

CINÉTICA E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO FERMENTADO DO PSEUDOFRUTO DO CAJU (*Anacardium occidentale* L.)

Alberto B. Torres Neto, Moacir Epifânio da Silva, Wagner Barros Silva, Ramdayal Swarnakar e Flávio Luiz Honorato da Silva*

Departamento de Engenharia Química, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970 Campina Grande - PB, Brasil

Recebido em 16/3/05; aceito em 24/8/05; publicado na web em 8/2/06

KINETIC AND PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF CASHEW (*Anacardium occidentale* L.) WINE. The production of cashew apple wine has the purpose of minimizing the wastage in the Brazilian cashew production. Knowing that the cashew apple fermentation produces a good cashew wine, a study of alcoholic fermentation kinetics of the cashew apple and the physico-chemical characterization of the product were made. The cashew wine was produced in an stirred batch reactor. The results of the physico-chemical analysis of volatiles, residual sugars, total acidity and pH of cashew wine showed that their concentrations were within the standard limits established by the Brazilian legislation for fruit wines.

Keywords: cashew apple wine; fermentation; physico-chemical characterization.

INTRODUÇÃO

A utilização do pedúnculo de caju para produção de fermentado (vinho), vinagre e destilado do fermentado (aguardente), entre outros, é uma forma de aproveitar a parte suculenta do fruto evitando seu desperdício exagerado, que é em torno de 85% de uma produção anual de mais de 1 milhão de t, e fazendo com que a cultura do caju seja mais valorizada, gerando emprego e renda para minimização das desigualdades regionais do Brasil, pois a região Nordeste é responsável por aproximadamente 99% da produção brasileira da fruta. O desperdício deve-se ao fato da industrialização da castanha, para produção de óleos e castanha comestível, ser o principal interesse comercial em relação ao fruto integral, com um alto índice de exportação desses produtos¹.

Como o fermentado da fruta (vinho da fruta) de caju é produzido em pequena escala e ainda pouco comercializado, é necessário fazer as análises do mesmo, entre elas, a físico-química, para verificar a qualidade desse produto. A utilização do pedúnculo de caju para obtenção de novos produtos, como é o caso do fermentado alcoólico (vinho), requer uma adaptação dos processos de produção de vinhos pois, em nível industrial, as operações aplicadas aos processos de fermentados de frutas são adaptações da produção de vinho de uva. A preparação do fermentado de caju, como o fermentado de laranja, não é uma bebida que apresenta grande comercialização no Brasil, apesar do conhecimento acerca de sua produção².

A análise dos componentes voláteis (acetaldeído, acetona, éster-acetato de metila e etila), metanol, etanol, álcoois superiores (1-propanol, isobutanol, amílico e isoamílico), acidez total, açúcares residuais e pH são de vital importância para verificar se as características do produto estão dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira³.

O acetaldeído (etanal) é formado no decorrer da fermentação alcoólica, sendo um produto do metabolismo primário da fermentação, produzido a partir de aminoácidos presentes no meio fermentativo e pela oxidação do etanol. Garruti³ afirma que um

alto teor de acetaldeído é responsável pelo odor de oxidado do vinho de mesa. Segundo Salton *et al.*⁴ altas concentrações de etanal no vinho ou no destilado são resultados de uma sulfitação do meio (mosto) antes da vinificação.

A acetona é encontrada normalmente no vinho nas concentrações entre 3 a 32 mg/L⁵.

Dos componentes ésteres nos vinhos e seus destilados, o acetato de etila, em geral, é o que apresenta maior quantidade^{4,5}. Em concentrações elevadas diminuem a qualidade do vinho e do destilado, mas em teores entre 50 a 80 mg/L favorecem o aroma do vinho. Outros pesquisadores afirmam que concentrações de acetato de etila nos vinhos abaixo de 200 mg/L conferem um odor agradável, mas em concentrações maiores conferem características de vinhos com sabores deteriorados⁶.

A legislação brasileira⁴ sobre bebidas estabelece que a concentração máxima de metanol permitida nos vinhos de mesa é de 0,5 g/100 mL de álcool anidro, pois o metanol é tóxico aos seres humanos, provocando quando consumido vinho com concentrações acima do permitido, a queda do pH no sangue do consumidor afetando o sistema respiratório, levando à cegueira e/ou até a morte⁷.

O etanol é o principal componente do fermentado de fruta, sendo apenas menor que a água. A legislação brasileira estabelece que o fermentado de fruta é a bebida com graduação alcoólica de 4 a 14% em volume, a 20 °C, obtida da fermentação alcoólica do mosto de fruta sã, fresca e madura⁸.

Os álcoois superiores são formados no decorrer do processo fermentativo a partir de aminoácidos constituintes do meio em fermentação. Concentrações abaixo de 400 mg/L contribuem positivamente para o aroma do vinho, mas em concentrações acima desse valor, contribuem negativamente na qualidade do vinho, em função de produzirem odores desagradáveis³. Nos destilados de vinho, a legislação brasileira estabelece o limite máximo de álcoois superiores de 0,450 g/100 mL de álcool anidro⁴.

A acidez total, expressa em ácido acético, é a acidez titulável que determina a quantidade das funções ácidas livres presentes no suco ou no vinho. Acidez total é a soma da acidez volátil e acidez fixa. É determinada por volumetria, utilizando-se um álcali na presença de um indicador. A legislação brasileira exige que, para os

*e-mail: flavioluizh@yahoo.com.br

fermentados de frutas, os teores de acidez total estejam compreendidos na faixa de 3,3 a 7,8 g/L (55 a 130 meq/L). A concentração de ácido acético nos vinhos e fermentados de frutas, geralmente, representa de 60 a 95% da acidez total. O ácido acético é o principal ácido orgânico excretado no meio em fermentação, sendo expresso em acidez volátil⁹.

Os vinhos ou fermentados de frutas são divididos em três classes no que se refere à quantidade de açúcares residuais. A primeira classe apresenta os vinhos do tipo seco, com até 5 g/L, a segunda entre 5 e 20 g/L são os do tipo meio seco e a terceira é a classe dos vinhos suaves, com mais de 20 g/L⁹.

Geralmente, o fermentado de fruta apresenta pH variando entre 3,0 e 4,0. A análise de pH facilita na avaliação da resistência do produto à infecção bacteriana ou tendência a casse fêrrica. O pH igual a 3,4 é o ideal para que o produto aumente a resistência às infecções⁵.

Os objetivos deste trabalho foram estudar o perfil cinético da fermentação alcoólica (produção do fermentado de fruta), realizar a caracterização físico-química do fermentado para confrontar com os limites impostos pela legislação brasileira sobre bebidas⁸ e comparar este fermentado com outros produtos.

PARTE EXPERIMENTAL

Material

A matéria-prima utilizada foi uma amostragem de pedúnculos de caju (*Anacardium occidentale* L.), adquiridos e selecionados na feira livre da cidade de Campina Grande/PB.

Para a produção do fermentado do pseudofruto de caju foi realizado o seguinte procedimento:

Elaboração do fermentado

A classificação e extração dos pseudofrutos foram realizadas com a seleção dos cajus para eliminar os mais defeituosos, estragados e, principalmente, aqueles que já se apresentavam em processo de fermentação e selecionar, de preferência, os mais maduros. Em seguida, lavou-se os frutos com água clorada para eliminar as sujeiras mais grosseiras e os microrganismos, deixando-os na água durante 30 min. Separou-se o pedúnculo da castanha e procedeu-se a lavagem dos pedúnculos com água corrente para eliminar a sujeira fina e resíduos do cloro existentes na lavagem anterior. Fez-se a trituração utilizando-se um liquidificador industrial e, em seguida, filtração, com pano de algodão previamente esterilizado para obtenção do suco integral.

Depois de todo esse processo de obtenção do suco (3,5 L), a etapa seguinte foi prepará-lo para fermentação, verificando antes teor de sólidos solúveis, pH e acidez total. Com a finalidade de clarificação (visando principalmente a retirada da polpa) do mosto foi utilizada uma solução de gelatina comercial, incolor e sem sabor, a 10% (m/v). A correção do mosto foi feita com adição de sulfato de amônio e fosfato de potássio para suplementar as necessidades de nitrogênio e fósforo da fermentação, respectivamente. A sulfitação foi realizada com adição de metabisulfito de sódio a 10% (m/v) e, por último, realizou-se a primeira capitalização com sacarose (açúcar comercial da marca Estrela).

A capitalização (adição de sacarose), com uma concentração total de 200 g/L, foi dividida em duas partes, 30 g/L inicialmente e 170 g/L posteriormente, para minimizar a inibição pelo substrato (sacarose).

Terminada a preparação do mosto iniciou-se a primeira etapa da fermentação, utilizando um reator de 10 L (processo operado em reator de batelada agitado). Colocou-se 20 g/L do inóculo (mes-

mo fermento utilizado na fabricação de pães, da marca Fleischmann, com o teor de umidade de 70%) ao mosto e, em um intervalo de tempo de 2 h (estudo cinético), mediu-se o Brix, a temperatura, a concentração de álcool e a massa de levedura (biomassa), até que o Brix chegasse próximo de zero. Em seguida, adicionou-se mais sacarose (segunda capitalização) iniciando a segunda etapa da fermentação, medindo novamente o Brix, a temperatura, a concentração de álcool e a massa de levedura no mesmo intervalo de tempo até o Brix se aproximar de 3,0 (equivalente a aproximadamente 35 g/L de açúcar), visando a obtenção de um fermentado (vinho) do tipo suave.

Com o término da segunda etapa da fermentação o fermentado já estava pronto, sendo necessária apenas uma filtração com uso de uma bomba a vácuo, um funil de porcelana e papel de filtro para eliminar os resíduos da fermentação que havia no produto final (principalmente células de leveduras). Depois da filtração, engarrafou-se o fermentado em garrafas de vidro de 1 L fechadas com rolhas e logo depois pasteurizou-se (65 °C por 30 min) em banho maria, com controle de temperatura e tempo.

Estudo cinético

No processo da fermentação alcoólica da produção do fermentado de caju foram obtidos dados referentes às concentrações de substrato (sacarose), produto (etanol), biomassa (microrganismo), em intervalos de 2 h, controle feito durante 48 h de processo, em um reator descontínuo na temperatura ambiente (30 ± 2 °C). Após 48 h, o controle foi feito apenas 16 h depois (64 h). A fermentação foi encerrada em 64 h, quando o grau Brix estava próximo de 3 (aproximadamente 32 g/L de açúcar residual), para se obter um fermentado de fruta do tipo suave.

Determinações físico-químicas

A determinação da acidez total foi realizada pelo método de titulação volumétrica, usando uma solução de hidróxido de sódio 0,127 M e, como indicador, a solução alcoólica de fenolftaleína a 1%.

O procedimento para análise de sacarose residual (g/L) foi realizado utilizando-se o refratômetro digital automático Acetec RDA 8600, que mede o grau Brix, na temperatura de 20 °C. No cálculo da concentração de sacarose (g/L), foi utilizada a Equação 1, que apresenta a correlação entre o grau Brix e a concentração de sacarose.

$$\text{Concentração de sacarose (g/L)} = \text{grau Brix} \times 10,13 + 1,445 \quad (1)$$

O pH foi determinado através de um pHmetro digital ANALION PM 608.

A determinação da concentração de microrganismos (g célula seca/L) foi realizada por gravimetria. Utilizou-se papel de filtro de 0,45 µm, previamente seco em estufa à 60 °C por 24 h. Retirava-se 20 mL da amostra do mosto em fermentação e procedia-se à filtração. O papel de filtro com os sólidos retidos era novamente colocado na estufa, nas mesmas condições da secagem apenas do papel de filtro. Para cálculo da concentração de leveduras foi feita a diferença entre os dois pesos dividido pelo volume da amostra.

A determinação da concentração de etanol (% de etanol em volume, à 20 °C) no fermentado foi realizada utilizando-se o equipamento ebulliômetro. O ebulliômetro é composto de uma caldeira, onde fica a amostra a ser analisada, um condensador, que é acoplado à caldeira, onde são condensados vapores provenientes do líquido contido na caldeira, e uma lamparina, que fornece aquecimento à caldeira do ebulliômetro. Foram transferidos 50 mL da amostra para a caldeira do ebulliômetro e, logo após, encheu-se o condensador

com água fria e acendeu-se a lamparina. Com um termômetro acoplado à caldeira, mediu-se a temperatura de ebulição da amostra, aguardando-se que a temperatura se estabilizasse, um tempo de aproximadamente 5 min.

Utilizou-se cromatógrafo gasoso da marca Varian CP-3380 para análises de componentes voláteis e álcoois superiores. Foi utilizado um padrão, adquirido no ITEP (Instituto Tecnológico de Pernambuco), com as seguintes concentrações: aldeído (etanal): 3,15 mg/100 mL; acetona: 3,02 mg/100 mL; acetato de etila: 4,96 mg/100 mL; metanol: 2,73 mg/100 mL; n-propanol: 6,03 mg/100 mL; isobutanol: 4,42 mg/100 mL; n-butanol: 3,10 mg/100 mL; iso-amílico: 3,20 mg/100 mL. O cromatógrafo estava equipado com uma coluna empacotada, nas seguintes condições operacionais: temperatura de 130, 160 e 86 °C para injetor, detector e coluna, respectivamente. Utilizou nitrogênio como gás de arraste, com velocidade de 20 mL/40 s.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cinética da fermentação alcoólica do vinho de caju

A Figura 1 apresenta os perfis de decaimento de substrato (S), crescimento (produção) de biomassa (X) e produção de etanol (P), ambos em g/L, em função do tempo de fermentação. Analisando os resultados obtidos, verifica-se que durante o processo de fermentação houve decaimento da concentração de sacarose (S) até 14 h de fermentação, em decorrência do consumo do substrato pelo microrganismo, até atingir níveis próximos de 10 g/L. Depois de 15 h de fermentação, adicionou-se a segunda parcela de sacarose (chaptalização) o que ocasionou aumento na concentração da sacarose, divisão da chaptalização em duas etapas, prática executada para minimizar a inibição pelo substrato¹⁰. Com o passar do tempo, a concentração de sacarose (S) começou novamente a decrescer, pela ação dos microrganismos, verificando-se um decaimento mais lento em relação à primeira etapa da fermentação (início do processo), devido à presença de maiores concentrações de etanol. Observou-se que, após 10 h de fermentação, ocorreu uma diminuição na velocidade de produção, o que pode ser explicado pelo reflexo da inibição pelo produto. Entretanto, ao final de 48 h, obteve-se uma concentração de etanol próxima de 100 g/L, resultando em um fermentado com aproximadamente 10% de etanol em volume, à 20 °C. Analisando a concentração de células (X), percebe-se que durante as primeiras 5 h de fermentação houve pequeno crescimento celular, o que não se verificou após 10 h de fermentação, onde pôde-se visualizar uma estabilização do crescimento. Observou-se, portanto, que após 35 h, começa um pequeno decaimento da curva de concentração de biomassa.

A utilização de leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*), em uma concentração de 20 g/L, mostrou-se adequada para obtenção de teores alcoólicos dentro dos padrões exigidos para uma fermenta-

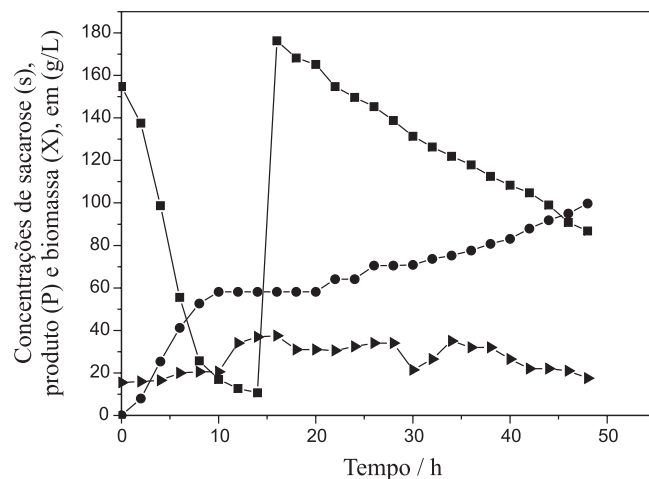


Figura 1. Cinética fermentativa da produção de fermentado de caju: concentração de açúcar (■S), concentração de etanol (●P) e concentração de levedura (▲X) (expressas em g/L)

ção alcoólica. Silva¹⁰ verificou que as concentrações ideais de leveduras, objetivando a produção de etanol e minimizando sua utilização para o crescimento celular, estão situadas em torno de 20 g de levedura para cada L de mosto.

Caracterização físico-química do fermentado de caju

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises físico-químicas do fermentado produzido do pseudofruto de caju.

Já é consenso que os fermentados de frutas devem ser do tipo suave, sendo apenas bem apreciado o vinho seco de uva. O fermentado de caju avaliado neste trabalho é do tipo suave, por possuir teores de açúcares residuais acima de 20 g/L, o que determina a legislação brasileira⁸.

Quanto ao teor de álcool etílico (11,5%), expresso em % de etanol em volume à 20 °C, verifica-se que o fermentado produzido está dentro do que estabelece a legislação brasileira sobre bebidas, ou seja, do Artigo 72 da Seção 2 do Decreto nº 2.314, de 4 de setembro de 1997⁸.

A acidez total do vinho deve estar na faixa de 3,3 a 7,8 g/L⁹. Observando-se a Tabela 1, verifica-se que o fermentado do pseudofruto de caju apresenta concentração de 7,2 g/L.

O pH de 3,5 confere ao fermentado de caju maior resistência às infecções (contaminações por microrganismos)⁵. Verifica-se que o pH abaixou de 3,7 no mosto para 3,5 no fermentado, sendo o aumento de acidez total no fermentado em relação ao início da fermentação de duas vezes, o que mostra que não houve excesso de produção de ácido. A produção alta de acidez total confere um gosto desagradável de vinagre ao produto.

Tabela 1. Comparação do fermentado (vinho) de caju com outros fermentados da literatura

Fermentado	pH	Acidez total (g/L)	Grau Brix	Álcool(%v/v)	Odor assimilado
Caju deste trabalho	3,5	7,2	3,6	11,5	de caju
Laranja ²	3,3	8,1	8,0	10,6	de laranja
Caju ³	3,6	6,0	5,5*	8,5	de caju
Caju ¹¹	3,2	3,3	4,0	11,8	de caju
Cajá ¹²	3,5	2,0	0,0	12,0	de cajá
Uva ¹³ (vinho branco)	3,3	4,1	2,0*	12,2	de uva
Uva ¹³ (vinho tinto)	3,6	4,4	3,4*	12,0	de uva

* Valores de açúcares redutores (g/L)

Tabela 2. Análises dos componentes voláteis, metanol e álcoois superiores do vinho de caju (concentração expressa em mg/L de álcool anidro)

Etanal	Acetona	Acet. de etila	Metanol	N-propanol	Isobutanol	N- butanol	Isoamílico
690	5,3	46,0	100	147	410	7,0	1550

Comparando-se os fermentados de frutas de caju, laranja, cajá e os vinhos branco e tinto, verifica-se que (Tabela 1) o pH e a concentração de etanol nos fermentados são relativamente próximos, estando apenas o fermentado de caju³, que é a média de 6 amostras em diferentes tratamentos de temperatura (18 e 30 °C) e teor de SO₂ livre (0, 50, 100 e 200 ppm), com concentração de etanol abaixo de 10%. Quanto ao grau Brix remanescente, os fermentados de caju estão bem próximos, em torno de 4,0, enquanto o fermentado de laranja apresenta uma concentração final de 8,0 e o de cajá de 0,0 (fermentado de cajá do tipo seco). Os valores dos fermentados de caju³, vinho branco e vinho tinto¹³ estão expressos em açúcares redutores (g/L), apresentando concentrações inferiores a 5,5 g/L, valor máximo estabelecido pela legislação brasileira para vinhos secos. A acidez total do fermentado de caju¹¹ (3,3 g/L) está bem abaixo das concentrações dos fermentados de laranja² (8,1 g/L) e de caju deste trabalho (7,2 g/L). As baixas concentrações de acidez total nos vinhos branco e tinto, dão características de vinhos macios, com mais estrutura e aromas mais complexos¹³. Comparando-se o fermentado de caju deste trabalho com os vinhos branco e tinto, observam-se valores físico-químicos analisados semelhantes.

A Tabela 2 apresenta os valores das análises dos componentes voláteis, metanol e dos álcoois superiores das amostras do fermentado de caju. Nota-se que o fermentado de caju produzido apresenta estes constituintes abaixo do máximo especificado pela legislação brasileira.

O acetaldeído representa cerca de 90% da concentração total dos aldeídos de vinho e destilado do vinho e é um produto da oxidação do etanol⁴. Vinhos brancos ou produtos semelhantes, como é o caso do fermentado produzido neste trabalho, que apresentam concentração acima de 700 mg/L de álcool anidro indicam que o produto ou foi submetido à aeração (arejado ou oxidado) ou a doses elevadas de sulfitação do mosto antes da fermentação alcoólica^{4,5}. Pode-se observar que o fermentado de caju tem uma concentração ligeiramente inferior a 700 mg/L de acetaldeído (etanal).

A concentração de acetona no fermentado de caju foi de 5,3 mg/L de álcool etílico anidro. Em vinhos de uva, as concentrações de acetona estão na faixa de 3 a 32 mg/L de álcool anidro⁵.

O acetato de etila apresentou concentração de 46 mg/L de álcool anidro. Concentrações entre 50 a 80 mg/L contribuem para o aroma do produto³.

Entre os constituintes analisados, enfatiza-se o metanol como um dos mais importantes, pois sua produção é indesejável e caso ocorra, não deve ultrapassar o limite de 35 mg/100 mL da bebida

ou 500 mg de metanol/100 mL de álcool anidro^{4,5}. Como se pode observar na Tabela 2, o valor do metanol foi inferior ao máximo permitido, não chegando a 3% do valor máximo, o que demonstra que a retirada da pectina do mosto foi bastante eficiente, pois no processo de fermentação alcoólica o metanol é formado pela degradação da pectina, um polissacarídeo presente no suco do caju⁷.

A concentração máxima estabelecida pela legislação brasileira de álcoois superiores é de 4500 mg/L de álcool anidro⁴. Verifica-se, pela Tabela 2, que o máximo foi de 2114 mg/L. Assim, o produto não ultrapassou o limite máximo permitido para a soma dos álcoois superiores no fermentado.

A produção de fermentado do pseudofruto do caju para pequenos e médios produtores de cultura do cajueiro poderá acrescentar maiores ganhos econômicos. As análises físico-químicas mostraram que o fermentado de caju do tipo suave apresenta qualidades comparáveis a outros fermentados de frutas, como o de laranja, de cajá, de caju e dos vinhos de uva produzidos por outros pesquisadores.

REFERÊNCIAS

- Holanda, J. S.; Oliveira, A. J.; Ferreira, A. C.; *Pesq. Agropec. Bras.* **1998**, *33*, 787.
- Corazza, M. L.; Rodrigues, D. G.; Nozaki, J.; *Quím. Nova* **2001**, *24*, 449.
- Garruti, D. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2001.
- Salton, M. A.; Daudt, C. E.; Rizzon, L. A.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2000**, *20*, 302.
- Hashizume, T. Em *Biotecnologia na Produção de Alimentos*; Aquarone, E.; Borzani, W.; Schmidell, W.; Lima, U. A., eds.; Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 2001, cap. 2.
- Oliveira, E. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2001.
- Cardoso, M. G.; *Produção de Aguardente de Cana-de-açúcar*; Ed. UFLA: Lavras, 2001.
- Brasil, Decreto nº 2314, 4 set. 1997, Diário Oficial da União, Brasília, 05 de set., 1997.
- Rizzon, L. A.; Zanuz, M. C.; Manfredini, S.; *Como Elaborar Vinho de Qualidade na Pequena Propriedade*, 3ª ed., Embrapa: Bento Gonçalves, 1994.
- Silva, F. L. H.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1998.
- Costa, A. G. F.; Oliveira, C. S.; Lopes, F. L.G.; Santana, J. C. C.; Souza, R. R.; *Anais do XIV Simpósio Nacional de Fermentações*, Florianópolis, Brasil, 2003.
- Dias, D. R.; Schwan, R. F.; Lima, L. C. O.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2003**, *23*, 342.
- Embrapa uva e vinho; *Comunicado Técnico. Avaliação Nacional de Vinhos-Safra 2000: Características Sensoriais e Físico-Químicas dos Vinhos*, 2000.