatográficos completos (2,7 a 17,0 min) e apenas a região dos fenólicos (14,0 a 17,0 min) (FREITAS *et al.*, 2018).

Além disso, todos estes modelos, exceto o construído para o sabor doce, corroboraram a forte relação entre o ácido anacárdico 15:1 com sabor desagradável do caju, principalmente de aspereza na boca. Já o modelo da adstringência se destacou na região dos primeiros compostos fenólicos (2,7 a 5,7 min) apresentando R^2 de 0,89, RMSEV 0,39 e RMSEC/RMSEV de 0,78. Essa relação entre SEC-SEV acima de 0,75 é indicativa de um modelo bem ajustado (ALVES FILHO; SILVA; FERREIRA, 2017; FREITAS *et al.*, 2018).

Tabela 7 – Parâmetros estatísticos obtidos pela modelagem de regressão multivariada por PLS: dados cromatográficos totais (2,7 a 17,0 min), região dos compostos fenólicos (2,7 a 5,7 min) e região de ácidos anacárdicos (14,0 a 17,0 min), para cada atributo sensorial dos pedúnculos de clones de cajueiro, safra 2017, Pacajus – CE

Modelo para o cromatograma completo (2,7 a 17,0 min)						
Descriptor sensorial	3LV ^a (%)	R ² cal ^b	RMSEC ^c	R ² val ^d	RMSEV ^e	RMSEC / RMSEV ^f
Gosto Doce	67,5	0,67	0,60	0,43	0,82	0,73
Gosto Ácido	84,2	0,84	0,47	0,72	0,64	0,73
Adstringência	86,1	0,86	0,43	0,76	0,58	0,74
Aspereza na boca	88,1	0,88	0,39	0,80	0,52	0,75
Irritação na garganta	78,3	0,78	0,39	0,63	0,53	0,74
Modelo detalhado para região dos primeiros compostos fenólicos (2,7 a 5,7 min)						
Descriptor sensorial	3LV ^a (%)	R ² cal ^b	RMSEC ^c	R ² val ^d	RMSEV ^e	RMSEC / RMSEV ^f
Gosto Doce	87,7	0,88	0,37	0,80	0,48	0,77
Gosto Ácido	84,9	0,85	0,46	0,76	0,59	0,78
Adstringência	88,8	0,89	0,39	0,82	0,50	0,78
Aspereza na boca	92,1	0,92	0,32	0,86	0,43	0,74
Irritação na garganta	87,3	0,87	0,30	0,80	0,39	0,77
Modelo detalhado para a região dos ácidos anacárdicos (14,0 a 17,0 min)						
Descriptor sensorial	3LV ^a (%)	R ² cal ^b	RMSEC ^c	R ² val ^d	RMSEV ^e	RMSEC / RMSEV ^f
Gosto Doce	65,3	0,65	0,62	0,41	0,83	0,75
Gosto Ácido	75,9	0,84	0,47	0,72	0,64	0,73
Adstringência	86,1	0,86	0,43	0,76	0,58	0,74
Aspereza na boca	88,3	0,88	0,39	0,80	0,52	0,75
Irritação na garganta	77,6	0,78	0,40	0,62	0,53	0,75

^a Percentual de variância total na matriz X referente a 3 LV. ^b Coeficiente de determinação entre o valor real e o valor previsto durante a calibração. ^c raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração. ^d Coeficiente de determinação entre o valor real e o valor previsto durante a validação. ^e Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação. ^f Critério de similaridade.

O modelo de regressão para a região dos primeiros compostos fenólicos destacou a maior intensidade de ácido hidroxibutanóico etil éster hexosídeo (3,34 min) nos clones CCP 09 e BRS 226. Para a mesma região o composto cinamoil glicosídeo (4,82 min) obteve um comportamento oposto, apresentando maior intensidade no clone BRS 275. Um estudo anterior mostrou que alguns ésteres glicosídicos, como o ácido hidroxibutanóico etil éster hexosídeo, são importantes para o metabolismo e são considerados precursores dos compostos voláteis presentes nos frutos (ALVES FILHO *et al.*, 2017).

Os pedúnculos do BRS 189 avaliados por Agostini-Costa *et al.* (2004), apresentaram o maior teor de ácido anacárdico total entre todos os genótipos avaliados, mas apresentaram boa aceitação sensorial, não diferindo da amostra controle (clone CCP 76). Também foi relatado que sólidos solúveis totais (SST) e acidez dos pedúnculos do BRS 189 não diferiram em relação ao controle. Inversamente, os pedúnculos do clone CCP 1001 apresentaram os menores teores de ácido total anacárdico, que diferiram significativamente do clone controle CCP 76. Esses pedúnculos apresentam baixo teor de açúcar e apresentam menor semelhança global com o controle. Segundo os autores, o teor de açúcar justificaria as variações de aceitação.

De fato, a docura nos frutos está relacionada ao teor de sólidos solúveis totais, especialmente açúcares e acidez titulável, parâmetros que são utilizados como medida indireta da docura (CHITARRA; CHITARRA, 2005). No entanto, os atributos sensoriais, no estudo de Agostini-Costa *et al.* (2004), como sabores doces e ácidos e adstringência, não foram avaliados diretamente. Outra questão é que os autores trabalharam apenas com o teor total de ácido anacárdico, não possibilitando a associação de compostos específicos com as características sensoriais do pedúnculo de diferentes clones. Assim, o maior teor de ácidos anacárdicos encontrado no BRS 189, por exemplo, pode ser devido a compostos não relacionados à adstringência de pedúnculo de cajueiro. Visto que o pedúnculo do clone BRS 189 não diferenciou do controle, que é sensorialmente pouco adstringente,

Em comparação com o presente estudo os clones CCP 76 e BRS 189 também não diferenciaram-se estatisticamente em relação as análises físico químicas de sólidos solúveis e acidez. Já o clone CCP 1001 apresentou maior teor de sólidos solúveis e menor acidez. Contudo, não foi realizado um paralelo com o teor total de ácidos anacárdicos presentes nesses clones.

CONCLUSÃO

Pedúnculos de diferentes clones de cajueiro apresentam composição físico-química, perfil de compostos fenólicos e características sensoriais de sabor (gosto doce, gosto ácido e adstringência) excepcionalmente diferenciados.

A grande variabilidade química entre os clones de cajueiro ocorre devido à diversidade de genótipos oriundos do melhoramento genético, no qual estão relacionados com sua composição e também com as características físico químicas e sensoriais.

Os clones CCP 76 e o BRS 189 possuem características sensoriais mais atrativas para consumo *in natura* (de mesa), devido seu sabor agradável e os clones BRS 274, CCP 09 e Embrapa 50 para o aproveitamento industrial, como na produção de suco, pois são sensorialmente mais adstringentes.

Apesar da doçura e da acidez do pseudofruto apresentarem influência na percepção da adstringência, a análise quimiométrica demonstrou uma forte correlação do ácido anacárdico (15:1) e cinamoil glicosídeo, positiva e negativa respectivamente, com a sensação de adstringência e suas subqualidades (aspereza na boca e irritação na garganta), associando-os como prováveis marcadores químicos da adstringência em pedúnculos de cajueiros.

REFERÊNCIAS

- ABE, L. T.; MOTA, R. V.; LAJOLO, F. M.; GENOVESE, M. I. Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas *Vitis labrusca* L. e *Vitis vinifera* L. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 394-400, 2007.
- ABREU, V. K. G.; PEREIRA, A. L. F.; FREITAS, E. R.; TREVISAN, M. T. S.; COSTA, J. M. C. Effect of anacardic acid on oxidative and color stability of spray dried egg yolk. **LWT Food Science and Technology**, v. 55, p. 466-471, 2014.
- ABU-REIDAH, I. M.; ALI-SHTAYEH, M. S.; JAMOUS, R. M.; ARRÁEZ-ROMÁN, D.; SEGURA-CARRETERO, A. HPLC–DAD–ESI-MS/MS screening of bioactive components from *Rhus coriaria* L. (Sumac) fruits. **Food Chemistry**, v. 166, p. 179–191, 2014.
- ADOU, M.; KOUASSI, D. A.; TETCHI, F. A.; AMANI, N. G. Phenolic profile of Cashew (*Anacardium occidentale* L.) of Yamoussoukro and Korhogo, Côte d'Ivoire. **Journal of Applied Biosciences**, v. 49, p. 3331–3338, 2012.
- AGOSTINI-COSTA, T. S.; JALES, K. A.; GARRUTI, D. S.; PADILHA, V. A.; LIMA, J. B.; AGUIAR, M. J.; PAIVA, J. R. Teores de ácido anacárdico em pedúnculos de cajueiro *Anacardium microcarpum* e em oito clones de *Anacardium occidentale* var. nanum disponíveis no Nordeste do Brasil. **Ciência Rural**, v. 34, p. 1075-1080, 2004.
- AGOSTINI-COSTA, T. S.; LIMA, A.; LIMA, M. V. Determinação de tanino em pedúnculo de caju: método da vanilina versus método do butanol ácido. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 763-765, 2003.
- AGOSTINI-COSTA, T. S.; SANTOS, J. R.; GARRUTI, D. S.; FEITOSA, T. Caracterização, por cromatografia em camada delgada, dos compostos fenólicos presentes em pedúnculos de Caju (*Anacardium occidentale* L.). **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 18, n. 1, p. 129-137, 2000.
- AKAGI, T.; SUZUKI, Y; IKEGAMI, A.; KAMITAKAHARA, H.; TAKANO, T.; NAKATSUBO, F.; YONEMORI, K. Condensed Tannin Composition Analysis in Persimmon (*Diospyros kaki* Thunb.) Fruit by Acid Catalysis in the Presence of Excess Phloroglucinol. **Journal of the Japanese Society for Horticultural Science**, v. 79, n. 3, p. 275–281, 2010.
- ALVES FILHO, E. G.; RODRIGUES, T. H. S.; FERNANDES, F. A. N.; PEREIRA, A. L. F.; NARAIN, N.; BRITO, E. S.; RODRIGUES, S. Chemometric evaluation of the volatile profile of probiotic melon and probiotic cashew juice. **Food Research International**, v. 99, p. 461-468, 2017.
- ALVES FILHO, E. G.; SILVA, L. M. A.; FERREIRA, A. G. Screening organic compounds in urban wastewater using a hyphenated system and NMR pattern recognition. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 6, p. 173-186, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard definitions of terms relating to sensory evaluation of materials and products. In: _____. **Annual book of ASTM standards**. Philadelphia: ASTM, 2004.
- AMERINE, M.A.; PANGBORN, R.M.; ROESSLER, E.B. Principles of Sensory Evaluation of Food. New York: Academic Press, 1965. 602 p.

ARAÚJO, J. P. P. **Caju:** o produtor pergunta, a Embrapa responde. 2. ed. Brasília: Embrapa, 2015. 250 p.

ARES, G.; BARREIRO, C.; DELIZA, R.; GÁMBARO, A. Alternatives to reduce the bitterness, astringency and characteristic flavour of antioxidant extracts. **Food Research International**, v. 42, n. 7, p. 871-878, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 13299:** Análise sensorial - Metodologia - Orientação geral para o estabelecimento de um perfil sensorial. 2017. 50 p.

_____. **NBR ISO 8586:** Análise sensorial - Guia geral para a seleção, treinamento e monitoramento de avaliadores selecionados e de especialistas ou experts. 2016. 33 p.

_____. **NBR 12806:** Análise sensorial de alimentos e bebidas. Rio de Janeiro: ABNT, 1993. 8 p.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis.** 18. ed. Gaithersburg: AOAC international, 2005. Cap 1, p. 2-4.

ASSUNÇÃO, R. B.; MERCADANTE, A. Z. Carotenoids and ascorbic acid composition from commercial products of cashew apple (*Anacardium occidentale* L.). **Journal of Food Composition and Analysis**, v.16, p. 647-657, 2003.

AZEVEDO, D. C. S.; RODRIGUES, A. Obtainment of high-fructose solutions from cashew (*Anacardium occidentale*) apple juice by simulated moving-bed chromatography. **Separation Science and Technology**, v. 35, p. 2561-2581, 2000.

AZEVÊDO, T. K. B.; PAES, J. B.; CALEGARI, L.; NASCIMENTO, J. W. B. Qualidade dos taninos de Jurema-preta (*Mimosa tenuiflora*) para a produção de adesivo tanino formaldeído. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 2, p. 507-514, 2015.

AZOUBEL, P. M.; CIPRIANI, D. C.; EL-AOUAR, A. A.; ANTONIO, G. C.; MURR, F. E. X. Effect of concentration on the physical properties of cashew juice. **Journal of Food Engineering**, v. 66, p. 413-417, 2005.

BAJEC, M. R.; PICKERING, G. J. Astringency: mechanisms and perception. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 48, p. 858-875, 2008.

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry**, v. 99, n. 1, p. 191-203, 2006.

BAO, T.; LI, Y.; XIE, J.; SUN, C.; LI, X.; PU, Y.; CHEN, W. Systematic evaluation of bioactive components and antioxidant capacity of some new and common bayberry cultivars using an in vitro gastrointestinal digestion method. **Food Research International**, v. 103, p. 326-334, 2018.

BARROS, L. M.; CAVALCANTI, J. J. V.; PAIVA, J. R.; CRISÓSTOMO, J. R.; CORREA, M. P. F.; LIMA, A. C. Seleção de clones de cajueiro anão para o plantio comercial no Estado de Ceará. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 11, p. 2197-2204, 2000.

BASTOS, M. S. R. **Frutas minimamente processadas:** aspectos de qualidade e segurança. Fortaleza: Embrapa Agroindustria Tropical, 2007. 59 p.

BATTESTIN, V.; MATSUDA, L. K.; MACEDO, G. A. Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v.15, n.1, p.63-72, 2004.

BENDER, A; COSTA, V. B.; RODRIGUES, C. M.; MALGARIM, M. B. Características sensoriais de sucos de uva elaborados com diferentes variedades e espécies. **Revista da Jornada de Pós-Graduação e Pesquisa**, v. 1, p. 1-11, 2016.

BENEVIDES, C. M. J.; SOUZA, M. V.; SOUZA, R. D. B.; LOPES, M. V. Fatores antinutricionais em alimentos: revisão. **Segurança Alimentar e Nutricional**, v. 18, n. 2, p. 67-79, 2011.

BENNICK, A. Interaction of plant polyphenols with salivary proteins. **Critical Reviews in Oral Biology & Medicine**, v. 13, n. 2, p. 184–196, 2002.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Portaria nº 86, de 23 de agosto de 2016. Regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para suco de caju. **Diário oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 01 set. 2016. Seção 1, p. 8.

BRITO, E. S.; ARAÚJO, M. C. P.; LIN, L.; HARNLY, J. Determination of the flavonoid components of cashew apple (*Anacardium occidentale*) by LC-DAD-ESI/MS. **Food Chemistry**, v. 105, n. 3, p. 1112-1118, 2007.

CAMPOS, M. G. **Flavonoides**. In: Farmacognosia e Fitoquímica. 3. ed. Lisboa: Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 2010. v.13, p. 238-287.

CASTRO, H. G; FERREIRA, F. A; SILVA, D. J. H. **Contribuição ao estudo das plantas medicinais: Metabólitos Secundários**. 2. ed. Visconde do Rio Branco: [s.n.], 2004, 113 p.

CAVALCANTI, J. J. V.; VIDAL NETO, F. C. BARROS, L. M. Avanços, desafios e novas estratégias do melhoramento genético do cajueiro do Brasil. In: VIDAL NETO, F. C.; CAVALVANTI, J. J. V. **Melhoramento Genético de plantas do Nordeste**. Brasília: Embrapa, 2013. v.1, p. 151-174.

CHARLTON, A. J.; BAXTER, N. J.; KHAN, M. L.; MOIR, A. J. G.; HASLAM, E.; DAVIES, A. P.; WILLIAMSON, M. P. Polyphenol/peptide binding and precipitation. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 50, p. 1593-1601, 2002.

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

CORDÃO, M. A.; PEREIRA FILHO, J. M.; BAKKE, O. A.; BAKKE, I. A. Taninos e seus efeitos na alimentação animal: Revisão bibliográfica. **PUBVET**, v. 4, n. 32, p. 1-31, 2010.

COUTINHO, M. A. S.; MUZITANO, M. F.; COSTA, S. S. Flavonoides: Potenciais Agentes Terapêuticos para o Processo Inflamatório. **Revista Virtual Química**. v. 1, n. 3, p. 241-256, 2009.

CRISÓSTOMO, J. R.; CAVALCANTI, J. J. V.; BARROS, L. M.; ALVES, R. E.; FREITAS, J. G.; OLIVEIRA, J. N. Melhoramento do cajueiro-anão-precoce: avaliação da qualidade do pedúnculo e a heterose dos seus híbridos. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 24, n. 2, p. 477-480, 2002.

CUNHA, A. G.; BRITO, E. S. ; MOURA, C. F. H.; RIBEIRO, P. R. V.; MIRANDA, M. R. A. UPLC-qTOF-MS/MS-based phenolic profile and their biosynthetic enzyme activity used to discriminate between cashew apple (*Anacardium occidentale* L.) maturation stages. **Journal of Chromatography B**, v. 1051, p. 24-32, 2017.

DAMASCENO JÚNIOR, J. A.; BEZERRA, F. C. Qualidade de pedúnculo de cajueiro-anão precoce cultivado sob irrigação e submetido a diferentes sistemas de condução e espaçamento. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 24, n. 1, p. 258-262, 2002.

DAMASCENO, L. F.; FERNANDES, F. A. N.; MAGALHAES, M. M. A.; BRITO, E. S. Evaluation and optimization of non enzymatic browning of “cajuina” during thermal treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.25, p.313-320, 2008.

DAMÁSIO, M.H.; COSTELL, E. Analisis sensorial Descriptivo: Generación de Descriptores y selección de catadores. **Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, v. 31, n. 2, p. 165-178, 1991.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. 900 p.

DAS, I.; ARORA, A. Post-harvest processing technology for cashew apple - A review. **Journal of Food Engineering**, v. 194, p. 87-98, 2017.

EDAGI, F. K.; KLUGE, R. A. Remoção de adstringência de caqui: um enfoque bioquímico, fisiológico e tecnológico. **Ciência Rural**, v.39, n.2, p.585-594, 2009.

ERŞAN, S.; ÜSTÜNDAĞ, Ö. G.; CARLE, R.; SCHWEIGGERT, R. M. Determination of pistachio (*Pistacia vera*L.) hull (exo- and mesocarp) phenolics by HPLC-DAD-ESI/MSⁿ and UHPLC-DAD-ELSD after ultrasoundassisted extraction. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.62, p. 103–114, 2017.

FARAG, M. A.; SAKNA, S. T.; EL-FIKY, N. M.; SHABANA, M. M.; WESSJOHANN, L. A. Phytochemical, antioxidant and antidiabetic evaluation of eight *Bauhinia* L. species from Egypt using UHPLC-PDA-qTOF-MS and chemometrics. **Phytochemistry**, v.119, p. 41–50, 2015.

FERRO, M. M.; MOURA, D. C.; GERON, L. J. V. Compostos secundários em co-produtos agroindustriais. **Revista de Ciências Agroambientais**, v.12, n.1, p.87-100, 2014.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS.

FAOSTAT Online data base, 2017. Disponível em:

<<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>>. Acesso em: 23 fev. 2019.

FRANK, O.; OTTINGER, H.; HOFMANN, T. Characterization of an intense bitter-tasting 1H,4H-quinolizinium-7-olate by application of the taste dilution analysis, a novel bioassay for the screening and identification of taste-active compounds in foods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.49, p.231-238, 2001.

FREITAS, J. V. B.; ALVES FILHO, E. G.; SILVA, L. M. A.; ZOCOLO, G. J.; BRITO, E. S.; GRAMOSA, N. V. Chemometric analysis of NMR and GC datasets for chemotype characterization of essential oils from different species of *Ocimum*. **Talanta**, v. 180, p. 329-336, 2018.

FUMAGALI, E.; GONÇALVES, R. A. C.; MACHADO, M. F. P. S.; VIDOTI, G. J.; OLIVEIRA, A. J. B. Produção de metabólitos secundários em cultura de células e tecidos de plantas: O exemplo dos gêneros *Tabernaemontana* e *Aspidosperma*. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.18, n. 4, p. 627-641, 2008.

FURLAN, A. L.; CASTETS, A.; NALLET, F.; PIANET, I.; GRELARD, A.; DUFOURC, E. J.; GÉAN, J. Red wine tannins fluidify and precipitate lipid liposomes and bicolles. A role for lipids in wine tasting? **Langmuir**, v. 30, p. 5518-5526, 2014.

GARRUTI, D. S.; FACUNDO, H. V. V.; LIMA, J. R.; AQUINO, A. C. Sensory evaluation in fruit product development. In: RODRIGUES, S.; FERNANDES, F. A. N. (eds) **Advances in fruit processing technologies**. Boca Raton: CRC, 2012. p. 415-439.

GARRUTI, D. S.; ROSSETTI, A. G.; LIMA, R. C. Análise Descritiva Quantitativa de suco de pseudofrutos de cajueiro anão precoce (*Anacardium occidentale* L.). In: ALMEIDA, T. C. A.; HOUGH, G.; DAMÁSIO, M. H.; SILVA. M. A. A. P. (Org.). **Avanços em Análise Sensorial**. São Paulo: Livraria Varela, 1999. 227-242 p.

GLABASNIA, A.; HOFMANN, T. Identification and sensory evaluation of dehydro- and deoxyellagittannins formed upon toasting of oak wood (*Quercus alba* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55, p.4109–4118, 2007.

GLABASNIA, A.; HOFMANN, T. Sensory-Directed Identification of Taste-Active Ellagittannins in American (*Quercus alba* L.) and European Oak Wood (*Quercus robur* L.) and Quantitative Analysis in Bourbon Whiskey and Oak-Matured Red Wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 3380–3390, 2006.

GU, H.F.; LI, C.M.; XU, Y. J.; HU, W. F.; CHEN, M. H.; WAN, Q. H. Structural features and antioxidant activity of tannin from persimmon pulp. **Food Research International**, v. 41, n. 2, p. 208-217, 2008.

GU, L.; KELM, M. A.; HAMMERSTONE, J. F.; BEECHER, G.; HOLDEN, J.; HAYTOWITZ, D.; PRIOR, R. L. Screening of foods containing proanthocyanidins and their structural characterization using LC-MS/MS and thiolytic degradation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 7513-7521, 2003.

GUANZIROLI, C. E.; SOUZA, H. M.; VALENTE JÚNIOR, A.; BASCO, C. A. Entraves ao desenvolvimento da cajucultura no nordeste: margens de comercialização ou aumentos de produtividade e de escala? **Revista Extensão Rural**, v. 16, n. 18, p. 96-122, 2009.

HARBORNE, J. B.; WILLIAMS, C. A. Advances in flavonoid research since 1992. **Phytochemistry**, v. 55, p. 481–504, 2000.

HELENO, S. A.; MARTINS, A.; QUEIROZ, M. J. R.P.; FERREIRA, I. C. F. R. Bioactivity of phenolic acids: Metabolites versus parent compounds: A review. **Food Chemistry**, v. 173, p. 501-513, 2015.

HUBER, L. S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Flavonóis e flavonas: fontes brasileiras e fatores que influenciam a composição em alimentos. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 19, n. 1, p. 97-108, 2008.

HUFNAGEL, J. C.; HOFMANN, T. Quantitative Reconstruction of the Nonvolatile Sensometabolome of a Red Wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 9190–9199, 2008.

IKEGAMI, A.; EGUCHI, S.; KITAJIMA, A.; INOUE, K.; YONEMORI, K. Identification of genes involved in proanthocyanidin biosynthesis of persimmon (*Diospyros kaki*) fruit. **Plant Science**, v. 172, p. 1037–1047, 2007.

INSTITUTE OF FOOD TECHNOLOGISTIS. **Top 10 Food Trends for 2018**. Disponível em: <<https://www.linkedin.com/pulse/ift-top-10-food-trends-2018-mote-chan>>. Acesso em: 24 mar. 2018.

_____. **Innova's top 10 food, beverage trends for 2016**. Disponível em: <<http://www.ift.org/food-technology/daily-news/2015/november/17/innovas-top-10-food-beverage-trends-for-2016.aspx>>. Acesso em: 01 jun. 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Agrícola Municipal (PAM)**. Online data base, 2016. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1613#resultado>>. Acesso em: 15 abr. 2018.

JAYALEKSHMY, V. G.; JOHN, P. S. ‘Sago’- a natural product for cashew apple juice clarification. **Journal of Tropical Agriculture**, v. 42, n. 1-2, p. 67-68, 2004.

JERZ, G.; MURILLO-VELÁSQUEZ, J. A.; SKRJABIN, I.; GÖK, R.; WINTERHALTER, P. Anacardic Acid Profiling in Cashew Nuts by Direct Coupling of Preparative High-Speed Countercurrent Chromatography and Mass Spectrometry (prepHSCCC-ESI-/APCI-MS/MS). In: TOTH, S. *et al. Recent Advances in the Analysis of Food and Flavors*. ACS Symposium Series; Washington: American Chemical Society. 2012. v. 1098, Chapter 11, p. 145-165.

JOSEPH, A. D. O. Comparative studies of wine produced by spontaneous and controlled fermentation of preserved cashew (*Anacardium occidentale*) juice. **Research Journal of Biological Sciences**, v. 5, p. 460–464, 2010.

KUMAR, R.; SHARMA, V. Chemometrics in forensic science. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**. v. 105, p. 191-201, 2018.

LANÇAS, F. M. A Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: finalmente “compatíveis”? **Scientia Chromatographica**, v. 1, n. 2, p.35-61, 2009.

LARRAURI, J. A.; RUPÉREZ, P.; SAURA-CALIXTO,F. Effect of drying temperature on the stability of polyphenols and antioxidant activity of red grape pomace peels. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**. v. 45, p. 1390-1393, 1997.

LAWLESS, H. T.; HORNE, J.; GIASI, P. Astringency of organic acids is related to pH. **Chemical Senses**, v.21, n.4, p.397-340, 1996.

LAWLESS, T. L.; HEYMANN, H. **Sensory evaluation of food**: Principles and practices. 2. ed. New York: Springer, 1999. 827 p.

LEE, S. J.; UMANO, K.; SHIBAMOTO, T.; LEE, K. G. Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme leaves (*Thymus vulgaris* L.) and their antioxidant properties. **Food Chemistry**, v.91, n.1, p.131-137, 2005.

LESSCHAEVE, I.; NOBLE, A. C. Polyphenols: factors influencing their sensory properties and their effects on food and beverage preferences. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 81, p. 330-335, 2005.

LIMA, A. C. S.; SOARES, D. J.; SILVA, L. M. R.; FIGUEIREDO, R. W.; SOUSA, P. H. M.; MENEZES, E. A. *In vitro* bioaccessibility of copper, iron, zinc and antioxidant compounds of whole cashew apple juice and cashew apple fibre (*Anacardium occidentale* L.) following simulated gastro-intestinal digestion. **Food Chemistry**, v. 161, p. 142-147, 2014.

LOPES, M. A.; FALEIRO, F. G.; FERREIRA, M. E.; LOPES, D. B.; VIVIAN, R.; BOITEUX, L. S. Contribuição da Embrapa na produção de novas cultivares de plantas e seu impacto na agricultura. **Crop Breeding and Applied Biotechnology**, v.12, p. 31-46, 2012a.

LOPES, M. M. A.; MIRANDA, M. R. A.; MOURA, C. F. H.; ENÉAS FILHO, J. Bioactive compounds and total antioxidant capacity of cashew apples (*Anacardium occidentale* L.) during the ripening of early dwarf cashew clones. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 36, n. 3, p. 325-332, 2012b.

LUZ, D. A.; RODRIGUES, A. K. O.; SILVA, F. R. C.; TORRES, A. E. B.; CAVALCANTE JÚNIOR, C. L.; BRITO, E. S.; AZEVEDO, D. C. S. Adsorptive separation of fructose and glucose from na agroindustrial waste of cashew industry. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 2455–2465, 2008.

LUZ, L. R.; PORTO, D. D.; CASTRO, C. B.; SILVA, M. F. S.; ALVES FILHO, E. G.; CANUTO, K. M.; BRITO, E. S.; BECKER, H.; PESSOA, C. Ó.; ZOCOLO, G. J. Metabolomic profile of *Schinopsis brasiliensis* via UPLC-QTOF-MS for identification of biomarkers and evaluation of its cytotoxic potential. **Journal of Chromatography B**, v. 1099, p. 97-109, 2018.

MA, W.; GUO, A.; ZHANG, Y.; WANG, H.; LIU, Y.; LI, H. A review on astringency and bitterness perception of tannins in wine. **Trends in Food Science & Technology**, v. 40, p. 6-19, 2014.

MAIA, G. A.; SOUSA FILHO, M. S. M.; FIGUEIREDO, R. W.; BRASIL, I. M. Caracterização química de pedúnculos de diferentes clones de cajueiro anão precoce (*Anacardium occidentale*, L.). **Revista Ciência Agronômica**, v. 35, p. 272 – 278, 2004.

MALDANER, L.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia líquida de ultra eficiência. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 214-222, 2009.

MATSUBARA, S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Teores de catequinas e teaflavinas em chás comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 2, p. 401-407, 2006.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory evaluation techniques**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. 448 p.

MELIS, M.; YOUSAF, N. Y.; MATTES, M. Z.; CABRAS, T.; MESSANA, I.; CRNJAR, R.; BARBAROSSA, I. T.; TEPPER, B. J. Sensory perception of and salivary protein response to astringency as a function of the 6-n-propylthioural (PROP) bitter-taste phenotype. **Physiology & Behavior**, v. 173, p. 163-173, 2017.

MICHODJEHOUN-MESTRES, L.; SOUQUET J. M.; FULCRAND, H.; BOUCHUT, C.; REYNES, M.; BRILLOUET, J. M. Monomeric phenols of cashew apple (*Anacardium occidentale* L.). **Food Chemistry**, v. 112, n.4, p. 851-857, 2009a.

MICHODJEHOUN-MESTRES, L.; SOUQUET, J. M.; FULCRAND, H.; MEUDEC, E.; REYNES, M.; BRILLOUET, J. M. Characterisation of highly polymerised prodelphinidins

from skin and flesh of four cashew apple (*Anacardium occidentale* L.) genotypes. **Food Chemistry**, v. 114, p. 989–995, 2009b.

MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P.; ARAÚJO, E. L. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química. Nova**, v. 28, n. 5, p. 892-896, 2005.

MORAES, I. V. M.; FILGUEIRAS, H. A. C.; SILVA NETO, R. M.; PAIVA, F. F. A.; GARRUTI, D. S.; CASEMIRO, A. R. S. **Agronegócio caju: práticas e inovações**. Brasília: Embrapa, 2013. p. 291-348.

MORAIS, L. A. S. Influência dos fatores abióticos na composição química dos óleos essenciais. **Horticultura Brasileira**, v. 27, n. 2, 2009.

MORITA, S.; HIRADADE, S.; FUJII, Y.; HARADA, J. cis-Cinnamoyl glucoside as a major plant growth inhibitor contained in spiraea prunifolia. **Plant Growth Regulation**, v. 46, n. 2, p. 125-131, 2005.

MOSKOWITZ, H. R. **Product testing and sensory evaluation of foods**. Westport: Food and Nutrition Press, 1983. 605 p.

MOURA, C. F. H.; ALVES, R. E.; SILVA, E. O.; LOPES, M. M. A. **Fisiologia e tecnologia pós-colheita do pedúnculo do cajueiro**. 2. ed. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2013. 31 p.

MOURA, C. F. H.; LOPES, M. M. A.; ARAGÃO, F. A. S.; ALVES, R. E.; SILVA, E. O.; SILVEIRA, M. R. S.; FILHO, J. E. **Qualidade Pós-colheita de Pedúnculos de Clones de Cajueiro-anão Precoce em Sete Estadios de Desenvolvimento**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2011. 15 p. (EMBRAPA - Boletim de pesquisa e desenvolvimento, 49).

MUIANGA, C. A.; MUNIZ, J. A.; NASCIMENTO, M. S.; FERNANDES, T. J.; SAVIAN, T. V. Descrição da curva de crescimento de frutos do cajueiro por modelos não lineares. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.38, n. 1, p. 22-32, 2016.

MUSSER, R. S.; LEMOS, M. A.; LIMA, V. L. A. G.; MÉLO, E. A.; LEDERMAN, I. E.; SANTOS, V. F. Características físico-químicas de acerola do banco ativo de germoplasma em Pernambuco. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n.4, p. 556-561, 2004.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, v.1054, n.1-2, p. 95-111, 2004.

NOBLE, A. C. Astringency and Bitterness of Flavonoid Phenols. **ACS Symposium Series**, v. 825, n. 15, p. 192–201, 2002.

NOGUEIRA, R. J. M. C.; MORAES, J. A. P. V.; BURITY, H. A.; SILVA JUNIOR, J. F. Efeito do estádio de maturação dos frutos nas características físico-químicas de acerola. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** Brasília, v. 37, n. 4, p. 463-470, 2002.

NUNES, E. N.; SOUSA, A. S. B.; LUCENA, C. M.; SILVA, S. M.; LUCENA, R. F. P.; ALVES, C. A. B.; Alves, R. E. Pitaia (*Hylocereus* sp.): Uma revisão para o Brasil. **Gaia Scientia**, v. 8, n. 1, p. 90-98, 2014.

OBANDA, M.; OWUOR, P. O. Flavonol composition and caffeine content of Green Leaf as quality potential indicators of Kenyan black teas. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 74, n. 2, p. 209-215, 1997.

OLIVEIRA, D. M.; BASTOS, D. H. M. Biodisponibilidade de ácidos fenólicos. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1051-1056, 2011.

OLIVEIRA, M. A. **Extração de polifenóis da semente de cacau (*Theobroma cacao*)**. 2005, 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005.

OLIVEIRA, M. E. B.; OLIVEIRA, G. S. F.; MAIA, G. A.; MOREIRA, R. A. Major free amino acids in cashew apple juice: behaviour during the harvest season. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 24, p. 133-137, 2002.

OTEIZA, P. I.; FRAGA, C. G.; MILLS, D. A.; TAFT, D. H. Flavonoids and the gastrointestinal tract: Local and systemic effects. **Molecular Aspects of Medicine**, v. 61, p. 41-49, 2018.

OTTINGER, H.; BARETH, A.; HOFMANN, T. Characterization of natural “cooling” compounds formed from glucose and L-proline in dark malt by application of taste dilution analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 1336-1344, 2001.

PAIVA, F. F. A.; GARRUTI, D. S.; SILVA NETO, R. M. **Aproveitamento Industrial do caju**. Fortaleza: Embrapa-CNPAT/SEBRAE/CE, 2000. 88 p. (Embrapa-CNPAT. Documentos, 38).

PAIVA, J. R.; CAVALCANTEI, J. J. V.; CORREA, M. C. M.; MAIA, M. C. C.; COSTA FILHO, A. B. Seleção de clones de cajueiro comum pelo método Tandem e índice de classificação. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, p. 765-772, 2007.

PAIVA, J. R.; CAVALCANTI, J. J. V.; BARROS, L. M.; CRISÓSTOMO, J. R.; LIMA, A. C.; CARDOSO, J. E.; MESQUITA, A. L. M.; MOSCA, J. L. BRS 275 (BRS Dão): Hybrid clone of dwarf x common or giant cashew. **Crop Breeding and Applied Biotechnology**, v. 8, p. 248-250, 2008a.

PAIVA, J. R.; CAVALCANTI, J. J. V.; BARROS, L. M.; CRISÓSTOMO, J. R.; LIMA, A. C.; CARDOSO, J. E.; MESQUITA, A. L. M.; MOSCA, J. L. BRS 274 (BRS Jacaju): common or giant cashew clone. **Crop Breeding and Applied Biotechnology**, v. 8, p. 239-241, 2008b.

PASCUAL-TERESA, S.; SANTOS-BUELGA, C.; RIVAS-GONZALO, J. C. Quantitative Analysis of Flavan-3-ols in Spanish Foodstuffs and Beverages. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 5331-5337, 2000.

PASSOS, C. P.; CARDOSO, S. M.; DOMINGUES, M. R. M.; DOMINGUES, P.; SILVA, C. M.; COIMBRA, M. A. Evidence for galloylated type-A procyandins in grape seeds. **Food Chemistry**, v. 105, p. 1457-1467, 2007.

PÉREZ-BURILLO, S.; OLIVERAS, M. J.; QUESADA, J.; RUFIÁN-HENARES, J. A.; PASTORIZA, S. Relationship between composition and bioactivity of persimmon and kiwifruit. **Food Research International**, v. 105, p. 461-472, 2018.

PIANET, I.; ANDRÉ, Y.; DUCASSE, M.; TARASCOU, I.; LARTIGUE, J; PINAUD, N.; FOUQUET, E.; DUFOURC, E. J.; LAGUERRE, M. Modeling Procyanidin Self-Association Processes and Understanding Their Micellar Organization: A Study by Diffusion NMR and Molecular Mechanics. **Langmuir**, v. 24, p. 11027-11035, 2008.

PLOYON, S.; MORZEL, M.; BELLOIR, C.; BONNOTTE, A.; BOURILLOT, E.; BRIAND, L.; LESNIEWSKA, E.; LHERMINIER, J.; AYBEKE, E.; CANON, F. Mechanisms of astringency: Structural alteration of the oral mucosal pellicle by dietary tannins and protective effect of bPRPs. **Food Chemistry**, v. 253, p. 79-87, 2018.

QUEIROZ, C.; SILVA, A. J. R.; LOPES, M. L. M.; FIALHO, E.; VALENTE-MESQUITA, V. L. Polyphenol oxidase activity, phenolic acid composition and browning in cashew apple (*Anacardium occidentale*, L.) after processing. **Food Chemistry**, v. 125, n 1, p. 128-132, 2011.

REBELLO, L. P. G.; RAMOS, A. M.; PERTUZATTI, P. B.; BARCIA, M. T.; CASTILLO-MUÑOZ, N; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. Flour of banana (*Musa AAA*) peel as a source of antioxidant phenolic compounds. **Food Research International**, v. 55, p.397–403, 2014.

RICE-EVANS, C. Flavonoids and isoflavones: absorption, metabolism, and bioactivity. **Free radical biology & medicine**, v. 36, p. 827–828, 2004.

RINALDI, A.; ITURMENDI, N.; JOURDES, M.; TEISSEDRE, P.; MOIO, L. Transfer of tannin characteristics from grape skins or seeds to wine-like solutions and their impact on potential astringency. **Food Science and Technology**, v 63, n. 1, p. 667-676, 2015.

ROCHA, W. S.; LOPES, R. M.; SILVA, D. B.; VIEIRA, R. F.; SILVA, J. P.; AGOSTINI-COSTA, T. S. Compostos fenólicos totais e taninos condensados em frutas nativas do cerrado. **Revista Brasileira Fruticultura**, v. 33, n. 4, p. 1215-1221, 2011.

RODRÍGUEZ-PÉREZ, C.; QUIRANTES-PINÉ, R.; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A.; SEGURA-CARRETERO, A. Comparative characterization of phenolic and other polar compounds in Spanish melon cultivars by using high-performance liquid chromatographycoupled to electrospray ionization quadrupole-time offlight mass spectrometry. **Food Research International**, v.54, n. 2, p. 1519–1527, 2013.

ROSSETTI, D.; BONGAERTS, J. H. H.; WANTLING, E.; STOKESAC, J. R.; WILLIAMSON, A. M. Astringency of tea catechins: More than an oral lubrication tactile percept. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 7, p. 1984-1992, 2009.

SANCHO, S. O.; MAIA, G. A.; FIGUEIREDO, R. W.; RODRIGUES, S.; SOUSA, P. H. M. Alterações químicas e físico-químicas no processamento de suco de caju (*Anacardium occidentale* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.4, p. 878-882, 2007.

SARAWONG, C.; SCHOENLECHNER, R.; SEKIGUCHI, K.; BERGHOFER, E.; NG, P. K. W. Effect of extrusion cooking on the physicochemical properties, resistant starch, phenolic content and antioxidant capacities of green banana flour. **Food Chemistry**, v.143, p.33-39, 2014.

SCHARBERT, S.; HOLZMANN, N.; HOFMANN, T. Identification of the astringent taste compounds in black tea infusions by combining instrumental analysis and human bioresponse. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 11, p. 3498-3508, 2004.

SCHIFFMAN, H. R. **Sensation and perception: an integrated approach.** 5. ed. New York: Jonh Wiley & Sons, 2001. 591 p.

SCHMITZ, W.; SAITO, Y. A.; ESTEVÃO, D.; SARIDAKS, O. H. Gren tea as a chemoprotector. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 26, n. 2, p.119-130, 2005.

SCHÖBEL, N.; RADTKE, D.; KYEREME, J.; WOLLMANN, N.; CICHY, A.; OBST, K.; KALLWEIT, K.; KLETKE, O.; MINOVI, A.; DAZERT, S.; WETZEL, C. H.; VOGT-EISELE, A.; GISSELMANN, G.; LEY, J. P.; BARTOSHUK, L. M.; SPEHR, J.; HOFMANN, T.; HATT, H. Astringency Is a Trigeminal Sensation That Involves the Activation of G Protein-Coupled Signaling by Phenolic Compounds. **Chemical Senses**, v. 39, n. 6, p. 471–487, 2014.

SCOLLARY, G. R.; PASTI, G.; KÁLLAY, M.; BLACKMAN, J.; CLARK, A. C. Astringency response of red wines: Potential role of molecular assembly. **Trends in Food Science & Technology**, v. 27, p. 25-36, 2012.

SELEEM, D.; PARDIA, V.; MURATA, R. M. Review of flavonoids: A diverse group of natural compounds with anti-*Candida albicans* activity *in vitro*. **Archives of Oral Biology**, v. 76, p. 76-83, 2017.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. **Phenolics in Food and Nutraceuticals**. Boca Raton: CRC Press, USA. 2004. 558 p.

SIHERI, W.; ZHANG, T.; EBILOMA, G. U.; BIDDAU, M.; WOODS, N.; HUSSAIN, M. Y.; CLEMENTS, CAROL J.; FEARNLEY, J.; EBEL, R. E.; PAGET, T.; MULLER, S.; CARTER, K. C.; FERRO, V. A.; KONING, H. P.; WATSON, D. G. Chemical and antimicrobial profiling of propolis from different regions within Lybia. **Plos One**, v. 11, n. 5, p 1-16, 2016.

SILVA, A. A.; BARBOSA JUNIOR, J. L.; BARBOSA, M. I. M. J. Farinha de banana verde como ingrediente funcional em produtos alimentícios. **Ciência Rural**, v.45, n.12, p.2252-2258, 2015.

SILVA, K. D. P.; COLLARES, F. P.; FINZER, J. R. D. A simple and rapid method for estimating the content of solids in industrialized cashew juice. **Food Chemistry**, v. 70, p. 247-250, 2000.

SILVA, M. E; ARAÚJO, G. T; ALVES, J. J. N. **Avaliação das Características físico-químicas da polpa do Pseudofruto do Caju (*Anacardium occidentale* L) visando obter um fermentado para obtenção de Etanol Hidratado**. Campina grande: UFCG. 2010. 11 p.

SILVA, R. A.; MAIA, G. A.; COSTA, J. M. C.; RODRIGUES, M. C. P.; FONSECA, A. V. V.; SOUSA, P. H. M.; CARVALHO, J. M. Néctar de caju adoçado com mel de abelha: desenvolvimento e estabilidade. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 2, p.348-354, 2008.

SMITH, A. K.; JUNE, H.; NOBLE, A. C. Effects of viscosity on the bitterness and astringency of grape seed tannin. **Food Quality and Preference**, v.7, n. 3-4, p. 161-166, 1996.

SOARES, D. J.; CAVALCANTE, C. E. B.; CARDOSO, T. G.; FIGUEIREDO, E. A. T.; MAIA, G. A.; SOUSA, P. H. M.; FIGUEIREDO, R. W. Estudo da estabilidade de amêndoas

de castanha de caju obtidas dos cultivos convencional e orgânico. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 33, n. 5, p. 1855-1868, 2012.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, v. 15, n. 1, p. 71-81, 2002.

SOETHE, C.; STEFFENS, C. A.; AMARANTE, C. V. T.; MARTIN, M. S.; BORTOLINI, A. J. Qualidade, compostos fenólicos e atividade antioxidante de amoras-pretas 'Tupy' e 'Guarani' armazenadas a diferentes temperaturas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.51, n.8, p. 950-957, 2016.

SOUSA, C. M. M.; SILVA, H. R.; VIEIRA-JR, G. M.; AYRES, M. C. C.; COSTA, C. L. S.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D. S.; ARAÚJO, P. B. M.; BRANDÃO, M. S.; CHAVES, M. H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.

SOUZA FILHO, H. M.; GUANZIROLI, C. E.; FIGUEIREDO, A. M.; VALENTE JÚNIOR, A. S. Barreiras às novas formas de coordenação no agrossistema do caju na região nordeste, Brasil. **Gestão & Produção**, v. 17, n. 2, p. 229-244, 2010.

SOUZA, A. M.; BREITKREITZ, M. C.; FILGUEIRAS, P. R.; ROHWEDDER, J. J. R.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para calibração multivariada na determinação de paracetamol em comprimidos comerciais utilizando espectroscopia no infravermelho próximo: um tutorial, parte II. **Química Nova**, v. 36, n. 7, p. 1057-1065, 2013.

SOWALSKY, R.A.; NOBLE, A.C. Comparison of the effects of concentration, pH and anion species on astringency and sourness of organic acids. **Chemical Senses**, v. 23, p. 343-349, 1998.

STONE, H.; SIDEL, J. L. **Sensory evaluation practices**. 3. ed. London: Elsevier, 2004. 377 p.

STONE, H.; SIDEL, J.; OLIVER, S.; WOOLSEY, A.; SINGLETON, R.C. Sensory evaluation by Quantitative Descriptive Analysis. **Food Tecnology**, v. 28, n.11, p. 24-34, 1974.

SUASSUNA, C. F.; FERREIRA, N. M.; SÁ, F. V. S.; BERTINO, A. M. P.; MESQUITA, E. F.; PAIVA, E. P.; JESUS, P. L. M.; BERTINO, A. M. P. Produção de mudas de cajueiro anão precoce cultivado em diferentes substratos e ambientes. **Revista Agrarian**, v. 9, n. 33, p. 197-209, 2016.

SWARTZ, M. E. UPLCTM: An Introduction and Review. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologiesw**, v. 28, p. 1253–1263, 2005.

TALASILA, U.; SHAIK, K.B. Quality, spoilage and preservation of cashew apple juice: A review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 1, p. 54–62, 2005.

TREVISAN, M. T. S.; PFUNDSTEIN, B.; HAUBNER, R.; WURTELE, G.; SPIEGELHALDER, B.; BARTSCH, H.; OWEN, R. W. Characterization of alkyl phenols in cashew (*Anacardium occidentale*) products and assay of their antioxidant capacity. **Food Chemistry and Toxicology**, v.44, p.188-197, 2006.

VALENTOVÁ, H.; SKROVÁNKOVA, S.; PANOVSKÁ, Z.; POKORNÝ, J. Time-intensity studies of astringent taste. **Food Chemistry**, v. 78, p. 29–37, 2002.

- VIDAL NETO, F. C.; BARROS, L. M.; CAVALCANTI, J. J. V.; MELO, D. S. **Melhoramento genético e cultivares de cajueiro.** In: ARAÚJO, J. P. P. (Ed.). Agronegócio caju: práticas e inovações. Brasília: Embrapa, 2013. cap. 2, p. 481-508.
- VIDAL, M. F. Cajucultura nordestina continua em declínio. **Caderno Setorial ETENE**, v.2, n. 22, p.11, 2017.
- VRSALJKO, D.; HARAMIJA, V.; HADŽI-SKERLEV, A. Determination of phenol, m-cresol and o-cresol in transformer oil by HPLC method. **Electric Power Systems Research**, v. 93, p. 24-31, 2012.
- WANG, Y.; JOHNSON-CICALESEB, J.; SINGHA, A. P.; VORSA, N. Characterization and quantification of flavonoids and organic acids over fruit development in American cranberry (*Vaccinium macrocarpon*) cultivars using HPLC and APCI-MS/MS. **Plant Science**, v. 262, p. 91–102, 2017.
- WISHART, D. S. Metabolomics: applications to food science and nutrition research. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, n. 9, p. 482-493, 2008.
- WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 58, n. 2, p. 109-130, 2001.
- WOLLGAST, J.; ANKLAN, E. Polyphenols in chocolate: is there a contribution to human health? **Food Research International**, v. 33, n. 6, p. 449-459, 2000.
- YIGIT, D.; YIGIT, N.; MAVI, A. Antioxidant and antimicrobial activities of bitter and sweet apricot (*Prunus armeniaca* L.) kernels. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 42, n. 4, p. 346-352, 2009.

ANEXOS

ANEXO A – Termo de Livre Consentimento e Esclarecido – TCLE



TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO

O Sr. (a) está sendo convidado (a) a participar como voluntário da Atividade do projeto de pesquisa “**Análise descritiva quantitativa de suco dos pseudofrutos de cajueiro Anão precoce**”, de responsabilidade do pesquisador Dra. Deborah dos Santos Garruti da Embrapa Agroindústria Tropical. O propósito desta pesquisa é identificar clones de cajueiro anão precoce que apresentam características sensoriais desejáveis.

Você não será remunerado por esta atividade, porém contribuirá para o desenvolvimento do projeto. Sua participação não é obrigatória, e, a qualquer momento, você poderá desistir de participar e retirar seu consentimento. Sua recusa não trará nenhum prejuízo em sua relação com o pesquisador ou com a instituição. Ainda lhe será garantido o sigilo que assegure a privacidade da sua identidade, como também a confidencialidade de todos os resultados obtidos, os quais somente serão divulgados em relatórios e/ou artigos diretamente relacionados aos objetivos da pesquisa e pelos pesquisadores desse projeto.

O consumo deste produto não oferece riscos à saúde, contudo se ocorrer algum desconforto durante ou até 12 h após a análise você será encaminhado ao serviço público de saúde.

Após ter sido esclarecido(a) sobre as informações acima, no caso de concordar em fazer parte do estudo, por favor assinar ao final do documento. Você receberá uma cópia deste termo onde consta o telefone e endereço do pesquisador principal, podendo tirar dúvidas do projeto e de sua participação.

Dra. Deborah dos Santos Garruti (Pesquisadora) - Embrapa Agroindústria Tropical - (85) 3391-7232

Eu, abaixo assinado, declaro que li as informações contidas nesse documento, fui devidamente informado sobre sua pesquisa, os procedimentos nela envolvidos, assim como os possíveis riscos e benefícios decorrente de minha participação. Foi-me garantido que posso retirar o consentimento a qualquer momento, sem que isso leve a qualquer penalidade. Declaro ainda que recebi uma cópia desse Termo de Consentimento. Desse modo, concordo em participar, como voluntário, do projeto de pesquisa acima descrito.

Fortaleza/CE, _____ de _____ de _____

Participante

Responsável por obter o consentimento

**ANEXO B – Parecer do Comitê de Ética em Pesquisa da Universidade Estadual do Ceará,
Protocolo nº 147.279**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO
CEARÁ - UECE**



perfil dos provadores será diferente, de acordo com o tipo do produto e objetivo do teste sensorial. Em testes discriminativos e descritivos será evitado o recrutamento de adultos acima de 60 anos, devido à redução natural do olfato e paladar, além de fumantes e portadores de doenças neuro-degenerativas que comprometam os sentidos. Em testes afetivos o critério de inclusão será baseado principalmente na frequência de consumo, a qual será variável para cada tipo de produto. Quando o produto for destinado a uma determinada faixa

etária ou tipo de consumidor (crianças, idosos, donas de casa, etc) poderão ainda ser utilizados a idade e o sexo como critérios de inclusão. Em testes com crianças será providenciada com antecedência uma autorização escrita dos pais ou responsáveis. O consumo dos produtos analisados nos projetos de pesquisa não oferece riscos à saúde. Em testes de estabilidade, serão realizadas análises microbiológicas prévias nas amostras

para garantir sua segurança. Contudo se ocorrer algum desconforto durante ou até 12 h após a análise o provador será encaminhado ao serviço público de saúde. Os dados serão avaliados por meio de diferentes testes estatísticos, dependendo do tipo de teste sensorial realizado, utilizando-se desde estatística descritiva e distribuição de freqüência, análise de variância, até testes multivariados como Análise de Componentes Principais (ACP), PLS e Análise de Correspondência. Testes discriminativos e de Preferência: distribuições binomiais e testes não-paramétricos, como teste de Friedman. Testes Descritivos: análise de variância (ANOVA), ACP, análise de clusters, Análise Procrustes Generalizada, análises de correlação e regressão, univariada e multivariada (PLS). Testes de aceitação: ANOVA, teste t, teste Qui-quadrado, distribuição de freqüências, ACP, análise de clusters, análises de correlação e regressão. Testes Descritivos com consumidores: testes multivariados como Análise de Correspondência e Análise de Fatores.

Objetivo da Pesquisa:

Objetivo Primário:

O projeto se propõe a utilizar métodos estatístico-sensoriais na pesquisa e desenvolvimento de produtos de interesse da agricultura e da agroindústria tropical brasileiras.

Objetivo Secundário:

Os objetivos específicos do projeto são: Avaliação das propriedades sensoriais em estudos de melhoramento genético de cultivares de frutos e hortaliças; Classificação de produtos in natura; Seleção de fontes de fornecimento de matérias-primas e ingredientes; Avaliação de produtos-teste experimentais para saber se existe diferença entre eles em estudos de melhoramento de produtos e desenvolvimento de novos produtos; Avaliação de alterações nas características sensoriais de um produto modificado em função do processamento e de fatores como: substituição de ingredientes ou equipamentos, mudança de fornecedores, mudanças no processamento, etc.; Controle de qualidade de alimentos e bebidas ao longo de toda a sua cadeia de produção, desde as matérias-

Endereço: Av. Paraná, 1700

Bairro: Itaperi

CEP: 00.000-000

UF: CE

Município: FORTALEZA

Telefone: (85)3101-9603

E-mail: diana@uece.br

perfil dos provadores será diferente, de acordo com o tipo do produto e objetivo do teste sensorial. Em testes discriminativos e descritivos será evitado o recrutamento de adultos acima de 60 anos, devido à redução natural do olfato e paladar, além de fumantes e portadores de doenças neuro-degenerativas que comprometam os sentidos. Em testes afetivos o critério de inclusão será baseado principalmente na frequência de consumo, a qual será variável para cada tipo de produto. Quando o produto for destinado a uma determinada faixa

etária ou tipo de consumidor (crianças, idosos, donas de casa, etc) poderão ainda ser utilizados a idade e o sexo como critérios de inclusão. Em testes com crianças será providenciada com antecedência uma autorização escrita dos pais ou responsáveis. O consumo dos produtos analisados nos projetos de pesquisa não oferece riscos à saúde. Em testes de estabilidade, serão realizadas análises microbiológicas prévias nas amostras

para garantir sua segurança. Contudo se ocorrer algum desconforto durante ou até 12 h após a análise o provador será encaminhado ao serviço público de saúde. Os dados serão avaliados por meio de diferentes testes estatísticos, dependendo do tipo de teste sensorial realizado, utilizando-se desde estatística descritiva e distribuição de freqüência, análise de variância, até testes multivariados como Análise de Componentes Principais (ACP), PLS e Análise de Correspondência. Testes discriminativos e de Preferência: distribuições binomiais e testes não-paramétricos, como teste de Friedman. Testes Descritivos: análise de variância (ANOVA), ACP, análise de clusters, Análise Procrustes Generalizada, análises de correlação e regressão, univariada e multivariada (PLS). Testes de aceitação: ANOVA, teste t, teste Qui-quadrado, distribuição de freqüências, ACP, análise de clusters, análises de correlação e regressão. Testes Descritivos com consumidores: testes multivariados como Análise de Correspondência e Análise de Fatores.

Objetivo da Pesquisa:

Objetivo Primário:

O projeto se propõe a utilizar métodos estatístico-sensoriais na pesquisa e desenvolvimento de produtos de interesse da agricultura e da agroindústria tropical brasileiras.

Objetivo Secundário:

Os objetivos específicos do projeto são: Avaliação das propriedades sensoriais em estudos de melhoramento genético de cultivares de frutos e hortaliças; Classificação de produtos in natura; Seleção de fontes de fornecimento de matérias-primas e ingredientes; Avaliação de produtos-teste experimentais para saber se existe diferença entre eles em estudos de melhoramento de produtos e desenvolvimento de novos produtos; Avaliação de alterações nas características sensoriais de um produto modificado em função do processamento e de fatores como: substituição de ingredientes ou equipamentos, mudança de fornecedores, mudanças no processamento, etc.; Controle de qualidade de alimentos e bebidas ao longo de toda a sua cadeia de produção, desde as matérias-

Endereço: Av. Paranjana, 1700

Bairro: Itaperi

CEP: 00.000-000

UF: CE

Município: FORTALEZA

Telefone: (85)3101-9603

E-mail: diana@uece.br

primas, passando pelo processamento, acondicionamento e estocagem; Estudos de estabilidade de produtos in natura, minimamente processados e processados, para determinação de vida de prateleira; Recrutamento, seleção e treinamento de provadores para implementar equipes treinadas para análise descritiva; Caracterização sensorial de alimentos e bebidas por análise descritiva, identificando quais os atributos que respondem pela qualidade sensorial do produto; Caracterização de um produto-teste e comparação com um produto líder de mercado ou padrões; Testes de consumidor para avaliar aceitação e preferência; Determinação de correlações entre medidas sensoriais e instrumentais; Desenvolvimento de normas de qualidade.

Avaliação dos Riscos e Benefícios:

Riscos:

O consumo dos produtos analisados nos projetos de pesquisa não oferece riscos à saúde. Em testes de estabilidade, serão realizadas análises microbiológicas prévias nas amostras para garantir sua segurança. Contudo se ocorrer algum desconforto durante ou até 12 h após a análise o provador será encaminhado ao serviço público de saúde.

Benefícios:

Os provadores serão informados dos objetivos de cada projeto, e no Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (TCLE) será explicitado o benefício que cada estudo trará para o avanço do conhecimento científico e tecnológico, para o desenvolvimento sócio-econômico dos agentes envolvidos na cadeia produtiva em questão e para a sociedade como um todo.

Comentários e Considerações sobre a Pesquisa:

O projeto envolve 2.000 provadores, sendo 1.900 provadores não treinados que são os consumidores e 100 provadores treinados. A pesquisa envolve várias instituições co-participantes.

O trabalho é relevante, pois está envolvido diretamente a importância da análise sensorial no setor alimentício é indiscutível, dada a grande variedade de aplicações que ela permite, desde a avaliação das matérias primas, passando pelo desenvolvimento de novos produtos, processamento tecnológico, controle de qualidade e determinação da validade

dos produtos in natura e processados, além de fornecer informações sobre a aceitabilidade desses produtos junto aos consumidores.

Considerações sobre os Termos de apresentação obrigatória:

Os termos estão apresentados adequadamente.

Recomendações:

Elaborar um TCLE para provadores já treinados e outro para os não treinados, consumidores.

Conclusões ou Pendências e Lista de Inadequações:

Endereço: Av. Paranjana, 1700	CEP: 00.000-000
Bairro: Itaperi	
UF: CE	Município: FORTALEZA
Telefone: (85)3101-9603	E-mail: diana@uece.br

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO
CEARÁ - UECE



O projeto é relevante e atende aos preceitos éticos da pesquisa que envolve seres humanos.

Situação do Parecer:

Aprovado

Necessita Apreciação da CONEP:

Não

Considerações Finais a critério do CEP:

O protocolo de pesquisa atende plenamente aos ditames da Resolução 196/96 do CNS. Os pesquisadores devem apresentar relatório final a ser encaminhado ao CEP de avaliação.

FORTALEZA, 15 de Novembro de 2012

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Diana Célia Souza Nunes Pinheiro".

Assinador por:

DIANA CÉLIA SOUSA NUNES PINHEIRO
(Coordenador)

Endereço:	Av. Paraná, 1700	CEP:	00.000-000
Bairro:	Itaperi		
UF:	CE	Município:	FORTALEZA
Telefone:	(85)3101-9603		
		E-mail:	diana@uece.br

ANEXO C – Ficha de avaliação do treinamento e avaliação dos pedúnculos *in natura* de clones de cajueiro.

NOME_____	DATA_____/_____/_____
AMOSTRA_____	
<p>Você está recebendo uma amostra de pseudofruto do caju <i>in natura</i>. Por favor, prove a amostra e avalie a intensidade percebida para os descritores abaixo. Registre sua avaliação nas escalas abaixo, fazendo um traço vertical no local da escala que melhor representa a sua impressão.</p>	
Gosto Doce	<input type="text"/> Forte Fraco
Gosto Ácido	<input type="text"/> Forte Fraco
Adstringência	<input type="text"/> Forte Fraco
Aspereza na boca residual	<input type="text"/> Forte Fraco
Irritação na garganta residual	<input type="text"/> Forte Fraco

Fonte: Elaborado por Embrapa Agroindústria Tropical