UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

ANDRESSA DO VALLE CALOMENI

Utilização de película de amendoim para produção de pigmento natural em pó: estudo do efeito do processo de atomização na estabilidade, propriedades antioxidante e antimicrobiana do material

Pirassununga

2015

ANDRESSA DO VALLE CALOMENI

Utilização de película de amendoim para produção de pigmento natural em pó: estudo do efeito do processo de atomização na estabilidade, propriedades antioxidante e antimicrobiana do material

Versão corrigida

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências do programa de pós graduação em Engenharia de Alimentos

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos

Orientadora: Profa. Dra. Carmen Sílvia Fávaro Trindade

Pirassununga

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Serviço de Biblioteca e Informação da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos
da Universidade de São Paulo

C165u	<p>Calomeni, Andressa do Valle</p> <p>Utilização de película de amendoim para produção de pigmento natural em pó: estudo do efeito do processo de atomização na estabilidade, propriedades antioxidantes e antimicrobiana do material / Andressa do Valle Calomeni. -- Pirassununga, 2015.</p> <p>102 f.</p> <p>Dissertação (Mestrado) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Alimentos.</p> <p>Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos.</p> <p>Orientadora: Profa. Dra. Carmen Silvia Fávaro Trindade.</p> <p>1. Fenólicos 2. <i>Spray dryer</i> 3. <i>S. aureus</i> 4. ORAC 5. DPPH. I. Título.</p>
-------	---

É com imensa alegria que dedico este trabalho ao meu marido Guilherme Delfino Calomeni, meu filho Gabriel do Valle Calomeni e meus pais Silmara Ap. Garcia do Valle e Oswaldo Roberto do Valle Jr., que muito me apoiaram e me incentivaram para concluir mais essa etapa da minha carreira.

Agradecimentos

À Profa. Dra. Carmen Sílvia Fávaro Trindade, pela orientação, por compartilhar seu conhecimento, contribuir para o meu crescimento profissional e por ter paciência e compreensão com os acontecimentos que surgiram durante o desenvolvimento de minha dissertação.

Ao especialista de laboratório Marcelo Thomazini, por auxiliar em diversas análises e transferir seus conhecimentos.

Ao Prof. Dr. Severino Matias de Alencar e a especialista de laboratório Adna P. Massarioli, pela disponibilização do laboratório, equipamentos e auxílio com as análises da atividade antioxidante.

À Profa. Dra. Rosemary Aparecida de Carvalho, pelo auxílio da aquisição da película de amendoim que foi utilizada neste trabalho.

À Profa. Dra. Catarina Abdalla Gomide, pelo auxílio nas análises bromatológicas.

Ao Prof. Dr. Júlio Cesar de Carvalho Balieiro, pelo auxílio nas análises estatísticas.

A COPLANA, localizada no município de Jaboticabal, pela doação do subproduto do amendoim (peícula), para que fosse possível realizar este estudo.

A todos os alunos do laboratório de produtos funcionais por trabalharem em equipe sempre se ajudando.

A todos os professores e técnicos de laboratório que me ajudaram de forma direta ou indireta para essa pesquisa.

À Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado para auxílio da realização desta pesquisa.

“A paciência é o baluarte da alma, ela a fortifica e defende de toda perturbação”

Santo Antônio

Biografia

Andressa do Valle Calomeni, filha de Oswaldo Roberto do Valle Jr. e Silmara Ap. Garcia do Valle, casada com Guilherme Delfino Calomeni, nasceu na cidade de Pirassununga interior de São Pulo, em 11 de outubro de 1985.

Graduada em Engenharia de Alimentos pela Universidade de São Paulo na Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos no ano de 2009. Durante a graduação, participou de estágios e iniciação científica no Departamento de Engenharia de Alimentos desta mesma instituição. Pela iniciação científica teve a oportunidade de participar de congresso no exterior (Itália), tendo recebido prêmio de destaque pelo poster apresentado. Realizou estágio na Università Degli Studi di Catania – Facoltà di Agrária (Itália-Scicilia-Catânia) sob orientação do Prof. Dr. Giuseppe Muratore por período aproximado de 3 meses. Na área de pesquisa teve experiência com bioquímica e proteômica, probióticos e processamento de alimentos

Obteve experiência em indústria, estagiou por cinco meses na Companhia Müller de Bebidas, no setor de Qualidade, Pesquisa e Desenvolvimento (Pirassununga-SP).

Trabalhou por dois anos e 1 mês na Companhia Müller de Bebidas, setor de Qualidade Pesquisa e Desenvolvimento, cargo de Analista de Laboratório Jr. (Pirassununga-SP), onde desenvolveu trabalhos como implantação do laboratório de microbiologia, redução de custo, desenvolvimento de novos produtos, especificações técnicas de produtos, análise sensorial, auditoria dos 5S e desenvolvimento de processos.

Trabalhou também, por 10 meses, na empresa Fortitech South America Ind. e Com. Ltda. (hoje DSM), setor de Qualidade, cargo de Analista de Controle de Qualidade Jr. (Campinas-SP), onde desenvolveu trabalhos como análises laboratoriais de vitaminas e minerais (HPLC, titulação, umidade, titulação com equipamento Orion e espectrofotometria) e validação de métodos analíticos.

Adquiriu experiência no mestrado em secagem por atomização e caracterização de produto em pó.

Resumo

CALOMENI, A.V. Utilização de película de amendoim para produção de corante natural em pó: estudo do efeito do processo de atomização na estabilidade, propriedades antioxidante e antimicrobiana do material. 2015. 102 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

A película do amendoim apresenta coloração vermelha intensa e é rica em compostos fenólicos, todavia o extrato líquido é instável e de difícil comercialização. Os objetivos deste trabalho foram extrair os pigmentos da película do amendoim, estudar o processo de secagem por atomização deste extrato, caracterizar os pós obtidos, bem como sua propriedade antioxidante, antimicrobiana e estabilidade durante o armazenamento, sempre comparando com o controle. Quanto a caracterização do extrato líquido foi analisado fenólicos totais, pH, umidade, cinzas, proteínas, lipídeos, açúcares, aflatoxina e acidez. Os extratos foram então misturados com agente carreador nas concentrações de 10, 20 e 30%, estes foram atomizados em *spray dryer* com temperaturas do ar de entrada de 130, 150 e 170°C. Para obtenção da amostra controle, parte do extrato foi liofilizado sem a presença de agente carreador. Os pós obtidos foram caracterizados quanto à umidade, atividade de água, higroscopicidade, morfologia, tamanho das partículas, cor, teor de fenólicos totais, solubilidade, estabilidade, propriedade antimicrobiana e antioxidante pelos métodos: ORAC, DPPH e HPLC-ABTS *on line*. Na caracterização do extrato líquido foram obtidos os seguintes resultados: 0,24% de proteína, 2,31% de açúcares, 0,09% de cinzas, 1,41% de lipídeos, 0,91% de acidez titulável, 42,88 mg de ác. gálico eq./g de extrato (fenólicos totais), pH de 5,30, 90,93% de umidade e 1,81 ng aflatoxina/mL extrato (aflatoxina). Na caracterização dos pós, a umidade foi menor para pós secos a 170°C e para concentração de 10% de maltodextrina e foi sempre menor que o controle. A higroscopicidade foi menor quanto maior a concentração de maltodextrina, pois esta tem baixa higroscopicidade. Temperaturas mais altas geraram pós mais higroscópicos, pois esses tinham menor umidade. Com relação à solubilidade, os valores variaram de 85,60 a 91,91%, obtendo-se maiores valores para pós com maiores concentrações de maltodextrina, pois esta apresenta elevados valores de solubilidade. O controle apresentou solubilidade mais baixa de 77,62%. Já os parâmetros de cor tiveram influência apenas da concentração de maltodextrina, sendo que as amostras com menor concentração apresentaram cor mais acentuada, o que era de se esperar visto que a maltodextrina

apresenta coloração branca. Portanto, o controle sempre apresentou a coloração mais intensa frente aos pós atomizados. A temperatura de 170°C originou pós de superfícies mais lisas, apresentando assim melhor escoamento. Com o estudo de estabilidade, verificou-se que as amostras atomizadas tiveram menor perda de cor em relação à liofilizada, e as amostras com maior concentração de maltodextrina (30%) preservaram melhor os fenólicos totais, destacando-se a temperatura de 150 °C. Em relação à atividade antioxidante, o tratamento T5 se destacou frente aos outros, apresentando o melhor valor de atividade antioxidante por todos os métodos estudados. O extrato da película de amendoim em pó também apresentou atividade antimicrobiana contra as bactérias Gram-positivas *Staphylococcus aureus* e *Listeria monocytogenes*, apresentando ainda capacidade bactericida para *Staphylococcus aureus*. Frente a esse estudo, tem-se na película de amendoim um potencial aditivo natural, podendo ser utilizado como pigmento em pó que apresenta excelente estabilidade, baixa higroscopicidade e alta solubilidade; além de apresentar atividades biológicas como capacidade antioxidante e antimicrobiana.

Palavras-chave: fenólicos; *spray dryer*; *S. aureus*; ORAC; DPPH.

Abstract

CALOMENI, A.V. Use of peanut skin to produce natural dye powder: study of the effect of the atomization process in the stability, antioxidant and antimicrobial properties of the material. 2015. 102 p. M. Sc. Dissertation – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

The peanut skin presents intense red color and is rich in phenolic compounds, however the liquid extract is unstable and difficult to commercialize. The aim of this project was to extract the pigments of peanut skin, study the process of spray drying this extract, characterize the powders as well as its antioxidant properties, antimicrobial properties and storage stability, when compared to the control. The extract was characterized measuring the phenolic compounds, pH, moisture, ash, protein, lipids, sugars, aflatoxin and acidity. The extracts were then mixed with the carrier agent at concentrations of 10, 20 and 30%, these were atomized in a spray dryer at inlet air temperatures of 130, 150 and 170 ° C. To obtain a control sample, part of the extract was freeze-dried without the presence of maltodextrin. The powders were characterized for moisture, water activity, hygroscopicity, morphology, particle size, color, total phenolic content, solubility, stability, antimicrobial and antioxidant properties by the methods: ORAC, DPPH and ABTS HPLC-online. In the analysis of the liquid extract, the following results were obtained: 0.24% protein, 2.31% sugar, 0.09% ash, 1.41% lipid, 0.91% titratable acidity, 42.88 mg of Galic acid eq. / g extract (phenolic), pH of 5.30, 90.93% moisture and 1.81 ng aflatoxin / mL extract (aflatoxin). In the analysis of the powders, moisture was lower for powders dried at 170°C and with 10% maltodextrin concentration and was always lower than the control. The hygroscopicity is lower as higher the concentration of maltodextrin, since the last has low hygroscopicity. Higher temperatures generated more hygroscopic powders, because they reduced moisture. In concern to solubility, the values ranged from 85.60 to 91.91%; higher values were obtained for powders with higher concentrations of maltodextrin, since it has high solubility values. The control showed lower solubility of 77.62%. The color parameters were influenced only by the concentration of maltodextrin; the samples with lower concentrations showed more pronounced color, what was to be expected since maltodextrin is white. Therefore, controls have always presented with more intense color

than the atomized powders. The temperature of 170 °C originated powders with smoother surfaces, thus resulting in better flow. In the evaluation of stability, it was found that the atomized sample suffered lower color loss compared to the freeze dried sample, and samples with higher concentrations of maltodextrin (30%) had better preservation of total phenolics, especially at a temperature of 150°C. In concern to antioxidant activity, the T5 treatment stood out compared to the others, showing the best values of antioxidant activity in all methods studied. The extract of peanut skin in powder also showed antimicrobial activity against Gram-positive bacteria *Staphylococcus aureus* and *Listeria monocytogenes*, with bactericidal properties against *Staphylococcus aureus*. This study clearly showed that peanut skin is a potential natural additive product and may be used as a powdered pigment which has excellent stability, low hygroscopicity and high solubility, besides having biological activities, such as antioxidant and antimicrobial capabilities.

Keywords: phenolics; spray dryer; *S. aureus*; ORAC; DPPH.

Listas de Ilustrações

Figura 1. Esquema de um <i>Spray dryer</i>	23
Figura 2. Materiais usados neste projeto: a) resíduo do amendoim (película da cultivar runner IAC 886), b) extrato da película de amendoim e c) extrato concentrado da película de amendoim.	41
Figura 3. <i>Spray dryer</i> piloto utilizado para a secagem dos tratamentos T2 a T10 deste trabalho.	44
Figura 4. Amostras dos pós obtidos após secagem do extrato da película de amendoim em diferentes temperaturas e concentrações de agente carreador: 1 (T1: extrato liofilizado, 0% de carreador), 2 (T2: 130°C e 10% carreador); 3 (T3: 130°C e 20% carreador); 4 (T4: 130°C e 30% carreador); 5 (T5: 150°C e 10% carreador); 6 (T6: 150°C e 20% carreador); 7 (T7: 150°C e 30% carreador); 8 (T8: 170°C e 10% carreador); 9 (T9: 170°C e 20% carreador); 10 (T10: 170°C e 30% carreador).	44
Figura 5. Variações de cor de acordo com os parâmetros analisados pelo sistema de cor CIELAB (L, a* e b*).	52
Figura 6. Variações de cor de acordo com os parâmetros “Hue Angle” e “Chroma”.	56
Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura das amostras do extrato da película de amendoim atomizado na temperatura de 130°C: a) amostra com 10% de carreador aumentada 500 vezes; b) amostra com 10% de carreador aumentada 1000 vezes; c) amostra com 20% de carreador aumentada 500 vezes; d) amostra com 20% de carreador aumentada 1000 vezes; e) amostra com 30% de carreador aumentada 500 vezes; f) amostra com 30% de carreador aumentada 1000 vezes.	58
Figura 8. Microscopia eletrônica de varredura das amostras do extrato da película de amendoim atomizado na temperatura de 150°C: a) amostra com 10% de carreador aumentada 500 vezes; b) amostra com 10% de carreador aumentada 1000 vezes; c) amostra com 20% de carreador aumentada 500 vezes; d) amostra com 20% de carreador aumentada 1000 vezes; e) amostra com 30% de carreador aumentada 500 vezes; f) amostra com 30% de carreador aumentada 1000 vezes.	59
Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura das amostras do extrato da película de amendoim atomizado na temperatura de 170°C: a) amostra com 10% de carreador aumentada 500 vezes; b) amostra com 10% de carreador aumentada 1000 vezes; c) amostra com 20% de carreador aumentada 500 vezes; d) amostra com 20% de carreador aumentada 1000 vezes; e) amostra com 30% de carreador aumentada 500 vezes; f) amostra com 30% de carreador aumentada 1000 vezes	60
Figura 10. Microscopia eletrônica de varredura da amostra do extrato da película de amendoim liofilizado: a) amostra aumentada 500 vezes; b) amostra aumentada 1000 vezes. Microscopia eletrônica de varredura do agente carreador (maltodextrina) puro: c) amostra aumentada 500 vezes; d) amostra aumentada 1000 vezes.	61
Figura 11. Distribuição do tamanho de partícula das diferentes amostras dos pós com diferentes concentrações de carreador e diferentes temperaturas de secagem: (a) 130°C; (b) 150°C; e (c) 170°C. Malto = maltodextrina.	63

Figura 12. Efeito da estocagem no parâmetro L* (luminosidade): (a) 130°C; (b) 150°C; (c) 170°C e (d) liofilizada.....	66
Figura 13. Efeito da estocagem no parâmetro a* (verde-vermelho): (a) 130°C; (b) 150°C; (c) 170°C e (d) liofilizada.....	67
Figura 14. Efeito da estocagem no parâmetro cor b* (azul-amarelo): (a) 130°C; (b) 150°C; (c) 170°C e (d) liofilizada.....	68
Figura 15. Efeito da estocagem no parâmetro “Hue angle”: para as amostras (a) 130°C; (b) 150°C; (c) 170°C e (d) liofilizada.....	69
Figura 16. Efeito da estocagem no parâmetro “Chroma”: (a) 130°C; (b) 150°C; (c) 170°C e (d) liofilizada.	70
Figura 17. Avaliação da estabilidade dos compostos fenólicos (mg de ác. gálico equivalente/g de pó) das diferentes amostras dos pós com diferentes concentrações de agentes carreadores e diferentes temperaturas de secagem: (a) 130 °C; (b) 150 °C; (c) 170 °C e (d) liofilizada.	72
Figura 18. Cromatogramas obtidos pelo método HPLC-ABTS on line para: (a) amostra liofilizada; (b) tratamento T2 (10% maltodextrina, 130°C).....	75
Figura 19. Halo de inibição para o extrato de película de amendoim liofilizado (T1) e atomizados a diferentes temperaturas e diferentes concentrações de maltodextrina (T2-130°C/10%, T3-130°C/20%, T4-130°C/ 30%, T5-150°C/10%, T6-150°C/20%, T7-150°C/30%, T8-170°C/10%, T9-170°C/20% e T10-170°C/30%) contra <i>Staphylococcus aureus</i> . C+ : controle positivo, C-: controle negativo, 1, 2 e 3 = triplicata	80
Figura 20. Halo de inibição para o extrato de película de amendoim liofilizado (T1) e atomizados a diferentes temperaturas e diferentes concentrações de maltodextrina (T2-130°C/10%, T5-150°C/10%, T8-170°C/10%) contra <i>Listeria monocytogenes</i>	80

Lista de tabelas

Tabela 1. Principais características de três cultivares de amendoim.....	16
Tabela 2. Limites máximos admissíveis de concentração de aflatoxinas em alimentos no Brasil conforme Resolução - RDC no 274, de 15 de outubro de 2002 ANVISA.....	18
TABELA 3. Ensaios para secagem dos extratos obtidos do subproduto de amendoim (película) mostrando as variáveis testadas e seus níveis	31
TABELA 4. Dados obtidos para caracterização do extrato líquido concentrado. Todos os valores foram expressos em base úmida.....	42
TABELA 5. Resultados do rendimento (%), umidade (%), higroscopicidade (g de água absorvida/g de pó), solubilidade (%) e temperatura de saída (°C) para os tratamentos.....	45
TABELA 6. Resultados dos parâmetros de cor a*, b* e L para os tratamentos.....	46
TABELA 7. Resultados da análise de cor de “Chroma” e “Hue angle” para os tratamentos.....	46
TABELA 8. Resultados do rendimento (%) para os tratamentos atomizados.....	47
TABELA 9. Resultados da umidade (%) para os tratamentos.....	48
TABELA 10. Resultados da higroscopicidade (g de água absorvida/g de pó) para os tratamentos.....	49
TABELA 11. Resultados da solubilidade (%) para os tratamentos.....	50
TABELA 12. Resultados de cor (parâmetro a*) para os tratamentos.....	52
TABELA 13. Resultados de cor (parâmetro b*) para os tratamentos.....	54
TABELA 14. Resultados de cor (parâmetro L*) para os tratamentos.....	55
TABELA 15. Resultados de cor (“Hue angle”) para os tratamentos.....	56
TABELA 16. Resultados de cor (“Chroma”) para os tratamentos.....	57
TABELA 17. Tamanho médio das partículas (µm) para os diferentes tratamentos.....	64
TABELA 18. Diferença total de cor para os tratamentos mantidos estocados.....	71
TABELA 19. Perda total (%), constante de reação (k) e tempo de meia vida (t _{1/2}) em relação a fenólicos totais para as amostras, após os 120 dias de estocagem a 25 °C.....	73
TABELA 20. Teor de fenólicos totais e atividade antioxidante pelos métodos ORAC, DPPH, e HPLC-ABTS para as amostras atomizadas.....	74
TABELA 21. Zona de inibição para o extrato de película de amendoim liofilizado (T1) e atomizados a diferentes temperaturas e diferentes concentrações de maltodextrina (T2-130°C/10%, T3-130°C/20%, T4-130°C/ 30%, T5-150°C/10%, T6-150°C/20%, T7-150°C/30%, T8-170°C/10%, T9-170°C/20% e T10-170°C/30%) contra os microorganismos patogênicos testados.....	79
TABELA 22. Concentração inibitória mínima (CIM) e concentração bactericida mínima (CBM) para o extrato de película de amendoim liofilizado (T1) e atomizados a diferentes temperaturas e diferentes concentrações de maltodextrina (T2-130°C/10%, T3-130°C/20%, T4-130°C/ 30%, T5-150°C/10%, T6-150°C/20%, T7-150°C/30%, T8-170°C/10%, T9-170°C/20% e T10-170°C/30%) contra os microorganismos patogênicos testados.....	82

Sumário

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1. AMENDOIM E SUBPRODUTOS.....	16
2.2. CORANTES E PIGMENTOS NATURAIS.....	19
2.3. FENÓLICOS TOTAIS.....	21
2.4. SECAGEM POR <i>SPRAY DRYER</i>	23
2.5. AGENTES CARREADORES.....	24
2.6. ATIVIDADE ANTIOXIDANTE	26
2.7. ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.....	27
3. MATERIAL E MÉTODOS	29
3.1. MATERIAIS.....	29
3.1.1. <i>Matéria-prima</i>	29
3.2. MÉTODOS.....	29
3.2.1. <i>Preparo do extrato</i>	29
3.2.2. <i>Caracterização do extrato líquido</i>	29
3.2.3. <i>Determinação de aflatoxina no extrato líquido</i>	30
3.2.4. <i>Preparo do controle (liofilizado)</i>	30
3.2.5. <i>Atomização por spray dryer</i>	30
3.2.6. <i>Rendimento dos processos de secagem</i>	31
3.2.7. <i>Caracterização do pó obtido</i>	32
3.2.8. <i>Atividade antioxidante</i>	34
3.2.9. <i>Atividade antimicrobiana</i>	38
3.2.10. <i>Estudo da estabilidade dos compostos fenólicos</i>	39
3.2.11. <i>Análise estatística dos resultados</i>	40
4. RESULTADOS.....	41
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO LÍQUIDO	41
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS OBTIDOS.....	43
4.2.1. <i>Rendimento do processo</i>	47
4.2.2. <i>Teor de umidade</i>	48
4.2.3. <i>Higroscopicidade</i>	49
4.2.4. <i>Solubilidade</i>	50
4.2.5. <i>Cor instrumental</i>	51
4.2.6. <i>Morfologia das partículas</i>	58
4.2.7. <i>Distribuição e diâmetro médio das partículas</i>	63
4.3. ESTABILIDADE DAS AMOSTRAS.....	65
4.3.1. <i>Nos parâmetros de cor</i>	65
4.3.2. <i>Estabilidade dos compostos fenólicos totais</i>	72
4.4. ATIVIDADE ANTIOXIDANTE	74
4.5. ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.....	79
5. CONCLUSÃO	85
6. REFERÊNCIAS.....	87
7. APÊNDICE A – TRABALHOS PUBLICADOS	97

1. Introdução

O Brasil é considerado uma forte potência para o agronegócio, haja vista que em 2011 houve uma expansão real de 5,73% do Produto Interno Bruto associado a essa área econômica (CEPEA, 2012). Em 2010, o setor agroindustrial cresceu 4,7% (IBGE, 2012), porém, acompanhado desse crescimento, aumentou também a produção de resíduos industriais. Nos dias atuais ainda não se tem um grande aproveitamento desses resíduos, mas com o aumento da busca por sustentabilidade das empresas, faz-se necessário ampliar os estudos para uma possível reutilização desses resíduos.

A sustentabilidade, que tem estado em voga no século XXI, pode ser definida como a capacidade do ser humano interagir com o mundo preservando o meio ambiente para não comprometer os recursos naturais das gerações futuras. Em busca de tal sustentabilidade, vários órgãos fiscalizadores realizam constantes revisões em legislações relacionadas a resíduos, como a RDC 306/04, resolução da ANVISA (ANVISA, 2012) e a Res 404/08 do CONAMA (CONAMA, 2012). Muitas empresas buscam também a certificação ISO 14000, para se enquadrar num grupo que não agride o meio ambiente e que se apresenta com qualidade e boa intenção para seus clientes e consumidores.

Fora a preocupação com o meio ambiente, as pessoas almejam cada vez mais uma vida saudável apesar do stress da vida moderna. Sendo assim, aumenta a busca por alimentos saudáveis e práticos, que não demandem muito tempo para ser preparados. Para atingir essa meta, são realizadas cada vez mais pesquisas para o desenvolvimento de alimentos saborosos e naturais, restringindo a quantidade de aditivos sintéticos em prol de compostos naturais. Dessa forma, é imprescindível estudar o aproveitamento de resíduos agroindustriais para aplicações tecnológicas, como corantes naturais, antioxidantes, aromas naturais, antimicrobianos e outros.

O cultivo de amendoim no Brasil ganhou forças na década de 1970 com o Programa Nacional do Alcool (Proálcool), pois foi realizado na entressafra da cana de açúcar. Além de manter o mercado aquecido por todo o ano, a rotatividade com o amendoim garante melhor fertilidade ao solo. Além disso, permite melhor aproveitamento dos resíduos da cana e proporciona nitrogenação do solo, reduzindo a necessidade de adubação nitrogenada no plantio da cana (CARVALHO, 2006).

No Brasil, tem-se oficialmente registro de dezoito cultivares de amendoim para plantio comercial e reprodução de sementes certificadas, porém, poucos são efetivamente utilizados. Segundo informações da ABICAB (2012), predominam em São Paulo dois

cultivares: Runner IAC 886 e IAC Tatu ST, ambos difundidos pelo Instituto Agrônomo de Campinas.

O estado de São Paulo é o maior produtor de amendoim do Brasil, concentrando 80% da produção brasileira. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), o Brasil produziu, na safra de 2010/2011, 242.3 mil toneladas de amendoim. O produto destina-se principalmente à indústria de confeitaria, venda/consumo in natura, exportação e fabricação de óleo (ABICAB, 2012). No processamento do amendoim gera-se uma grande quantidade de resíduo, proveniente da casca e da película que recobre os grãos.

Estudos conduzidos com o extrato alcoólico obtido da película do amendoim demonstraram que este material é rico em compostos fenólicos, que conferem coloração vermelha intensa para este extrato e apresentam propriedade antioxidante e antimicrobiana (NEPOTE; GROSSO; GUZMAN, 2002; YU et al. 2006; YU; AHMEDNA; GOKTEPE, 2010). Portanto, trata-se de um resíduo agroindustrial com potencial para utilização na produção de pigmentos naturais, com propriedades funcionais.

Muitos alimentos industrializados perdem sua coloração durante o processamento ou não apresentam cor originalmente, com isso faz-se necessário o uso de corantes para suplementar ou realçar a coloração perdida, sendo este um recurso para atrair o consumidor.

Os corantes orgânicos sintéticos artificiais substituíram muitos corantes naturais, devido à sua maior estabilidade, poder de coloração, maior faixa de coloração e menor preço, além de garantir a uniformidade dos alimentos produzidos em larga escala. Contudo, esses aditivos não são totalmente inofensivos (PRADO; GODOY, 2004)

Os corantes artificiais geram muitas controvérsias, que envolvem consumidores, indústrias, pesquisadores e governos. Muitos corantes artificiais estão presentes em alimentos por questões de hábitos alimentares. A aparência, segurança, aceitabilidade e características sensoriais dos alimentos são todas afetadas pela cor. Embora esses efeitos não alterem as características de sabor, eles interferem na escolha dos produtos (PRADO; GODOY, 2004).

Claro está, portanto, a importância dos corantes no mercado alimentício atual. Levando então em consideração a busca incessante por sustentabilidade e por uma vida saudável, temos no amendoim uma promissora aposta, já que se poderia obter de sua casca um corante natural. Teríamos assim, de um resíduo antes não aproveitado, um recurso de grande demanda no mercado atual.

Assim, o objetivo deste projeto foi a produção de um pigmento natural em pó a partir da película de amendoim. Foi estudado o efeito do processo de atomização nos compostos fenólicos, na propriedade antimicrobiana e antioxidante do material obtido.

2. Revisão da literatura

2.1. Amendoim e subprodutos

O amendoim é uma leguminosa que teve origem na América do Sul, rica em óleo, proteínas e vitaminas, além de ser importante fonte de energia e aminoácidos. Atualmente o amendoim é apreciado em praticamente todos os países pelo seu incomparável sabor e versatilidade de uso em pratos salgados, em doces e pela indústria de óleos, entre outras aplicações (EMBRAPA, 2014)

São Paulo destaca-se como o maior produtor nacional desse produto e, atualmente, o Sudeste do Brasil é a região com a maior área plantada (mais de 70%), seguido pela região Nordeste (cerca de 15%), cujos principais estados produtores são Bahia, Ceará, Sergipe e Paraíba (EMBRAPA, 2014).

O Brasil apresenta atualmente registro de dezoito cultivares de amendoim para plantio comercial e reprodução de sementes certificadas, dentre essas cultivares é possível analisar diversas características, desde a forma de cultivo até características físicas como, por exemplo, a cor da película (ABICAB, 2012). Na Tabela 1, estão explicitadas algumas diferenças entre três cultivares.

TABELA 1. Principais características de três cultivares de amendoim.

Características	IAC 213	IAC Tatu ST	Runner IAC 886
Porte	Rasteiro	Ereto	Rasteiro
Ciclo (DAP)	120-125	90-110	125-130
Número de sementes/vagem	2	3	2
Cor da semente	Vermelha	Vermelha	Rosada
Rendimento % (peso grão/peso total)	71,04	70,71	75,39
Peso de 100 grãos (g)	40-50	30-40	50-70
Formato da semente	Arredondada	Irregular	Oblonga
Teor de óleo na semente (%)	46-48	47-49	46-48
Resistência à mancha preta	S	S	MS-S
Resistência à mancha castanha	MR	S	MR
Resistência à ferrugem	S	S	S
Produtividade potencial (kg/ha)	4.925	3.990	6.418
DAP: dias após plantio S: suscetível MS: moderadamente suscetível MR: moderadamente resistente			

Fonte: ABICAB, 2012.

Uma das grandes preocupações com amendoim e seus subprodutos é a contaminação por aflatoxinas, que apresentava níveis elevados. Conforme demonstrado por meio da análise de amendoim, as regiões Sul e Sudeste, apresentavam, respectivamente, 27% e 49% dos valores de suas amostras contaminadas com mais de 30 µg/kg de aflatoxinas totais (FACCA e DALZOTO, 2010).

Segundo HUSSEIN e BRASEL (2001) existem mais de 20 tipos de moléculas similares designadas aflatoxinas, porém, devido a sua elevada toxicidade, os principais tipos de interesse são B1, B2, G1 e G2. A aflatoxina B1 é a mais encontrada em cereais. As aflatoxinas são compostos heterocíclicos, possuem um núcleo central cumarínico ligado a uma estrutura bi-furanóide e distinguem-se cromatograficamente por sua fluorescência sob luz ultravioleta. A aflatoxina B1 (AFB1) e aflatoxina B2 (AFB2) têm fluorescência azul (B de “blue”) e aflatoxina G1 (AFG1) e aflatoxina G2 (AFG2) têm fluorescência verde amarelada (G de “green”) (SILVA, 2005).

Desde 2001, a Agência Nacional da Vigilância Sanitária (ANVISA) afirma que, a qualidade do produto tem melhorado e atualmente, o índice de irregularidade dos produtos vendidos no mercado é de 7%, em contraste com o percentual de 40% observado em 2001 (EIZENDEHER, 2005).

Em janeiro de 2001, foi criado o Pró –Amendoim, com o apoio da Associação Brasileira de Chocolate, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados (ABICAB). Este projeto nasceu da união de produtores e das indústrias de amendoim e seus derivados que eram associados à ABICAB, e representavam 65% da produção do setor, com o objetivo de estabelecer um programa de autorregulamentação no setor, monitorando a qualidade dos produtos feitos com amendoim de maneira sistemática e metódica (ABICAB, 2014).

Como objetivo do Pró-Amendoim, tem-se: gerar segurança para o público consumidor e canais de distribuição; dar credibilidade para o setor do amendoim; facilitar a identificação dos bons produtos e bons fabricantes; desenvolver uma imagem que seja sinônimo de qualidade; aumentar o consumo de amendoim através de maior segurança e credibilidade; e dar segurança aos fabricantes e consumidores. Faz parte do projeto a coleta de amostras das empresas que comercializam produtos de amendoim, realizar as análises e, caso o produto não tenha a qualidade necessária, notificar a empresa e orientar a tomada de providências para melhoria na qualidade do produto. Quando isso não acontece, a indústria é denunciada à ANVISA (FACCA e DALZOTO, 2010).

Na Tabela 2, a seguir é possível verificar alguns valores de aflatoxina permitidos pela ANVISA em alguns alimentos.

TABELA 2. Limites máximos admissíveis de concentração de aflatoxinas em alimentos no Brasil conforme Resolução - RDC no 274, de 15 de outubro de 2002, ANVISA.

Alimento	Aflatoxina	Limite
1. Leite	M 1 M 1	0,5 µg/L 5,0 µg/kg
1.1. Leite fluído		
1.2. Leite em pó		
2. Milho	B1 + B2 + G1 + G2	20,0 µg/kg
2.1. Milho em grão (inteiro, partido, amassado, moído)		
2.2. Farinhas ou sêmolos de milho		
3. Amendoim	B1 + B2 + G1 + G2	20,0 µg/kg
3.1. Amendoim (com casca, descascado, cru ou tostado)		
3.2. Pasta de amendoim (pasta de amendoim ou manteiga de amendoim)		

RDC nº 274, de 15 de outubro de 2002. Brasília, 2002. Disponível em: <www.anvisa.gov.br>.

Da produção de alimentos a base de amendoim, tais como manteiga de amendoim, o amendoim lanche e produtos de confeitaria; tem-se como subproduto a película do amendoim, a qual é utilizada principalmente como alimento animal. Este subproduto contém 12% de proteína, 16% de gordura e 72% de carboidratos e é rica em polifenóis (NEPOTE; GROSSO; GUZMAN, 2002). O total de compostos fenólicos na película de amendoim desengordurada foi relatado como 140-150 mg/g de película seca (NEPOTE; GROSSO; GUZMAN, 2002), dependendo do solvente utilizado. Outro estudo descobriu que o total de compostos fenólicos de película não desengordurada foi de cerca de 90-125 mg/g de película seca, incluindo os ácidos fenólicos, flavonóides e resveratrol (YU; AHMEDNA; GOKTEPE, 2005).

A película do amendoim é consumida como parte do alimento em diversas áreas do mundo sem efeitos adversos, sendo qualificada como um produto GRAS (*Generally Recognized as Safe*). Dentre suas propriedades, o extrato da película do amendoim possui atividade antioxidante in vitro maior que a da vitamina C e do Trolox (vitamina E) (YU; AHMEDNA; GOKTEPE, 2005), sendo sugerido que tal extrato apresentaria potencial para prevenir a oxidação lipídica.

Estudos sugerem que a película do amendoim contém procianidinas, que são compostos polifenólicos geralmente encontrados em casca de pinheiro, uva (sementes e película), cacau, cereja e maçãs. As procianidinas apresentaram, em estudos com animais, diversas propriedades benéficas à saúde, como por exemplo, a inibição da peroxidação lipídica quimicamente induzida, da fragmentação de DNA e da apoptose celular subsequente. Em estudos com ratos submetidos à dieta aprimorada com procianidina,

observou-se maior atividade antioxidante do plasma e coração menos susceptível ao dano de isquemia/reperfusão induzido por íons de ferro e cobre. Estudos com humanos também mostraram que a dieta rica em procianidinas diminui/inibe a peroxidação lipídica do colesterol LDL e aumenta a capacidade de anti-oxidação dos radicais livres, dentre outros benefícios apresentados pelo autor do trabalho (YU; AHMEDNA; GOKTEPE, 2005).

Devido às diferenças das cultivares de amendoim, é possível encontrar também potenciais antioxidantes e antimicrobianos diversos em cada cultivar. Sendo assim, faz-se necessário a realização de mais estudos nessa área.

2.2. Corantes e pigmentos naturais

Nos dias atuais é muito comum a utilização de corantes e pigmentos nas indústrias alimentícias com a finalidade de aumentar a atratividade e aceitabilidade dos produtos pelos consumidores (RIGONI, 2006). A utilização dos corantes se faz necessária devido à perda de cor durante o processamento dos alimentos e sua estocagem e também para uniformizar a cor e colorir alimentos que eram originalmente incolores, tornando-os assim mais atrativos ao consumidor (ANGELUCCI, 1989).

As classes dos corantes alimentícios se distinguem basicamente em duas, os sintéticos e os naturais. Os corantes sintéticos apresentam menor custo e maior estabilidade, porém o número desses corantes tem diminuído cada vez mais nos países desenvolvidos, sendo substituídos por pigmentos naturais (CONSTANT, STRINGHETA e SANDI, 2002).

O Brasil possui em sua legislação as seguintes denominações de corantes: corante orgânico natural, corante orgânico sintético artificial, corante orgânico sintético idêntico ao natural e corante inorgânico (ANVISA, 2012).

Corante orgânico natural é aquele obtido a partir de vegetal, ou eventualmente, de animal, cujo princípio corante tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado. Corante orgânico sintético é aquele obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processo tecnológico adequado. Por sua vez, corante artificial é o corante orgânico sintético não encontrado em produtos naturais. Por outro lado, corante orgânico sintético idêntico ao natural é o corante orgânico sintético cuja estrutura química é semelhante à do princípio ativo isolado de corante orgânico natural. Por fim, corante inorgânico é aquele obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados a seu emprego em alimento (ANVISA, 2012).

Em 07.08.1987, no Brasil, a Portaria 17, proibiu a utilização de alguns corantes sintéticos, como: amarelo ácido, azul de indatreno, vermelho sólido E, escarlata GN e laranja GCN (ANVISA, 2001). Tendo a diminuição desses corantes e verificando a necessidade de substituir diversos corantes artificiais, faz-se necessário desenvolver pesquisas a partir de fontes naturais, visando diminuir (ou eliminar), gradativamente, a dependência pelos corantes alimentícios sintéticos no processamento de alimentos (FRANCIS, 1989).

As antocianinas são as principais responsáveis pela coloração vermelha intensa; dentre as substâncias que conferem cor, elas podem representar uma alternativa promissora para o fornecimento da cor vermelha aos alimentos, a partir de fontes naturais, pois são hidrossolúveis, o que facilita sua incorporação em sistemas aquosos. Além disso, as antocianinas podem substituir os corantes artificiais vermelho 40, ponceau 4R, eritrosina e bordeaux S (SILVA et al. 2010).

Muitos estudos para produção de pigmentos naturais são realizados com *spray dryer* e na presença de agentes carreadores, pois se consegue obter corantes que apresentam maior vida de prateleira e com melhores propriedades físico-químicas.

Cai e Corke (2000), fizeram pigmentos naturais betacianina com extrato de Amarantho utilizando misturas de variedades de maltodextrina (25DE/10DE) como carreador e variações de temperatura de secagem e obtiveram assim pigmentos com uma vida de prateleira mais longa (63,6 semanas) e este pigmento em pó foi superior em suas propriedades físico-químicas que o pó vermelho beterraba comercial.

Souza et al. (2014 e 2015) produziram pigmentos em pó a partir dos subprodutos de vinificação da uva tinta, variedade Bordô (*Vitislabrusca*), por meio da secagem em *spray dryer*, utilizando maltodextrina como agente carreador e verificaram que as amostras contendo maltodextrina conservaram mais as antocianinas e a cor, quando comparadas com as amostras liofilizada e o extrato líquido, indicando que o processo de secagem por atomização na presença do carreador promoveu efeito protetor a esses compostos e, portanto, a cor e propriedades biológicas do material obtido.

Tonon, Brabet e Hubinger (2010), também verificaram maior estabilidade do pigmento de antocianina produzido por secagem em *spray dryer* do suco de açaí e protegidos com o agente carreador maltodextrina 10DE.

Existe uma patente onde a película de amendoim foi utilizada para produção de pigmento em pó, registrada com o número CN102352119-A, de autoria de CUI, LI, LIU, LU, MA, WEI, YAN, ZHANG, ZHAO, de 2012. Nesta patente foi preparado um extrato

de película de amendoim com etanol, que depois foi concentrado, diluído em água, centrifugado para remover impurezas, o sobrenadante foi introduzido em uma coluna de adsorção preenchida com resina macroporosa e lavada com água para remoção do açúcar, eluída com solução alcoólica, concentrada e atomizada.

Muitos estudos ainda são realizados com diversos extratos naturais para obtenção de maior número e melhores qualidades de pigmentos naturais, para substituição de corantes sintéticos.

2.3. Fenólicos totais

Os compostos fenólicos estão distribuídos largamente na natureza, mais de 8000 compostos fenólicos já foram detectados em plantas. Esse amplo e complexo grupo faz parte dos constituintes de uma variedade de vegetais, frutas e produtos industrializados. Os fenólicos podem ser pigmentos, ou produtos do metabolismo secundário, normalmente derivado de reações de defesa das plantas contra agressões do ambiente. Esses compostos atuam como antioxidantes, não só pela capacidade de doar hidrogênio ou elétrons, mas também devido seus radicais intermediários estáveis, que impedem a oxidação de vários ingredientes do alimento, principalmente de lipídios (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995)

Os compostos fenólicos são definidos como substâncias que possuem um anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo seus grupos funcionais. Os compostos fenólicos das plantas enquadram-se em categorias, como fenóis simples, ácidos fenólicos (derivados de ácidos benzóico e cinâmico), cumarinas, flavonóides, estilbenos, taninos condensados e hidrolisáveis, lignanas e ligninas (NACZK; SHAHIDI, 2004).

As propriedades redutoras e a estrutura química dos compostos fenólicos originam atividade antioxidante destes. Estas características desempenham um papel importante na neutralização ou sequestro de radicais livres e quelação de metais de transição, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo. Os intermediários formados pela ação de antioxidantes fenólicos são relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático presente na estrutura destas substâncias (HASLAM, 1996; SOARES, 2002; CHUN et al., 2005).

Entre os polifenóis que vem sendo identificados para o amendoim estão as proantocianidinas (APPELDOORN et al., 2009; HA; POKORNÝ; SAKURAI, 2007; LOU et al., 1999; 2004), ácidos fenólicos, flavonóides (YU; AHMEDNA; GOKTEPE,

2005), o estilbeno resveratrol (BALLARD et al., 2010; FRANCISCO; RESURRECCION, 2009b; HA; POKORNÝ; SAKURAI, 2007) e flavonols (FRANCISCO; RESURRECCION, 2009b). O amendoim também é fonte de isoflavonas como a genisteína e daidzeína. A quantidade pode variar em função da cultivar, maturidade, cor, tamanho e condições de crescimento (CHUKWUMAH, WALKER; VERGHESE, 2009).

A película do amendoim é uma fonte de compostos fenólicos, então seu escurecimento de acordo com a intensidade da torrefação, deve estar associado à polimerização destes. Esses rearranjos podem limitar a eficácia destes compostos em relação à sua atividade antioxidante, mas ao contrário do que se espera a capacidade antioxidante não tem se alterado (DAVIS et al., 2010). Quanto maior o tempo e temperatura de torra têm-se como resultado formação de produtos da reação de Maillard que apresentam atividade antioxidante (CAMMERER; KROH, 2009). Produtos da reação de Maillard são solúveis em extratos lipofílicos, preparados a partir do amendoim torrado e estes compostos são, por sua vez, capazes de apresentar maior capacidade antioxidante nesses extratos (DAVIS et al., 2010). Estas são afirmações importantes, principalmente em relação ao amendoim blanchado, cuja retirada da película é feita com aquecimento do grão e a retirada da película por abrasão.

Normalmente, apenas os leves tratamentos térmicos (<135°C, 15 minutos) podem aumentar ainda mais a capacidade antioxidante de películas de amendoim. Assim, as películas de amendoim geradas pela indústria de processamento nos dias atuais exigem pouco ou nenhum tratamento térmico para maximizar a extração dos compostos bioativos que contêm (FRANCISCO; RESURRECCION, 2009a).

Segundo Yu, Ahmedna e Goktepe (2005) os métodos de retirada da película do amendoim (retirada manual; aquecimento em água e posterior resfriamento natural ou torra e posterior resfriamento manual) influenciaram no conteúdo de fenólicos totais e na atividade antioxidante. Os autores relataram fenólicos totais de 0,32; 0,28 e 0,03 mg.mL⁻¹ nos extratos de películas extraídas por torra, retirada manual e aquecimento em água, respectivamente. A atividade antioxidante total foi 4,86; 4,33 e 3,85 mM TEAC.mM⁻¹ de fenólicos totais, respectivamente. Yu et al. (2006) relataram que a torra apresentou efeitos limitados nos fenólicos totais, enquanto que o processo de retirada da película por aquecimento causou 89% de perda. Fenólicos totais em películas retiradas manualmente, torradas e por aquecimento em água foram 130,0; 124,0 e 14,4 mg/g de película, respectivamente.

2.4. Secagem por *spray dryer*

Spray dryers são equipamentos nos quais a secagem se faz por pulverização em processo contínuo e nos quais um líquido ou pasta é transformado em produto seco, caracterizando-se pelo tempo de secagem relativamente mais curto que nos outros secadores. O processo consiste basicamente na atomização do líquido em um compartimento que recebe um fluxo de ar quente. A rápida evaporação da água permite manter baixa a temperatura das partículas, de maneira que a alta temperatura do ar de secagem não afete demais o produto (TANAKA, 2007).

O *spray dryer* vem sendo aplicado para a secagem em larga escala de produtos das linhas alimentícias e farmacêuticas. Ele apresenta grande versatilidade, desde escalas laboratoriais (mL/h) até escalas industriais (dezenas de ton/h). Devido ao pequeno tempo de permanência dos produtos na câmara de secagem, ele ficou sendo o principal equipamento para secagem de materiais sensíveis ao calor, como extratos e produtos oriundos de plantas, corantes, microorganismos, produtos com leveduras, enzimas e proteínas. Outra área em que esse equipamento vem se enquadrando é a de microencapsulação. Sua eficiência se deve ao aumento da área de contato do material a ser seco com o ar quente. Este princípio atua na secagem por nebulização. Se considerar que o material assume a forma de esfera ao ser atomizado por um bico de spray, pode-se analisar que, quando se diminui o diâmetro pela metade, aumenta-se em 8 vezes a área superficial, o que o deixa com uma característica excelente (ROSA; TSUKADA; FREITAS). A Figura 1 representa um *spray dryer*.

Figura 1.Esquema de um *Spray dryer*.

Fonte: Tanaka, 2007

As características finais do produto em pó obtido em um processo de secagem por atomização dependem de algumas variáveis de processo, tais como as características do líquido atomizado (teor de sólidos, tamanho das partículas e viscosidade), tipo e mecanismo de funcionamento do atomizador e das características do ar de secagem e características do agente carreador. É importante que o processo seja otimizado, a fim de se obter produtos com melhores características sensoriais e menores perdas nutricionais, além de um melhor rendimento de secagem.

Os principais agentes carreadores utilizados para desidratação de alimentos são os amidos e seus derivados, algumas gomas e proteínas. No caso dos sucos de frutas, os carreadores mais comumente utilizados têm sido as maltodextrinas e a goma arábica, a primeira foi o carreador escolhido para a realização deste projeto.

2.5. Agentes carreadores

Em microencapsulação é muito comum a utilização de agentes carreadores, estes promovem um melhor manuseio do produto final obtido e conferem maior proteção contra a adsorção de umidade do ambiente tornando-o menos higroscópico. Muitos estudos são realizados para a determinação química e estabilidade das antocianinas e tem-se dado foco ao desenvolvimento de técnicas que aumentem a estabilidade, aplicabilidade e versatilidade de seu uso (OLIVEIRA; PETROVICK, 2010).

Na secagem por spray dryer utiliza-se comumente a maltodextrina com baixa dextrose equivalente, xaropes de glicose, frutose, goma arábica, pectina, lactose, proteínas, agentes antiulectantes, entre outros, para aumentar a temperatura de transição vítrea e possibilitar a utilização de temperaturas mais altas para obtenção de produtos com menor umidade e mais estáveis (DIB TÁXI et al., 2000).

A maltodextrina (produto da hidrólise do amido) é o agente carreador mais comum na secagem de sucos de frutas, pois é um material inodoro, de baixo custo e possui baixa viscosidade em altas concentrações. A goma arábica (um exsudato da seiva da árvore do gênero *Acácia*) é a única entre as gomas alimentícias com alta solubilidade e baixa viscosidade em solução, sendo assim também utilizada na secagem de sucos de frutas (FERRARI et al., 2012; TONON; BRABET; HUBINGER, 2010; CANO-CHAUCA et al., 2005). Os amidos modificados também são utilizados na encapsulação de compostos bioativos e substâncias voláteis, oferecendo boa proteção e estabilidade (CHARVE e REINECCIUS, 2009; BARANAUSKIENÉ et al., 2007).

A classificação da maltodextrina se dá pelo DE, que está relacionado com o grau de polimerização (GP) da molécula de amido, onde $DE=100/GP$. O GP indica o número de unidades monoméricas ou monossacarídeos. O DE é um valor médio, pois a maltodextrina consiste de uma mistura de polímeros de vários tamanhos (glicose, maltose, oligossacarídeos e polissacarídeos). A maltodextrina é considerada um aditivo seguro para o ser humano, esta se apresenta na forma de um pó branco ou solução concentrada e é solúvel em água (LOPEZ, 2004).

A maltodextrina apresenta também baixa higroscopicidade, evitando assim a aglomeração de partículas, tem efeito antioxidante, mostra retenção de voláteis na faixa de 65% a 80% e possui baixo poder emulsificante, além de apresentar baixo custo (KENYON & ANDERSON, 1988)

Cai e Corke (2000) observaram o efeito da maltodextrina em seu trabalho com microencapsulação de betacianinas. Os resultados obtidos pelos autores indicaram uma redução superior a 50% na higroscopicidade da betacianina produzida com a adição de maltodextrina, em relação à produzida sem adição desse agente.

Silva et al. (2010) utilizaram maltodextrina e goma arábica como agentes encapsulantes em três proporções, para a secagem por *spray drying* do extrato da casca de jabuticaba. Os corantes mostraram-se mais estáveis à luz quando a maltodextrina foi utilizada na proporção de 30%.

Tonon et al. (2009) estudaram a variação da concentração de maltodextrina na secagem da polpa de açaí por *spray drying* a 170°C. Foram utilizadas concentrações de 10, 20 e 30%, e com o aumento da concentração obteve-se pós menos higroscópicos, com valores de 17,56; 15,15 e 14,15%, respectivamente, mostrando que houve diferença significativa entre as concentrações, o que se deve a característica de baixa higroscopicidade da maltodextrina.

Souza et al. (2014 e 2015) estudaram o processo de secagem em *spray dryer* (com maltodextrina como carreador) dos extratos obtidos dos subprodutos da vinificação da uva Bordô, onde produziram pós com baixa higroscopicidade, alta solubilidade e estabilidade, além de grande potencial biológico.

Em função dos estudos apresentados, optou-se pela utilização de maltodextrina como agente carreador, no presente trabalho.

2.6. Atividade antioxidante

Os radicais livres e outros oxidantes são os causadores do envelhecimento e doenças degeneativas associadas ao envelhecimento, como câncer, doenças cardiovasculares, catarata, declínio do sistema imune e disfunções cerebrais. Os compostos antioxidantes controlam a produção desses radicais livres, que podem ter origem endógena (por ex., superóxido dismutase), ou serem provenientes da dieta alimentar e outras fontes.

A classificação dos antioxidantes se dá em dois grupos, os primários e os secundários. Os antioxidantes primários interrompem a cadeia de radicais, cedendo hidrogênio a um radical lipídico livre e assumindo a forma de radical estável. Os secundários reduzem o processo de iniciação, utilizando agentes quelantes de metais (GORDON, 1990).

Dos antioxidantes sintéticos se destacam o hidroxianisol de butila (BHA) e o hidroxitolueno de butila (BHT) (RICE-EVANS; MILLER; PAGANGA, 1996) e entre os naturais, tocoferóis (vitamina E), ácido ascórbico (vitamina C), polifenóis, selênio e carotenóides (VALKO et al., 2004; EL-AGAMEY et al., 2004; OMONI; ALUKO, 2005; HASLAM, 1996).

Compostos fenólicos também são excelentes antioxidantes, onde agem como redutores de oxigênio singlete, atuando nas reações de oxidação lipídica, assim como na quelação de metais (SATUÉ-GARCIA; HEINONEN; FRANKEL, 1997; HOPIA; HEINONEN, 1999).

Algumas frutas apresentam compostos antioxidantes em altas concentrações, como a acerola com grandes concentrações de ácido ascórbico e o morango, amora e açaí, onde predominam determinados grupos de flavonóides como antocianinas, flavonóis e flavonas (ASSIS; LIMA; OLIVEIRA, 2001; CORDENUNSI et al., 2005; MAATTA-RIIHINEN; KAMAL-ELDIN; TORRO-NEN, 2004; POZO-INSFRAN; BRENES; TALCOTT, 2004)

Souza et al. (2014), estudaram a atividade antioxidante dos extratos em pó obtidos dos subprodutos da uva Bordô (variando concentração de agente carreador e temperatura de secagem) e como resultado todas as amostras apresentaram altos teores de flavonóides totais, antocianinas, proantocianidinas e elevados valores de atividade antioxidante variando de 314,06 a 441,04 $\mu\text{molesTE/g}$ de extrato seco pelo método DPPH e de 993,32 a 1138,68 $\mu\text{molesTE/g}$ de extrato seco pelo método FRAP.

Bergamaschi (2010) avaliou a atividade antioxidante por meio de métodos distintos (DPPH, EC50, ABTS•+, auto-oxidação do sistema beta-caroteno/ácido linoléico, FRAP e a estabilidade oxidativa em Rancimat) dos extratos aquosos e etanólico de dez resíduos vegetais. Os resíduos vegetais apresentaram atividade antioxidante pelos métodos de DPPH, ABTS, beta-caroteno, Rancimat e FRAP, destacando-se dentre eles a película de amendoim e o talo de beterraba. Dentre os tipos de solventes se destacou o etanol, onde os extratos apresentaram maiores valores de atividade antioxidante na maioria dos testes utilizados quando comparados aos extratos aquosos. A atividade antioxidante observada para os resíduos vegetais, película de amendoim e talo de beterraba apresentam potencial de aplicação direta em sistemas in vivo e/ou na indústria de alimentos.

Os antioxidantes sintéticos são muito utilizados nas indústrias alimentícias para evitar processos oxidativos, porém esses compostos podem causar alguns inconvenientes para saúde humana, como por exemplo, alergias. Portanto é de extrema importância a busca por antioxidantes naturais que apresentem a mesma eficiência que os antioxidantes sintéticos.

2.7. Atividade antimicrobiana

Os microrganismos, especialmente os de origem bacteriana são um dos principais causadores das patologias que afetam a Saúde Pública. Muitos estudos destas patologias relacionam a ingestão de alimentos contaminados por patógenos, como espécies de *Staphylococcus*, *Listeria*, *Shigella*, *Salmonella*, entre outros (MURRAY, 2000; TAUXE, 2002).

Existem diversos antimicrobianos que atuam sobre diversos microrganismos patogênicos, porém tem-se uma busca elevada por um antimicrobiano ideal, que apresente maior espectro de ação, menor toxicidade, menor custo e menor indício de resistência bacteriana (NASCIMENTO et al., 2000; PAZHANI, 2004).

A flora brasileira é altamente diversificada e a maioria de suas espécies ainda não foi estudada quanto à ação antimicrobiana, portanto a atividade antimicrobiana desejada ainda pode ser encontrada nas espécies de plantas medicinais (SIMÕES, 2001; AURICCHIO; BACCHI, 2003).

A atividade antimicrobiana de extratos naturais de sementes de uva, casca de pinheiro, alecrim, canela e plantas medicinais já foram investigadas em uma variedade de alimentos (RAUHA et al, 2000; LU; CHEN; CHOU, 2005; MATAN et al, 2006; AHN; GRÜN; MUSTAPHA, 2007; LUND; HVIID; SKIBSTED, 2007). Por exemplo, os

extratos fenólicos de vinhos tintos e brancos apresentaram atividade antimicrobiana contra cepas bacterianas, como a *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Candida albicans* (PAPADOPOULOU; SOULTI; ROUSSIS, 2005). Ahn, Grün e Mustapha (2007) relataram que o extrato 1,0% da casca de pinheiro de reduziu o crescimento de *E. coli* O157: H7, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella typhimurium*, e *Aeromonas hydrophila* em 1,5, 2,1 e 3 log UFC, respectivamente, quando aplicado em carne moída cozida, durante um período de armazenagem de 9 dias. No mesmo estudo, o extrato de semente de uva também exibiu efeitos antimicrobianos semelhantes.

Yu, Mohamed e Goktepe (2010), verificaram que o extrato da película de amendoim na concentração de 0,4% ou maior, quando aplicado em microplacas apresentaram inibição total das bactérias de ensaio (*Bacillus subtilis*, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus faecalis* e *Escherichia coli*). No entanto, o efeito antimicrobiano do extrato da película de amendoim em carne moída cozida foi menos potente.

3. Material e métodos

3.1. Materiais

3.1.1. Matéria-prima

Para produção dos extratos foi utilizado o subproduto (película) de amendoim da cultivar runner IAC 886 cedida pela COPLANA, localizada no município de Jaboticabal, São Paulo, Brasil. A COPLANA utilizou o processo de blanchamento para a retirada da película. O material recebido foi embalado a vácuo em uma embaladora semi-automática (modelo 200S, Selovac, São Paulo, Brasil) utilizando filme de polietileno de baixa densidade e mantido em freezer a -20°C até o momento do uso.

O agente carreador utilizado para a atomização foi a maltodextrina DE10, doada pela empresa Ingredion (Mogi-Guaçu, Brasil).

3.2. Métodos

3.2.1. Preparo do extrato

A extração foi realizada segundo Bergamaschi (2010), com algumas modificações, onde foi misturado resíduo (película de amendoim) e solvente na proporção de 1g de resíduo para 10 mL de etanol (80%). Essa mistura foi aquecida em banho-maria (modelo Ultra cleaner 1400, Unique) à 60°C por 50 minutos na ausência de luz. Após este processo, a mistura foi colocada em ultrassom (modelo MA-184, Marconi) por 15 min e seguidamente foi filtrada em tecido de algodão, para remoção da película. Posteriormente o extrato foi centrifugado a 6000 rpm por 15 minutos na centrífuga (Eppendorf, Hamburg, Alemanha), para retirada dos sólidos que não foram retidos no processo de filtração. O sobrenadante foi então filtrado novamente em papel Whatman nº3 e seguidamente concentrado em um rota evaporador (TE-211, Tecnal, Piracicaba, Brasil), à temperatura de 60°C até ser reduzido à 20% do volume inicial, para que o álcool fosse evaporado e a diluição posterior da maltodextrina fosse realizada de forma mais efetiva. O extrato foi armazenado em frasco âmbar até que fossem realizadas as análises subsequentes.

3.2.2. Caracterização do extrato líquido

O extrato concentrado foi caracterizado em relação aos teores de lipídeos pelo método de Bligh e Dyer (1959), açúcares totais pelo método do ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS), segundo metodologia modificada de Miller (1959). Os teores de umidade, cinzas,

fibras, proteínas e acidez, foram determinados de acordo com a metodologia da A.O.A.C. (2006). Estas análises foram realizadas no laboratório de Bromatologia da FZEA/USP.

A característica físico-química avaliada foi o pH, medido em potenciômetro (modelo MB-10, Marte, Piracicaba, Brasil).

3.2.3. Determinação de aflatoxina no extrato líquido

A determinação de aflatoxina no extrato líquido foi realizada de acordo com o método proposto por Oliveira et al. (2009), utilizando colunas de imunoafinidade. As aflatoxinas B1, B2, G1 e G2 foram identificadas no extrato líquido da película de amendoim por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC – High performance liquid chromatography), (AOAC método 980.20 item I).

Esta análise foi realizada no Lab. de Microbiologia e Micotoxicologia dos Alimentos da FZEA/USP.

3.2.4. Preparo do controle (liofilizado)

Foi preparada uma amostra de extrato concentrado e seco por liofilização, para efeito de comparação com as amostras atomizadas.

O extrato líquido concentrado foi congelado a -20°C sendo liofilizado em um liofilizador, modelo LC 1500, Terroni (São Carlos, Brasil) durante 24 h. O extrato liofilizado foi considerado como tratamento 1 (T1).

O extrato liofilizado foi caracterizado quanto ao rendimento, teor de umidade, higroscopicidade, solubilidade, fenólicos totais, cor instrumental, estabilidade, atividade antioxidante, antimicrobiana e de inibição da arginase de *Leishmania*.

3.2.5. Atomização por *spray dryer*

A quantidade de agente carreador (maltodextrina DE10) a ser adicionada foi calculada com base na massa de extrato e na porcentagem do carreador desejada. A mistura foi homogeneizada manualmente e alíquotas foram retiradas para determinação do teor de umidade e fenólicos totais.

A secagem por atomização foi realizada em um *spray dryer* piloto modelo MSD 5.0 da marca Labmaq do Brasil Ltda (Ribeirão Preto, Brasil), que operou com bico injetor de 2,0 mm de diâmetro, vazão de ar de 40 L/min e pressão de atomização de 2 bar. A vazão de alimentação da mistura foi de 44 mL/min. Foi realizado um experimento fatorial 3x3 determinado segundo um Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC), onde as

variáveis testadas foram a temperatura do ar de secagem na entrada (130, 150 e 170°C) e concentração de agente carreador (10, 20 e 30%) somando 9 tratamentos (Tabela 3) com duas repetições, num total de 18 ensaios.

Os tratamentos foram caracterizados quanto ao rendimento, teor de umidade, higroscopicidade, solubilidade, fenólicos totais, cor instrumental, estabilidade, atividade antioxidante e antimicrobiana.

TABELA 3. Ensaios para secagem dos extratos obtidos do subproduto de amendoim (película) mostrando as variáveis testadas e seus níveis.

Tratamento	Temperatura do ar de secagem (°C)	Concentração do agente carreador (%)
2	130	10
3	130	20
4	130	30
5	150	10
6	150	20
7	150	30
8	170	10
9	170	20
10	170	30

3.2.6. Rendimento dos processos de secagem

O rendimento nos processos de secagem foi calculado pela relação entre a massa seca de pó obtida e a massa seca da mistura que foi alimentada, de acordo com a Equação 1.

$$Rendimento_{\%} = \frac{ms_{pó}}{ms_{mistura}} \times 100 \quad (1)$$

Em que: $ms_{pó}$ é a massa seca dos pós obtidos.

$ms_{mistura}$ é a massa seca da mistura alimentada.

No caso do controle liofilizado a $ms_{mistura}$ corresponde à massa seca de extrato concentrado.

3.2.7. Caracterização do pó obtido

3.2.7.1. Teor de umidade

O teor de umidade foi medido em um analisador de umidade, modelo MB35 (Ohaus, Switzerland) utilizando radiação infravermelha de uma fonte de halogênio. O resultado foi expresso em base seca.

3.2.7.2. Higroscopicidade

A higroscopicidade foi determinada segundo Cai e Corke (2000), com algumas modificações. Pesou-se 0,5 g do agente carreador e 0,5 g das amostras, em triplicata, estas foram dispostas em placas de Petri e posteriormente acondicionadas, por uma semana, em dessecador contendo solução saturada de NaCl (UR de 75,3%) a $25\pm 1^{\circ}\text{C}$. A higroscopicidade foi medida por meio da massa de água absorvida pela amostra ou pelo carreador e expressa através de g de água absorvida/100 g da matéria seca.

3.2.7.3. Solubilidade

A solubilidade foi determinada de acordo com o método de Eastman e Moore (1984), como algumas modificações, citado por Cano-Chauca *et al.* (2005). O método consistiu na adição de 0,5 g de amostra a um recipiente contendo 50 ml de água destilada, operando com agitação de 100 rpm em uma mesa orbital (modelo TE-420, TECNAL, Piracicaba, São Paulo), por 30 minutos, seguida por uma centrifugação a 3000 rpm, por 5 minutos.

Posteriormente, uma alíquota de 25 ml do sobrenadante foi retirada e levada à estufa a 105°C , até peso constante. A solubilidade foi calculada baseada na massa inicial de amostra que foi solubilizada nessa alíquota de 25 mL do sobrenadante. O resultado foi expresso em porcentagem.

3.2.7.4. Morfologia das partículas

O estudo da morfologia das partículas foi realizado por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), pelo microscópio de modelo TM 3000, Tabletop Microscope Hitachi (Tóquio, Japão), com o programa TM 3000. As amostras foram fixadas em suportes metálicos (*stubs*), com uma fita adesiva de carbono dupla face condutora convencional (Ted Pella, Inc., Redding, Estados Unidos). As imagens foram captadas com aceleração de voltagem de 5 kV, com corrente de 1750 mA.

3.2.7.5. Distribuição e diâmetro médio de partículas

A distribuição e o diâmetro médio das partículas foram determinados em um aparelho com difração a laser (modelo SALD-201V, Shimadzu, Kyoto, Japão) com faixa de medição entre 0,5 a 500 micrômetros, utilizando isopropanol como fase contínua, uma vez que a solubilização das partículas não ocorria neste líquido. Para essa análise, uma pequena quantidade do produto foi dispersa em isopropanol e submetida a 3 leituras de distribuição do tamanho de partículas.

3.2.7.6. Cor instrumental

A determinação da cor instrumental foi realizada em colorímetro modelo Mini Scan XE Plus (Reston, Estados Unidos), e os resultados foram expressos de acordo com o sistema de cor CIELAB (L^* , a^* e b^*), onde L^* é a medida da luminosidade e varia do 0 (para o preto) até o 100 (para o branco), a^* é uma medida do vermelho (a^* positivo) ou do verde (a^* negativo); b^* é uma medida do amarelo (b^* positivo) ou do azul (b^* negativo). A calibração foi feita por meio de duas placas de calibração, uma branca e uma preta.

A partir destas coordenadas, foram calculadas as coordenadas cilíndricas c^* (Chroma) e h^* (ângulo Hue) através das Equações 2 e 3, onde c^* define o a saturação e h^* representa o ângulo de tom.

$$h^* = tg^{-1} \frac{b^*}{a^*} \quad (2)$$

$$c^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (3)$$

O chroma representa o grau de concentração ou pureza de uma cor. Quanto mais saturada é uma cor, menor será a quantidade de preto ou branco. Uma cor estará completamente saturada, quando não possuir nem branco nem preto, sendo definido pela distância do ângulo Hue no centro do diagrama tridimensional (KONICA MINOLTA, 1998).

Na análise de estabilidade (30, 60, 90 e 120 dias) durante estocagem a 25°C, foi avaliada a diferença total de cor (ΔE^*), calculada pela Equação 4 (MAIER et al. 2009).

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + [(\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (4)$$

onde: $\Delta L^* = L^*$ tempo inicial $- L^*$ tempo final; $\Delta a^* = a^*$ tempo inicial $- a^*$ tempo final;

$\Delta b^* = b^*$ tempo inicial $- b^*$ tempo final.

3.2.8. Atividade antioxidante

3.2.8.1. Capacidade de absorção do radical oxigênio (ORAC) em microplaca

Essa análise foi realizada de acordo com Chisté et al. (2011), onde primeiramente ajustou-se a leitora de microplacas SpectraMax M3 (Molecular Device, EUA) para o modo cinética com leitura a cada minuto durante duas horas. Selecionou-se então comprimento de onda de emissão de 528nm e excitação de 485nm e temperatura de 37°C. Prepararam-se então as amostras e padrões, onde as amostras foram diluídas inicialmente em água destilada até valores que ficassem dentro da curva de calibração (0,1mg/mL) e como padrão foram utilizadas 6 concentrações de Trolox (12,5, 25, 50, 100, 200 e 400µM) diluídos com tampão fosfato (75mM, pH 7,4). Em cada poço da microplaca foi adicionado 30µL amostra, controle (tampão fosfato), ou padrão, 60µL da solução de fluoresceína (508,25nM) e 110µL da solução de AAPH (76mM). Inseriu-se a microplaca no equipamento (leitora de microplacas modelo Spectra Max M3, Molecular Devices) e realizou-se a leitura. Como branco utilizou-se somente o tampão fosfato de potássio (200µL) e água destilada para verificar se havia interferência nos resultados.

A construção da curva de calibração do Trolox foi feita por meio das Equações 5 (gerada pelo equipamento) e 6, abaixo:

$$AUC = 1 + \left(\frac{f1+f2+f3+\dots+fi}{fo} \right) \quad (5)$$

Onde: AUC - é a área abaixo da curva

$f0$ - é a fluorescência relativa ao tempo 0

fi - a fluorescência relativa ao tempo i

A AUC_{net} é calculada pela subtração da AUC do controle (AUC_{ct}) do valor da AUC da amostra ou padrão (AUC_{am} ou AUC_{pd}), de acordo com a Equação 6:

$$AUC_{net} = AUC_{am\ ou\ pd} - AUC_{ct} \quad (6)$$

Com os valores de AUC_{net} , obtidos na Equação 6, e concentrações do trolox obtem-se a curva padrão e a partir desta pode-se calcular os valores da concentração da atividade antioxidante das amostras em equivalentes ao trolox. Após obter os valores das concentrações dos extratos, fizeram-se as correções necessárias de acordo com as diluições efetuadas.

Esta análise foi realizada no laboratório de Bioquímica e Análise Instrumental, do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição – LAN 1, na ESALQ – USP em Piracicaba/SP.

3.2.8.2. Atividade sequestrante do radical DPPH*

Esta análise foi realizada segundo Al-Duais, Bohm e Jetschke (2009). Inicialmente ajustou-se aleitona de microplacas SpectraMax M3 (Molecular Device, EUA) no comprimento de onda de 517nm. Prepararam-se então as amostras e padrões, onde as amostras foram diluídas inicialmente em água destilada até valores que ficassem dentro da curva de calibração (0,1mg/mL) e como padrão foram utilizadas 7 concentrações de Trolox (Sigma-Aldrich) diluídas com etanol PA (20, 40, 60, 80, 100, 120 e 140µM). Em cada poço da microplaca foram adicionados 66µL amostra, padrão ou controle, 134µL de solução DPPH a 150µM diluído em etanol PA. Inseriu-se então a placa na leitora de microplacas para que essa fosse agitada, posteriormente retirou-se a placa e esta foi deixada ao abrigo de luz por 45 minutos para reagir. Realizou-se a leitura à 517nm (leitora de microplacas modelo Spectra Max M3, Molecular Devices). O controle consistiu em pipetar etanol (66µL) no lugar da amostra e o branco é composto apenas de etanol (200µL) ou o solvente em que a amostra foi diluída. Foram feitos dois brancos, com água e etanol para verificar se houvesse interferência.

A atividade antioxidante foi expressa em equivalentes ao Trolox, por meio da equação da reta obtida do gráfico da curva de calibração. A curva foi construída plotando-se a concentração (µM) versus a atividade antioxidante (%).

A atividade antioxidante (%) foi calculada utilizando-se a Equação 7 abaixo:

$$AA\ (%) = \left(1 - \frac{Aa}{Ac}\right) \times 100 \quad (7)$$

Onde: Aa é a absorbância da amostra ou padrão e Ac é a absorbância do controle.

As correções de diluição e concentração dos extratos foram feitas após a obtenção dos valores da atividade antioxidante.

Esta análise foi realizada no laboratório de Bioquímica e Análise Instrumental, do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição – LAN 1, na ESALQ – USP em Piracicaba/SP.

3.2.8.3. Capacidade redutora do reagente Folin-Ciocalteu (Fenólicos totais)

Este ensaio foi realizado de acordo com Woisky e Salatino (1998), onde primeiramente foi feita uma curva padrão em duplicata para 5 diferentes níveis de concentração. Para a curva padrão foi feita uma solução padrão de ácido gálico (Acros Organics, New Jersey, Estados Unidos) (200µg/mL) em água. Transferiu-se 1, 2, 4, 6 e 8 mL da solução padrão para balões volumétricos de 25 mL e completou-se o volume com água destilada. Posteriormente realizou-se reação de cor da seguinte forma: transferiu-se 500µL das soluções padrões para tubos de ensaio e 500 µL de água destilada para outro tubo (branco), adicionou-se 2,50 mL de reagente Folin-Ciocalteu (Dinâmica, Química Contemporânea Ltda., Soluções e Reagentes) diluído 1:10 nos tubos. Os tubos foram então agitados em vortex (Phoenix, modelo AP-56, Araraquara, Brasil) e mantidos em repouso no escuro por 5 minutos, posteriormente adicionou-se 2,00 mL de solução de carbonato de sódio (4%). Agitaram-se novamente os tubos em vortex e estes foram novamente mantidos em repouso por 45 minutos no escuro. Após este tempo de reação as absorbâncias das amostras foram lidas em espectrofotômetro (Hach, modelo DR 2800, Colorado, EUA) a 740nm, utilizando o branco como referência.

Diluíram-se então os extratos em água destilada para que suas absorbâncias ficassem dentro da curva de calibração. Para o extrato líquido foi pesado 0,2g de extrato/250mL, para os extratos em pó (tratamento 2 a10) 0,1g/500mL e para o controle (tratamento 1) 0,05g/500mL. O mesmo processo de reação de cor utilizado para a curva padrão foi feito para as amostras diluídas.

A partir dos dados de absorbância e concentração, pode-se obter a equação do modelo linear pelo método dos mínimos quadrados ($y=a+bx$). Com os valores das absorbâncias (y) pode-se encontrar então os valores de concentração de fenólicos (x) em µg/mL. Os valores obtidos foram então multiplicados pela sua respectiva diluição e os resultados obtidos foram expressos como mg equivalente de ácido gálico/grama de extrato ou pó em base seca.

Esta análise foi realizada nos laboratórios de Produtos Funcionais e de Biotecnologia Ambiental, localizados no Departamento da Engenharia de Alimentos da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA), campus da USP de Pirassununga.

3.2.8.4. Atividade antioxidante por HPLC-ABTS on line

a) Por HPLC-DAD

As análises dos compostos presentes nos extratos foram conduzidas em cromatógrafo líquido (HPLC-SCL10AVP, Shimadzu, Japão) acoplado a um detector de arranjo de diodos (SPD-M10AVP). Extratos das amostras foram submetidos à separação em coluna Agilent Zorbax C-18 (250mm x 4,6mm d.i. x 5µm tamanho de partícula), protegida por uma coluna de guarda de 10mm, em um sistema gradiente de eluição. A fase móvel consistiu em dois solventes: solvente A foi uma mistura de água/ácido fórmico (99,9/0,1 v/v), e solvente B foi acetonitrila/ácido fórmico (99,9/0,1 v/v). O gradiente de eluição iniciou com 95% do solvente A e atingiu 93% em 7 minutos; a concentração passou de 93 para 80% em 50 minutos; de 80 a 55% em 70 minutos; de 55 a 0% em 85 minutos permanecendo nessa concentração até 95 minutos e retornou para 95% em 100 minutos. O fluxo constante foi de 0,8mL/min e a coluna mantida à 30°C. O detector operou na faixa de 190 a 800nm. Os picos foram identificados por comparação dos dados dos espectros e tempos de retenção de padrões analíticos autênticos.

b) Por HPLC-ABTS on line

A análise pelo sistema de cromatografia líquida acoplada ao sistema de atividade antioxidante on line (HPLC-ABTS on line) foi realizada de acordo com o método desenvolvido por Koleva et al. (2001), com modificações. O radical ABTS (solução estoque) foi preparado utilizando-se a proporção de 88µL da solução de persulfato de potássio 140mM para cada 5,0mL da solução ABTS 7mM, ambos em água ultra pura, mantido no escuro por 16h. A solução de trabalho do radical ABTS foi então preparada a partir da diluição da solução estoque, com metanol, até uma absorbância de $0,7 \pm 0,02$ a 734nm. Os extratos (15µL) preparados a 1% foram injetados no sistema de cromatografia líquida (Shimadzu SCL 10AVP) de acordo com o método descrito anteriormente. Após a separação na coluna, os eluatos até a junção T, onde a solução de trabalho do radical ABTS foi adicionada a um fluxo de 0,8mL/min por uma bomba (Shimadzu LC-AD). Após a mistura dos eluatos com o radical ABTS, a reação ocorreu em um coil (15mx0,25mm d.i. PEEK). Os picos negativos foram detectados em detector DAD

(Shimadzu SPD-20AV) a 734nm. Os dados foram analisados utilizando o software Shimadzu Class-VP. (KOLEVA, NIEDERLÄNDER, VAN BEEK, 2001).

Esta análise foi realizada no laboratório de Bioquímica e Análise Instrumental, do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição – LAN 1, na ESALQ – USP em Piracicaba/SP.

3.2.9. Atividade antimicrobiana

3.2.9.1. Microorganismos testados

Para a atividade antimicrobiana *in vitro* foram testadas as bactérias Gram-positivas *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 e *Listeria monocytogenes* ATCC 7644, ambas doadas pelo Laboratório de Microbiologia e Micotoxicologia da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo (FZEA/USP) e as bactérias Gram-negativas *Salmonella enteritidis* CCT 4475 e *Escherichia coli* CCT 0548, ambas doadas pela coleção de culturas tropical da Fundação André Tosello (Campinas, SP).

3.2.9.2. Determinação da atividade antimicrobiana

A atividade antimicrobiana das amostras foi avaliada por meio da técnica de difusão em Agar, de acordo com preconizações do Clinical and Laboratory Standards Institute - CLSI (2009a), e Martin et al. (2012), com modificações.

Primeiramente realizou-se a ativação das cepas e posteriormente a sua multiplicação. Desses inóculos foram transferidos uma alçada de cada um para 5 mL de solução salina estéril. Leram-se então as absorbâncias até que estas atingissem os valores esperados de 0,135 para *S. aureus* a 660nm, 0,100 para *E. coli* a 660nm, 0,100 para *Salmonella* a 660nm (NORI, 2011) e 0,150 para *Listeria* (MELLO, 2009) a 600nm. Ao chegar nesses valores de absorvância (fazendo, se necessário, diluições em solução salina), se chegou às concentrações esperadas de cada cepa, que era de 1 a 2×10^7 UFC/mL *E. coli*, 1 a 2×10^8 UFC/mL para *S. aureus*, 1 a 2×10^6 UFC/mL para *Salmonella enteritidis* e 10^8 UFC/mL para *Listeria*.

Inoculou-se então 2,5mL de cada cepa padronizada de cada microrganismo em 250mL de ágar nutriente (Acumedia, Neogen Corporation, Lansing, Michigan). Esses inóculos foram então vertidos em placas de Petri e deixados para resfriar até geleificar. Posteriormente foram feitos pocinhos com o fundo de uma ponteira estéril. Em cada pocinho foram adicionados 40µL das soluções 10% dos pós (que foram preparados com o extrato da película de amendoim) em água destilada (10 tratamentos descritos no item

3.2.4 e 3.2.5) e 40µL de controle positivo (Tetraciclina, 100 mg/mL, da Sigma Chemical Co., St. Louis, Estados Unidos) e negativo (solução do carreador maltodextrina 10DE, 100 mg/mL). As placas foram mantidas em repouso por 1 hora à temperatura ambiente (dentro do fluxo) para permitir a difusão dos extratos no meio e estas, então, foram incubadas por 24h a 37°C. Foram feitas triplicatas para cada amostra.

Após o tempo de incubação verificou-se a formação do halo de inibição, por observação visual.

3.2.9.3. Determinação da concentração inibitória mínima (CIM) e da concentração bactericida mínima (CBM)

Para determinação da CIM foi utilizado o método de microdiluição em caldo, de acordo com o descrito pelo CLSI (2009b) e Martin et al. (2012), em microplacas de 96 poços, com algumas modificações. As concentrações dos extratos das amostras em pó e do extrato liofilizado foram obtidas por diluição seriada na própria microplaca, resultando em 6 concentrações variando de 25 a 0,78 mg/mL, após a adição de caldo BHI (Oxoid, Inglaterra) e inoculado ($1-2 \times 10^5$ UFC/mL). O volume final para cada poço foi de 200µL. Os controles foram compostos por: controle positivo (200µL de BHI acrescido de tetraciclina 0,12% m/v) e controle negativo (200µL de BHI acrescidos de maltodextrina 10 DE na maior concentração (25 mg/mL). Após incubação a 37 °C por 24 h as microplacas foram avaliadas quanto ao crescimento dos microrganismos, de forma visual pela presença de turbidez nos poços.

Para determinação da CBM, 5 µL de cada poço, que não apresentou evidência de turbidez, foram semeados em placas de Petri contendo ágar nutriente, que foram incubadas a 37°C por 24 h. A CBM foi considerada como a menor concentração na qual não houve desenvolvimento de colônias na superfície do meio de cultura (CABRAL et al. 2009). Os experimentos foram realizados em triplicata para cada amostra.

3.2.10. Estudo da estabilidade dos compostos fenólicos

Para a determinação da estabilidade dos compostos fenólicos presentes nos pós produzidos foi utilizada a metodologia descrita por Tonon, Brabet e Hubinger (2010), com algumas adaptações. As amostras foram esparramadas em placas de Petri, visando expor a maior superfície possível ao ar, em seguida foram armazenadas em dessecadores contendo soluções saturadas de cloreto de magnésio $MgCl_2$ (UR de 32,8%). Os dessecadores foram armazenados em estufas tipo B.O.D. à temperatura de 25°C. As

amostras foram estocadas por 120 dias nas condições especificadas e analisadas a cada 30 dias com relação ao seu teor de fenólicos totais (TONON; BRABET; HUBINGER, 2010; OSORIO et al. 2010; IDHAM; MUHAMAD; SARMIDI, 2012).

A constante de velocidade de reação (k) e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) foram determinados seguindo o modelo de cinética de primeira ordem como descrito nas Equações 8 e 9.

$$-\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = kt \quad (8)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (9)$$

Onde: C é a concentração de fenólicos no tempo t (mg/g de extrato seco); C_0 é a concentração inicial de fenólicos (mg/g de extrato seco); e t é o tempo de reação (dias).

Também foi calculada a perda total de fenólicos no período de estocagem através da relação entre a quantidade de fenólicos no último dia de estocagem (C_{120}), pela quantidade inicial de fenólicos (C_0) de acordo com a Equação 10.

$$Perda\ total_{\%} = \left(1 - \frac{C_{120}}{C_0}\right) \times 100 \quad (10)$$

3.2.11. Análise estatística dos resultados

Os resultados gerados em todos os procedimentos foram submetidos à análise estatística utilizando-se ANOVA ($p < 0,05$) e o teste de Tukey's Honestly Significant Difference ($p < 0,05$) empregando-se o software SAS (Statistical Analysis System), versão 9.2.

4. Resultados

4.1. Caracterização do extrato líquido

O extrato que foi utilizado neste estudo, como mencionado anteriormente, foi um extrato concentrado (20% do volume do extrato original). A concentração do solvente utilizada para a obtenção do extrato baseou-se em um estudo anterior, que visava a maior atividade antioxidante, que foi obtida com extrato preparado com etanol 80% (BERGAMASCHI, 2010)

O extrato apresentou coloração vermelha intensa e as análises realizadas neste, foram feitas apenas com o extrato concentrado, pois para continuação do estudo com secagem em liofilizador (congelamento inicial) e diluição da maltodextrina antes da secagem em *spray dryer*, foi importante a eliminação do etanol presente nesse extrato.

Na Figura 2 é possível visualizar a película de amendoim extraída da cultivar runner IAC 886 (matéria-prima utilizada para preparo do extrato), o extrato líquido original e o extrato concentrado.

Figura 2. Materiais usados neste projeto: a) resíduo do amendoim (película da cultivar runner IAC 886), b) extrato da película de amendoim e c) extrato concentrado da película de amendoim.

Como é possível verificar na Tabela 4 (resultados da caracterização do extrato líquido) o extrato concentrado apresentou elevado teor de umidade.

O pH do extrato foi ligeiramente baixo o que está de acordo com a acidez titulável determinada do extrato concentrado.

TABELA 4. Dados obtidos para caracterização do extrato líquido concentrado sem maltodextrina. Todos os valores foram expressos em base úmida.

Parâmetro analisado	Média $\pm$ desv. pad.
Proteínas (%)	0,24 $\pm$ 0,01
Açúcares (%)	2,31 $\pm$ 0,07
Cinzas (%)	0,09 $\pm$ 0,03
Lípídeos (%)	1,41 $\pm$ 0,09
Acidez titulável (%)	0,91 $\pm$ 0,01
Fenólicos totais (mg de fenólicos/g de extrato)	42,88 $\pm$ 4,39
pH	5,30 $\pm$ 0,11
Umidade (%)	90,93 $\pm$ 0,04
Aflatoxinas (B1+B2+G1+G2) (ng aflatoxina/mL extrato)	1,81 $\pm$ 0,09

O teor de lipídeos apresentado se deve possivelmente a pequenos pedaços das sementes do amendoim que são retirados junto à película durante o processo de blanchamento ou uma pequena quantidade de lipídeo que migra da semente para a película.

O valor de aflatoxinas apresentado foi menor que o máximo permitido pela legislação brasileira (RDC 274, de 15 de outubro de 2002, ANVISA, 2014) para amendoim (com casca, descascado, cru ou tostado) e pasta ou manteiga de amendoim (20 μ g/Kg). Considerando uma situação hipotética, onde seria realizada a retirada total da água e maltodextrina, os extratos secos em spray ou liofilizados (casos mais extremos) os teores de aflatoxinas seriam concentrados e chegariam a valores próximos ao máximo permitido pela legislação (19,95 μ g/L), mas ainda inferiores. O teor de aflatoxina determinado no extrato líquido concentrado pode estar relacionado à presença de pequenos resíduos da semente junto à película, pois é na semente que se tem o desenvolvimento do fungo, portanto maiores concentrações de aflatoxina.

Segundo Grosso, Nepote e Guzman (2000) e Ozcan (2010), o grão do amendoim contém aproximadamente 45 a 50% de lipídeos, 25 a 32% de proteína, 8 a 12% de carboidrato, 5% de água, 3% de fibra e 2,5% de cinzas, que corresponde ao conteúdo de minerais. Já a película, segundo Griel et al. (2004) e Final... (2001), apresenta maior percentual de carboidrato (49%) e de fibra (19%), das quais, 25% são constituídas de fibras solúveis, bem como taninos e pigmentos. Os valores apresentados neste trabalho para lipídeos, proteínas, carboidratos e cinzas são ligeiramente inferiores (como visto na Tabela 4), pois estão relacionados ao extrato concentrado da película de amendoim e não à película de amendoim propriamente dita.

O extrato apresentou elevado teor de fenólicos totais, favorecendo os estudos subsequentes para análise da atividade antioxidante. Segundo Yu, Mohamed e Goktepe (2004), os valores de fenólicos totais obtidos da retirada da película do amendoim manual variaram de 56 mg ácido gálico equivalente/g de película seca (extração em água) a 90 mg ácido gálico equivalente/g de película seca (extração em etanol 80% ou metanol).

Wang et al. (2006), encontraram valores de fenólicos totais para o extrato liofilizado da película de amendoim de $0,909 \pm 0,003$ g/g de extrato, que indica que 1g de película de amendoim tem $0,097 \pm 0,003$ g de compostos fenólicos.

Nepote et al. (2005) apresentaram valores de compostos fenólicos da película de amendoim de 0,118g/g de película seca. Yu et al. (2005) indicaram que um grama de película de amendoim seca contem valores entre 0,090-0,125 g de fenólicos totais, e a forma de retirada da película (como retirada direta, blanchamento e torra) e solventes de extração apresentavam diferentes efeitos no conteúdo de fenólicos totais.

Portanto, os valores encontrados para o teor de fenólicos no extrato em estudo apresentaram valores superiores (0,473g de ácido gálico equivalente/ g de extrato seco), aos estudos descritos, indicando que a temperatura (60°C) associada ao processo de extração pode favorecer a extração de compostos fenólicos da película de amendoim.

4.2. Caracterização dos pós obtidos

Na Figura 3 é possível verificar o *spray dryer* utilizado para a secagem dos pós.

A secagem do extrato sem a adição do agente carreador, resultou em baixo rendimento, de 2,62%. Esse resultado torna o processo inviável. Por isso, optou-se por secar o extrato da película de amendoim sem adição de maltodextrina no liofilizador, para comparação (controle).

Neste contexto, as amostras em pó foram obtidas por liofilizador (T1) e *spray dryer* com diferentes concentrações de maltodextrina (T2 a T10).

Os pós obtidos apresentaram coloração vermelha (Figura 4), cuja intensidade foi menor quanto maior a proporção de maltodextrina, em função do efeito diluente que o carreador promove no pigmento.

Figura 3. *Spray dryer* piloto utilizado para a secagem dos tratamentos T2 a T10 deste trabalho.

Figura 4. Amostras dos pós obtidos após secagem do extrato da película de amendoim em diferentes temperaturas e concentrações de agente carreador: 1 (T1: extrato liofilizado, 0% de carreador), 2 (T2: 130°C e 10% carreador); 3 (T3: 130°C e 20% carreador); 4 (T4: 130°C e 30% carreador); 5 (T5: 150°C e 10% carreador); 6 (T6: 150°C e 20% carreador); 7 (T7: 150°C e 30% carreador); 8 (T8: 170°C e 10% carreador); 9 (T9: 170°C e 20% carreador); 10 (T10: 170°C e 30% carreador).

Foram obtidas as respostas para os tratamentos referentes ao rendimento do produto, teor de umidade, higroscopicidade, solubilidade e a temperatura do ar de saída que estão apresentadas na Tabela 5.

TABELA 5. Resultados do rendimento (%), umidade (%), higroscopicidade (g de água absorvida/g de pó), solubilidade (%) e temperatura de saída (°C) para os tratamentos.

Tratamento	Rendimento	Umidade	Higroscopicidade	Solubilidade	Temperatura de saída
T1	91,81 ± 0,00	7,41 ± 2,16	4,86 ± 1,25	77,62 ± 3,24	
T2	19,96 ± 1,43	4,91 ± 1,21	6,45 ± 1,57	87,07 ± 2,77	80,5 ± 3,53
T3	13,96 ± 3,63	5,89 ± 0,23	4,15 ± 0,17	89,81 ± 1,69	78,5 ± 0,70
T4	11,02 ± 0,07	7,63 ± 0,10	1,52 ± 0,36	87,87 ± 1,21	84 ± 1,41
T5	14,17 ± 11,51	5,96 ± 2,40	6,34 ± 1,50	85,60 ± 6,75	85 ± 1,41
T6	17,09 ± 0,25	6,95 ± 0,16	3,74 ± 1,31	90,75 ± 1,31	78 ± 1,41
T7	10,10 ± 4,89	6,67 ± 0,91	3,43 ± 1,50	90,91 ± 0,92	85,5 ± 0,70
T8	22,68 ± 4,64	4,47 ± 0,52	7,85 ± 0,36	87,72 ± 2,10	96,5 ± 0,70
T9	19,58 ± 4,19	5,14 ± 0,32	6,21 ± 0,22	91,91 ± 0,24	98,5 ± 0,70
T10	18,36 ± 5,52	5,39 ± 0,05	4,76 ± 0,58	91,72 ± 0,11	98,5 ± 0,70

T1 (liofilizado), T2 (130°C e 10% maltodextrina), T3 (130°C e 20% maltodextrina), T4 (130°C e 30% maltodextrina), T5 (150°C e 10% maltodextrina), T6 (150°C e 20% maltodextrina), T7 (150°C e 30% maltodextrina), T8 (170°C e 10% maltodextrina), T9 (170°C e 20% maltodextrina) e T10 (170°C e 30% maltodextrina)

Como pode ser observado na Tabela 5 os resultados para o tratamento liofilizado variou muito para algumas análises quando comparados aos atomizados, o que ocorre devido a diferença do processo.

O rendimento do pó liofilizado foi bem superior, pois no processo de atomização perde-se muito na parede do equipamento, o que não ocorre com o liofilizado. A umidade dos pós atomizados foi relativamente menor que o liofilizado. A higroscopicidade dos pós com maior porcentagem de maltodextrina apresentaram valores menores, visto que a maltodextrina é um composto que apresenta baixa higroscopicidade. A solubilidade dos pós atomizados apresenta valores bem melhores que o liofilizado, visto que a maltodextrina auxilia na solubilidade.

Verifica-se também na Tabela 5 que a temperatura de saída do pó seco a 170°C é ligeiramente superior, como esperado.

Os resultados dos tratamentos das amostras atomizadas serão discutidos com mais detalhes em subitens posteriores.

Na Tabela 6 e 7 é possível observar os resultados da análise de cor para todos os tratamentos.

TABELA 6. Resultados dos parâmetros de cor a*, b* e L para os tratamentos.

Tratamento	Parametro a*	Parametro b*	Parametro L
T1	18,97 ± 0,47	20,17 ± 0,56	35,89 ± 1,72
T2	13,59 ± 0,59	20,60 ± 0,53	58,82 ± 0,80
T3	12,35 ± 0,35	18,89 ± 0,21	59,77 ± 2,61
T4	10,73 ± 0,24	17,03 ± 0,46	64,04 ± 1,12
T5	13,45 ± 0,05	19,45 ± 0,42	57,40 ± 2,45
T6	12,33 ± 0,35	18,56 ± 0,07	59,47 ± 0,39
T7	10,37 ± 0,28	16,84 ± 0,56	65,13 ± 1,46
T8	13,81 ± 0,12	19,75 ± 0,07	57,70 ± 0,34
T9	12,06 ± 0,44	18,24 ± 0,42	61,00 ± 0,94
T10	10,70 ± 0,29	16,23 ± 0,13	63,35 ± 1,55

T1 (liofilizado), T2 (130°C e 10% maltodextrina), T3 (130°C e 20% maltodextrina), T4 (130°C e 30% maltodextrina), T5 (150°C e 10% maltodextrina), T6 (150°C e 20% maltodextrina), T7 (150°C e 30% maltodextrina), T8 (170°C e 10% maltodextrina), T9 (170°C e 20% maltodextrina) e T10 (170°C e 30% maltodextrina)

TABELA 7. Resultados da análise de cor de “Chroma” e “Hue angle” para os tratamentos.

Tratamento	Hue angle	Chroma
T1	46,76 ± 0,11	27,69 ± 0,73
T2	56,59 ± 0,45	24,68 ± 0,63
T3	56,83 ± 0,66	22,58 ± 0,46
T4	57,79 ± 0,33	20,12 ± 0,54
T5	55,32 ± 0,41	23,65 ± 0,46
T6	56,41 ± 0,53	22,28 ± 0,30
T7	58,36 ± 0,30	19,78 ± 0,56
T8	55,03 ± 0,36	24,10 ± 0,19
T9	56,54 ± 0,57	21,87 ± 0,50
T10	56,61 ± 0,44	19,44 ± 0,24

T1 (liofilizado), T2 (130°C e 10% maltodextrina), T3 (130°C e 20% maltodextrina), T4 (130°C e 30% maltodextrina), T5 (150°C e 10% maltodextrina), T6 (150°C e 20% maltodextrina), T7 (150°C e 30% maltodextrina), T8 (170°C e 10% maltodextrina), T9 (170°C e 20% maltodextrina) e T10 (170°C e 30% maltodextrina).

Como é possível avaliar nas Tabelas 6 e 7, os melhores resultados para cor são os do tratamento 1 (liofilizado), ou seja, apresentam a coloração mais intensa para o parâmetro a* (cor vermelha), menor valor de L* (menos branca) e maior saturação (Chroma).

Os resultados dos tratamentos das amostras atomizadas serão discutidos com mais detalhes em subitens posteriores, onde serão apresentadas as análises estatísticas.

4.2.1. Rendimento do processo

Na Tabela 8 é possível analisar os valores de rendimento para o processo de secagem por *spray dryer*, analisando-se estatisticamente as temperaturas independentes das concentrações e vice e versa.

TABELA 8. Resultados do rendimento (%) para os tratamentos atomizados.

		Rendimento (%)					
		Temperatura					
		130°C		150°C		170°C	
Concentração de Maltodextrina	10%	19,96 ± 1,43	A,a	14,17 ± 11,51	A,a	22,68 ± 4,64	A,a
	20%	13,96 ± 3,63	A,a	17,09 ± 0,25	A,a	19,58 ± 4,19	A,a
	30%	11,02 ± 0,07	A,a	10,10 ± 4,89	A,a	18,36 ± 5,52	A,a

Médias em uma mesma coluna seguidas por uma mesma letra maiúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey e médias em uma mesma linha seguidas por uma mesma letra minúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

T2 (130°C e 10% maltodextrina), T3 (130°C e 20% maltodextrina), T4 (130°C e 30% maltodextrina), T5 (150°C e 10% maltodextrina), T6 (150°C e 20% maltodextrina), T7 (150°C e 30% maltodextrina), T8 (170°C e 10% maltodextrina), T9 (170°C e 20% maltodextrina) e T10 (170°C e 30% maltodextrina)

Como é possível observar na Tabela 8, não houve variação significativa do rendimento para nenhum tratamento. Porém, é possível verificar uma tendência a maior rendimento quanto maior a temperatura de secagem. Já o aumento da concentração de maltodextrina parece ter uma tendência a uma diminuição do rendimento do processo. Neste trabalho foram obtidos valores de rendimento do processo muito baixos, que podem ser atribuídos ao fato de que se trabalhou com volumes pequenos de alimentação em um equipamento piloto. Possivelmente, se tivessem sido secos volumes maiores, a perda teria sido a mesma e, portanto, o rendimento teria sido maior.

Tonon, Brabet e Hubinger (2008), verificaram em seu trabalho de açaí em pó seco por *spray dryer*, que o aumento da temperatura conduziu a um aumento no rendimento do processo, que pode ser atribuído a maior eficiência dos processos de transferência de calor e massa que ocorrem quando as temperaturas do ar de admissão mais elevadas são usadas. O mesmo ocorreu com resultados publicados por Cai e Corke (2000), trabalhando com secagem por atomização de pigmentos betacianina.

4.2.2. Teor de umidade

Na Tabela 9 verifica-se os valores de umidade para os pós analisando-se estatisticamente as temperaturas independentes das concentrações e vice e versa.

TABELA 9. Resultados da umidade (%) para os tratamentos

		Umidade (%)					
		Temperatura					
		130°C		150°C		170°C	
Concentração de Maltodextrina	10%	4,91 ± 1,21	C,b	5,96 ± 2,40	B,a	4,47 ± 0,52	A,b
	20%	5,89 ± 0,23	B,b	6,95 ± 0,16	A,a	5,14 ± 0,32	A,b
	30%	7,63 ± 0,10	A,a	6,67 ± 0,91	A,B,b	5,39 ± 0,05	A,c

Médias em uma mesma coluna seguidas por uma mesma letra maiúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey e médias em uma mesma linha seguidas por uma mesma letra minúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

T1 (líoilizado), T2 (130°C e 10% maltodextrina), T3 (130°C e 20% maltodextrina), T4 (130°C e 30% maltodextrina), T5 (150°C e 10% maltodextrina), T6 (150°C e 20% maltodextrina), T7 (150°C e 30% maltodextrina), T8 (170°C e 10% maltodextrina), T9 (170°C e 20% maltodextrina) e T10 (170°C e 30% maltodextrina)

De acordo com a Tabela 9, é possível verificar que a 170°C não houve alteração de umidade para todas as concentrações de maltodextrina, a 150°C a umidade permanece a mesma apenas para as concentrações de 20 e 30% de maltodextrina e a 130°C a umidade variou para todas as concentrações.

Resultados semelhantes em relação à concentração de maltodextrina foram observados por Tonon, Brabet e Hubinger (2009), que observaram que não houve diferença significativa de umidade para o suco de açaí em pó quando se fez a variação da concentração de maltodextrina (10, 20 e 30%) a 170°C, no spray dryer.

Quando foram fixados os valores da concentração de maltodextrina, verificou-se que nas concentrações de 10 e 20% as umidades tiveram o mesmo comportamento, ficando maiores na secagem a 150°C. Já na concentração de 30% de maltodextrina a umidade decresceu de acordo com o aumento da temperatura.

Observou-se então que a 170°C obteve-se os valores de umidade mais baixos para todas as concentrações de maltodextrina, pois o uso de temperaturas mais altas ocasionou maior gradiente de temperatura entre o ar de secagem e o produto atomizado, portanto maior transferência de calor e maior evaporação da água do produto e como resultado umidades mais baixas.

Tonon, Brabet e Hubinger (2009), observaram que o aumento da temperatura levou à redução de umidade do suco de açaí em pó (seco em *spray dryer*). Os mesmos resultados foram obtidos por Rattes e Oliveira (2007), trabalhando com microencapsulação de diclofenaco de sódio, por Hong e Choi (2007), em polissacarídeos

do cogumelo *Agaricus blazei* Murill obtidos por ultrafiltração e secagem em *spray dryer*, e por Grabowski, Truong, Daubert (2006), em purê de batata-doce seco também em *spray dryer*.

4.2.3. Higroscopicidade

Na Tabela 10 verificam-se os valores de higroscopicidade para os pós analisando-se estatisticamente as temperaturas independentes das concentrações e vice e versa.

TABELA 10. Resultados da higroscopicidade (g de água absorvida/g de pó) para os tratamentos.

		Higroscopicidade (g de água absorvida/g de pó))					
		Temperatura					
		130°C		150°C		170°C	
Concentração de Maltodextrina	10%	6,45 ± 1,57	A,b	6,34 ± 1,50	A,b	7,85 ± 0,36	A,a
	20%	4,15 ± 0,17	B,b	3,74 ± 1,31	B,b	6,21 ± 0,22	B,a
	30%	1,52 ± 0,36	C,c	3,43 ± 1,50	B,b	4,76 ± 0,58	C,a

Médias em uma mesma coluna seguidas por uma mesma letra maiúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey e médias em uma mesma linha seguidas por uma mesma letra minúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

T1 (liofilizado), T2 (130°C e 10% maltodextrina), T3 (130°C e 20% maltodextrina), T4 (130°C e 30% maltodextrina), T5 (150°C e 10% maltodextrina), T6 (150°C e 20% maltodextrina), T7 (150°C e 30% maltodextrina), T8 (170°C e 10% maltodextrina), T9 (170°C e 20% maltodextrina) e T10 (170°C e 30% maltodextrina)

Pela Tabela 10, verifica-se que os pós obtidos foram pouco higroscópicos e que o aumento da concentração de maltodextrina reduziu os valores de higroscopicidade do produto final, independente da temperatura de secagem, este resultado pode ser atribuído ao fato da maltodextrina ser um material com baixa higroscopicidade, atributo importante para um carreador.

Tonon, Brabet e Hubinger (2009), também verificaram que com o aumento da concentração de maltodextrina, obtiveram-se pós menos higroscópicos, confirmando a eficiência de seu uso como agente carreador no sentido de reduzir a higroscopicidade dos produtos desidratados em *spray dryer*.

Cai e Corke (2000) em seu trabalho de secagem em *spray dryer* do pigmento betacianina em *Amaranthus*, obtiveram resultados similares em relação à higroscopicidade. Estes encontraram uma redução superior a 50% na higroscopicidade do pó de *Amaranthus* com adição de maltodextrina seco em *spray dryer* e liofilizado, em relação ao pó de *Amaranthus* liofilizado sem adição deste agente carreador.

Rodríguez-Hernández, et al. (2005), trabalharam com secagem de polpa de figo-da-Índia em *spray dryer*, porém utilizaram variações de maltodextrina (10DE e 20DE) e de

suas concentrações (18 a 23%), estes verificaram que o tipo de maltodextrina não influenciou estatisticamente na higroscopicidade dos pós, mas, de maneira similar a este trabalho, observaram que os pós menos higroscópicos foram aqueles obtidos com as maiores concentrações de maltodextrina.

Pela Tabela 9 verifica-se também que o aumento da temperatura aumenta a higroscopicidade de forma significativa. O mesmo foi verificado por Tonon et al. (2008), onde temperaturas de secagem mais altas resultaram em pós mais higroscópicos e com menor umidade, por apresentar menor umidade tem-se maior facilidade de se adsorver água.

Rodriguez-Hernandez et al. (2005), também encontraram resultados similares em um estudo com secagem em *spray dryer* de figo-da-índia, obtiveram pós mais higroscópicos com as menores concentrações de maltodextrina e maiores temperaturas de secagem. Em seu trabalho foram utilizadas concentrações de maltodextrina de 18 a 23% e temperatura de secagem de 205 a 225 °C.

De toda forma, pode-se afirmar que todos os pós obtidos são pouco higroscópicos, pois os resultados obtidos para este parâmetro foram todos muito baixos.

4.2.4. Solubilidade

Na Tabela 11 verifica-se os valores de solubilidade para os pós analisando-se estatisticamente as temperaturas independentes das concentrações e vice e versa.

TABELA 11. Resultados da solubilidade (%) para os tratamentos.

		Solubilidade (%)					
		Temperatura					
		130°C		150°C		170°C	
Concentração de Maltodextrina	10%	87,07 ± 2,77	B,a	85,60 ± 6,75	B,a	87,72 ± 2,10	B,a
	20%	89,81 ± 1,69	A,a	90,75 ± 1,31	A,a	91,91 ± 0,24	A,a
	30%	87,87 ± 1,21	A,B,b	90,91 ± 0,92	A,a	91,72 ± 0,11	A,a

Médias em uma mesma coluna seguidas por uma mesma letra maiúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey e médias em uma mesma linha seguidas por uma mesma letra minúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

T1 (liofilizado), T2 (130°C e 10% maltodextrina), T3 (130°C e 20% maltodextrina), T4 (130°C e 30% maltodextrina), T5 (150°C e 10% maltodextrina), T6 (150°C e 20% maltodextrina), T7 (150°C e 30% maltodextrina), T8 (170°C e 10% maltodextrina), T9 (170°C e 20% maltodextrina) e T10 (170°C e 30% maltodextrina)

Os valores de solubilidade obtidos para os pós secos por *spray dryer* variaram entre 85,60% e 91,91%. Estes valores são altos e bem mais elevados que os obtidos para o extrato liofilizado sem a presença de maltodextrina, que foi de 77,62%.

A solubilidade para concentrações de maltodextrina de 20 e 30% não variaram, mas foram maiores que para concentrações de maltodextrina de 10%, o que mostra que o aumento de maltodextrina melhora a solubilidade do produto. Este resultado pode estar relacionado ao fato da maltodextrina ser um polímero polar, com muitas hidroxilas.

A maltodextrina apresenta elevado poder de solubilidade em água (BHANDARI, DATTA e HOWES, 1997), tendo isso em vista espera-se que quanto maior a concentração de maltodextrina no pó obtido, maior será a solubilidade do produto, o que pode ser verificado nesse trabalho.

Analisando a temperatura, verifica-se que a 150 e 170°C houve melhor solubilidade apenas para o pó com concentração de 30% de maltodextrina.

Souza et al. (2015) encontraram elevados valores de solubilidade em seu trabalho da secagem por *spray dryer* de subprodutos da vinificação de uva Bordô, variando entre 91,84 a 97,49 %, com média de 95,57%. Cano-Chauca et al. (2005), também encontraram valores de solubilidade acima de 90% para a polpa demanga em pó seca no *spray dryer* e utilizando maltodextrina como carreador.

4.2.5. Cor instrumental

Nas Tabelas 12, 13 e 14 podem-se verificar os valores de cor de acordo com os parâmetros a^* (variação do verde para o vermelho), b^* (variação do azul para o amarelo) e L^* (luminosidade, variação de mais claro a mais escuro), respectivamente, para os pós, analisando-se estatisticamente as temperaturas independentes das concentrações e vice e versa.

Na Figura 5, verificam-se as variações de cor para cada parâmetro.

Figura 5. Variações de cor de acordo com os parâmetros analisados pelo sistema de cor CIELAB (L, a* e b*).

Fonte: KONICA MINOLTA, 1994.

TABELA 12. Resultados de cor (parâmetro a*) para os tratamentos.

		Parâmetro a*					
		Temperatura					
		130°C		150°C		170°C	
Concentração de Maltodextrina	10%	13,59 ± 0,59	A,a	13,45 ± 0,05	A,a	13,81 ± 0,12	A,a
	20%	12,35 ± 0,35	B,a	12,33 ± 0,35	B,a	12,06 ± 0,44	B,a
	30%	10,73 ± 0,24	C,a	10,37 ± 0,28	C,a	10,70 ± 0,29	C,a

Médias em uma mesma coluna seguidas por uma mesma letra maiúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey e médias em uma mesma linha seguidas por uma mesma letra minúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

T1 (liofilizado), T2 (130°C e 10% maltodextrina), T3 (130°C e 20% maltodextrina), T4 (130°C e 30% maltodextrina), T5 (150°C e 10% maltodextrina), T6 (150°C e 20% maltodextrina), T7 (150°C e 30% maltodextrina), T8 (170°C e 10% maltodextrina), T9 (170°C e 20% maltodextrina) e T10 (170°C e 30% maltodextrina)

De acordo com a Tabela 12, verifica-se que todas as amostras tendem para cor vermelha, já que estas apresentam valores para o parâmetro a* positivos, variando de 10,37 a 13,81. Pode-se verificar também que o aumento de temperatura não influenciou na alteração de cor (verde-vermelho), já o aumento da concentração de maltodextrina diminui a intensidade da cor vermelha para todas as temperaturas de secagem. Tal fato pode ser atribuído ao efeito diluente da maltodextrina.

O extrato liofilizado foi o que apresentou maior valor do parâmetro a^* ($18,97 \pm 0,47$), o que era de se esperar, pois este não apresenta nenhuma concentração de agente carreador. Portanto, seu pigmento não foi diluído pela maltodextrina.

Quek, Chok e Swedlund (2007), em seu trabalho de secagem de suco de melancia em *spray dryer*, com concentrações de 3% e 5% de maltodextrina e temperaturas de secgens de 145, 155, 165 e 175°C, encontraram valores do parâmetro a^* variando de 14,91 a 20,00. Para o parâmetro a^* verificou-se que o valor aumentava com o aumento da temperatura de secagem, porém diminuiu com a temperatura de 175°C, essa alteração pode ser devido a destruição do licopeno e β -caroteno em temperaturas mais elevadas.

Os valores do parâmetro a^* encontrados no presente trabalho, são provavelmente menores que os valores do trabalho de suco de melancia, devido a presença de pigmentos distintos e utilização de concentrações de maltodextrina mais elevadas. Devido a essa concentração mais elevada de maltodextrinaas amostras não sofreram alteração com o aumento da temperatura, pois esta serviu como uma proteção para esses pigmentos, encapsulando-os.

Souza et al. (2015), em seu trabalho de secagem de extrato de resíduos da vinificação de uva bordô em *spray dryer*, encontraram valores de parâmetro a^* entre 24,86 e 27,84 e verificaram que as amostras secas com menor concentração de agente carreador, independente da temperatura, apresentaram os maiores valores de parâmetro a^* , assim como foi encontrado nesse trabalho. Os valores de parâmetro a^* para este trabalho foram menores, pois a coloração da película de amendoim em relação ao resíduo de uva bordô é bem menos intensa, já quando verificada a olho nu.

Com relação ao extrato liofilizado, Jiménez-Aguilar et al. (2011) encontraram valor do parâmetro a^* superior às amostras secas com carreador, o mesmo aconteceu nesse trabalho.

TABELA 13. Resultados de cor (parâmetro b*) para os tratamentos.

		Parâmetro b*					
		Temperatura					
		130°C		150°C		170°C	
Concentração de Maltodextrina	10%	20,60 ± 0,53	A,a	19,45 ± 0,42	A,b	19,75 ± 0,07	A,b
	20%	18,89 ± 0,21	B,a	18,56 ± 0,07	B,a,b	18,24 ± 0,42	B,b
	30%	17,03 ± 0,46	C,a	16,84 ± 0,56	C,a	16,23 ± 0,13	C,b

Médias em uma mesma coluna seguidas por uma mesma letra maiúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey e médias em uma mesma linha seguidas por uma mesma letra minúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

T1 (liofilizado), T2 (130°C e 10% maltodextrina), T3 (130°C e 20% maltodextrina), T4 (130°C e 30% maltodextrina), T5 (150°C e 10% maltodextrina), T6 (150°C e 20% maltodextrina), T7 (150°C e 30% maltodextrina), T8 (170°C e 10% maltodextrina), T9 (170°C e 20% maltodextrina) e T10 (170°C e 30% maltodextrina)

De acordo com a Tabela 13, verifica-se que todas as amostras tendem para cor amarela, já que estas apresentaram valores positivos para o parâmetro b* e pode-se verificar também que o aumento de temperatura influenciou estatisticamente nos valores deste parâmetro para todas as concentrações de maltodextrina. Quando a temperatura aumenta de 130 para 150°C tem-se uma leve redução da cor amarela para a concentração de 10% de maltodextrina. Para a concentração de 20% de maltodextrina a intensidade da cor amarela diminui quando a temperatura aumenta de 130 para 170°C e para a concentração de 30% a intensidade da cor diminuiu quando a temperatura aumentou de 150 para 170°C apenas.

O aumento da concentração de maltodextrina diminui a intensidade da cor amarela para todas as temperaturas de secagem, também em função de seu efeito diluente dos pigmentos que dão cor às amostras.

A amostra liofilizada (sem maltodextrina) não apresentou variação de valores muito elevada para o parâmetro b* (20,17±0,56) frente aos outros tratamentos, diferentemente do que aconteceu para o parâmetro a* e L*.

Quek, Chok e Swedlund (2007) em seu trabalho de suco de melancia em pó seca por spray dryer, encontraram valores de parâmetro b* variando de 16,21 a 24,66, valores similares ao desse trabalho (Tabela 12), porém no presente trabalho as concentrações de maltodextrina são bem maiores e, portanto reduzem a intensidade de cor do pó, pois a maltodextrina dilui os pigmentos presentes na película de amendoim.

A mesma explicação para o parâmetro a* se faz também para o parâmetro b*, quanto maior a concentração de maltodextrina menor a intensidade da coloração amarela, ou seja, mais diluída fica a amostra.

TABELA 14. Resultados de cor (parâmetro L*) para os tratamentos.

		Parâmetro L*					
		Temperatura					
		130°C		150°C		170°C	
Concentração de Maltodextrina	10%	58,82 ± 0,80	B,a	57,40 ± 2,45	C,a	57,70 ± 0,34	C,a
	20%	59,77 ± 2,61	B,a	59,47 ± 0,39	B,a	61,00 ± 0,94	B,a
	30%	64,04 ± 1,12	A,a	65,13 ± 1,46	A,a	63,35 ± 1,55	A,a

Médias em uma mesma coluna seguidas por uma mesma letra maiúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey e médias em uma mesma linha seguidas por uma mesma letra minúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

T1 (liofilizado), T2 (130°C e 10% maltodextrina), T3 (130°C e 20% maltodextrina), T4 (130°C e 30% maltodextrina), T5 (150°C e 10% maltodextrina), T6 (150°C e 20% maltodextrina), T7 (150°C e 30% maltodextrina), T8 (170°C e 10% maltodextrina), T9 (170°C e 20% maltodextrina) e T10 (170°C e 30% maltodextrina)

De acordo com a Tabela 14, verifica-se que todas as amostras tendem para cor mais clara (branco), já que estas apresentam valores acima de 50. Os valores de luminosidade variaram de 57,40 à 65,13.

Verifica-se também que o aumento de temperatura não influenciou na luminosidade das amostras. Provavelmente isso ocorreu pois o produto que foi secado não apresentava alto teor de açúcares, então não houve processo de caramelização e portanto não houve escurecimento da amostra.

O aumento da concentração de maltodextrina tornam as amostras mais claras, já que a maltodextrina apresenta coloração branca.

Resultados similares em relação à concentração de maltodextrina foram encontrados por Tonon, Brabet e Hubinger (2009), em seu trabalho de secagem de polpa de açaí em *spray dryer*, estes verificaram que luminosidade das amostras (L*) foi influenciada tanto pela temperatura de secagem (138, 170 e 202°C) quanto pela concentração de maltodextrina (10, 20 e 30%), o aumento da temperatura resultou em pós com menor luminosidade, o que pode estar relacionado à maior retirada de água (menor umidade), que resultou em produtos um pouco mais concentrados e, consequentemente, mais escuros. Houve aumento do parâmetro L* com a concentração de maltodextrina o que já era esperado, uma vez que a maltodextrina dilui a coloração roxa característica do suco de açaí.

Resultados diferentes foram encontrados por Quek, Chok, Swedlund (2007) em seu trabalho de secagem de suco de melancia em *spray dryer*, observaram diminuição da luminosidade com o aumento da temperatura e atribuíram essa diminuição a um possível escurecimento provocado pelo açúcar presente no produto.

O extrato liofilizado apresentou o menor valor de L^* ($L^*=35,89\pm1,72$), sendo assim a amostra mais concentrada, o que se deve provavelmente a ausência de maltodextrina e, portanto a maior concentração de extrato e seus pigmentos.

Nas Tabelas 15 e 16 é possível verificar os valores de cor de acordo com os parâmetros “chroma” (saturação da cor) e “hue angle” (tonalidade).

Na Figura 6, pode-se verificar as definições de “hue angle” e “chroma”.

Figura 6. Variações de cor de acordo com os parâmetros “Hue Angle” e “Chroma”.

Fonte:Wikipedia, 2014.

TABELA 15. Resultados de cor (“Hue angle”) para os tratamentos.

		Hue angle					
		Temperatura					
		130°C		150°C		170°C	
Concentração de Maltodextrina	10%	56,59 ± 0,45	B,a	55,32 ± 0,41	C,b	55,03 ± 0,36	B,b
	20%	56,83 ± 0,66	B,a	56,41 ± 0,53	B,a	56,54 ± 0,57	A,a
	30%	57,79 ± 0,33	A,b	58,36 ± 0,30	A,a	56,61 ± 0,44	A,c

Médias em uma mesma coluna seguidas por uma mesma letra maiúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey e médias em uma mesma linha seguidas por uma mesma letra minúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

T1 (liofilizado), T2 (130°C e 10% maltodextrina), T3 (130°C e 20% maltodextrina), T4 (130°C e 30% maltodextrina), T5 (150°C e 10% maltodextrina), T6 (150°C e 20% maltodextrina), T7 (150°C e 30% maltodextrina), T8 (170°C e 10% maltodextrina), T9 (170°C e 20% maltodextrina) e T10 (170°C e 30% maltodextrina)

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 15, pode-se verificar que a tonalidade (hue angle) aumenta ligeiramente com o aumento da concentração de maltodextrina para as 3 temperaturas e quando foi fixada a concentração de maltodextrina

cada concentração atua de forma diferente frente ao aumento de temperatura. Para 10%, verifica-se diminuição da tonalidade ao aumentar a temperatura de 130°C para 150°C, já para a concentração de 20% a tonalidade não variou para nenhuma temperatura e para concentração de 30% tem-se uma maior tonalidade na temperatura de 150°C frente as outras e menor tonalidade a 170°C. Estes resultados justificam-se pelo fato de que a maltodextrina apresenta coloração branca e ao aumentar a concentração desta altera-se a tonalidade da amostra.

Os mesmos resultados foram encontrados por Tonon, Brabet e Hubinger (2009), em seu trabalho de secagem de polpa de açaí em *spray dryer* utilizando temperaturas de secagem de 138, 170 e 202°C e concentração de maltodextrina de 10, 20 e 30%, onde observaram que a tonalidade (“hue angle”) diminuiu com o aumento da temperatura e aumentou com o aumento da concentração de maltodextrina.

TABELA 16. Resultados de cor (“Chroma”) para os tratamentos.

		Chroma					
		Temperatura					
		130°C		150°C		170°C	
Concentração de Maltodextrina	10%	24,68 ± 0,63	A,a	23,65 ± 0,46	A,b	24,10 ± 0,19	A,b
	20%	22,58 ± 0,46	B,a	22,28 ± 0,30	B,a,b	21,87 ± 0,50	B,b
	30%	20,12 ± 0,54	C,a	19,78 ± 0,56	C,a,b	19,44 ± 0,24	C,b

Médias em uma mesma coluna seguidas por uma mesma letra maiúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey e médias em uma mesma linha seguidas por uma mesma letra minúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

T1 (liofilizado), T2 (130°C e 10% maltodextrina), T3 (130°C e 20% maltodextrina), T4 (130°C e 30% maltodextrina), T5 (150°C e 10% maltodextrina), T6 (150°C e 20% maltodextrina), T7 (150°C e 30% maltodextrina), T8 (170°C e 10% maltodextrina), T9 (170°C e 20% maltodextrina) e T10 (170°C e 30% maltodextrina)

Para os valores de saturação da cor (chroma), verificou-se que com o aumento da temperatura ocorre diminuição da saturação para as 3 concentrações de maltodextrina e com o aumento da concentração de maltodextrina tem-se diminuição da saturação da cor, o que já era de se esperar pois a maltodextrina dilui os pigmentos, como discutido anteriormente.

Tonon, Brabet e Hubinger (2009), em seu trabalho de secagem de polpa de açaí em *spray dryer*, também verificaram diminuição dos valores de chroma com o aumento da concentração de maltodextrina, já em relação a temperatura não houve uma tendência clara.

4.2.6. Morfologia das partículas

A morfologia das partículas para o extrato em pó de película de amendoim com diferentes concentrações de maltodextrina e seco em diferentes temperaturas está apresentado nas Figuras 7, 8 e 9. Na Figura 10 é possível avaliar a morfologia das partículas do extrato liofilizado da película de amendoim e da maltodextrina pura.

Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura das amostras do extrato da película de amendoim atomizado na temperatura de 130°C: a) amostra com 10% de carreador aumentada 500 vezes; b) amostra com 10% de carreador aumentada 1000 vezes; c) amostra com 20% de carreador aumentada 500 vezes; d) amostra com 20% de carreador aumentada 1000 vezes; e) amostra com 30% de carreador aumentada 500 vezes; f) amostra com 30% de carreador aumentada 1000 vezes.

Figura 8. Microscopia eletrônica de varredura das amostras do extrato da película de amendoim atomizado na temperatura de 150°C: a) amostra com 10% de carreador aumentada 500 vezes; b) amostra com 10% de carreador aumentada 1000 vezes; c) amostra com 20% de carreador aumentada 500 vezes; d) amostra com 20% de carreador aumentada 1000 vezes; e) amostra com 30% de carreador aumentada 500 vezes; f) amostra com 30% de carreador aumentada 1000 vezes.

Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura das amostras do extrato da película de amendoim atomizado na temperatura de 170°C: a) amostra com 10% de carreador aumentada 500 vezes; b) amostra com 10% de carreador aumentada 1000 vezes; c) amostra com 20% de carreador aumentada 500 vezes; d) amostra com 20% de carreador aumentada 1000 vezes; e) amostra com 30% de carreador aumentada 500 vezes; f) amostra com 30% de carreador aumentada 1000 vezes

Figura 10. Microscopia eletrônica de varredura da amostra do extrato da película de amendoim liofilizado: a) amostra aumentada 500 vezes; b) amostra aumentada 1000 vezes. Microscopia eletrônica de varredura do agente carreador (maltodextrina) puro: c) amostra aumentada 500 vezes; d) amostra aumentada 1000 vezes.

É possível analisar nas Figuras 7, 8 e 9 que as partículas produzidas por atomização em *spray dryer* apresentam-se em sua maioria de forma esférica e tamanhos variados, o que é característico desse processo, diferentemente do pó liofilizado e da maltodextrina pura, que são apresentados na Figura 10, onde são encontrados de maneira disforme.

As partículas secas a 170°C foram as que apresentaram as superfícies mais lisas e as partículas secas a 130°C as superfícies com mais concavidades.

Resultados semelhantes foram encontrados por Tonon, Brabet e Hubinger (2009) na secagem de suco de açaí por *spray dryer* verificaram que com o aumento da temperatura do ar de secagem a superfície das partículas se tornam mais lisas, a 138°C a superfície era altamente rugosa, ou seja com mais concavidade, a 170°C o resultado foi semelhante, porém algumas partículas apresentaram superfícies lisas e a 202°C a maioria das microcápsulas apresentaram superfície lisa, o que melhora o escoamento do material.

Os mesmos resultados também foram encontrados por Alamilla- Beltrán et al. (2005) que estudaram as alterações morfológicas de partículas de maltodextrina produzidas sob diferentes temperaturas de secagem, em *spray dryer*. Segundo estes autores, maiores temperaturas correspondem a maiores taxas de secagem, o que está relacionado com a diferença na morfologia das partículas e as características físicas da superfície, onde temperaturas mais baixas produzem superfícies mais plásticas e temperaturas mais altas produzem superfícies de aparência mais rígidas, com menos concavidades. Nijdam e Langrish (2006) também observaram a formação de partículas com menos concavidades quando utilizaram temperaturas mais altas, na produção de partículas de leite secas em *spray dryer*.

Mass et al. (2011), em seu trabalho de secagem de manitol por *spray drying* identificou temperaturas de saída diferentes durante a secagem podem originar presença ou ausência de furo na parede da partícula. A temperatura de saída de 90°C, em geral, resulta em com um orifício bem visível na sua parede, o que também ocorre para partículas com temperatura de saída de 120°C, já as partículas com temperatura de saída da secagem de 60°C não mostram furos em suas superfícies mas apresentam algumas reentrâncias. A presença do furo na parede das partículas é causada pela evaporação do líquido que escapa do interior da gota através da parede sólida já construída no percurso do processo de secagem. Já na temperatura de 60°C, apesar da parede também ser formada, a maioria do solvente escapa por processo de difusão pela parede, o que ocorre porque a pressão do líquido de evaporação é menor a 60°C do que a 90°C ou 120°C, dando ao vapor a possibilidade de escapar sem romper a parede.

Comunian et al. (2011), Favaro-Trindade et al. (2010) e Rocha et al. (2009), também encontraram partículas ocas em seus trabalhos.

As partículas produzidas por *spray dryer* são do tipo matriz, onde o bioativo fica disperso em todo o seu volume, mas não exclusivamente em seu interior, como acontece com partículas do tipo reservatório. Por isso, essas partículas devem ser denominadas microesferas, mas não microcápsulas. Ainda, como o solvente evapora durante o processo de secagem, essas partículas são ocas.

4.2.7. Distribuição e diâmetro médio das partículas

A distribuição de tamanho de tamanho de partículas para extrato em pó de película de amendoim com diferentes concentrações de maltodextrina e seco em diferentes temperaturas está apresentada na Figura 11.

Figura 11. Distribuição do tamanho de partícula das diferentes amostras dos pós com diferentes concentrações de carreador e diferentes temperaturas de secagem: (a) 130°C; (b) 150°C; e (c) 170°C. Malto = maltodextrina.

Os gráficos das amostras com 10% de maltodextrina apresentam 3 picos, sendo 1 em torno de 10 μm , outro entre 10 e 50 μm e o terceiro entre 50 e 100 μm . Os gráficos das amostras com 20% de maltodextrina e a amostra com 30% de maltodextrina na temperatura de 130°C apresentam 2 picos (porém estes apresentam alguns ombros), sendo

um em torno de 10µm, e o outro entre 10 e 100µm. Apenas as amostras com concentrações de 30% de maltodextrina secas nas temperaturas de 150°C e 170°C, apresentam distribuição bimodal, sendo um pico em torno de 10µm e outro próximo de 100µm. Essa variação no tamanho das partículas pode ser verificada nas Figuras 7, 8 e 9.

Tonon, Brabet e Hubinger (2009), em seu trabalho de secagem de polpa de açaí em spray dryer encontraram distribuições diferentes do presente nesse trabalho, onde obtiveram uma distribuição bimodal, o que é interessante ao se considerar o armazenamento do pó, uma vez que a população de partículas menores pode penetrar nos espaços presentes entre as partículas maiores, ocupando menos espaço. A presença de partículas menores está atribuída às partículas que não conseguiram encapsular o produto desejado, enquanto a presença de partículas maiores podem ser atribuídas a um possível início de processo de aglomeração, onde ocorre a formação de pontes de ligação irreversíveis entre as partículas e, conseqüentemente, a formação de partículas maiores (RODRIGUES, 2004)

Na Tabela 17 tem-se o diâmetro médio das partículas para os diferentes tratamentos.

TABELA 17. Diâmetro médio das partículas (µm) para os diferentes tratamentos

		Diâmetro médio das partículas (µm)					
		Temperatura					
		130°C	150°C	170°C			
Concentração de Maltodextrina	10%	19,43 ± 1,74 A,b	20,62 ± 3,79 B,b	28,99 ± 1,18 B,a			
	20%	19,39 ± 1,60 A,b	25,50 ± 8,22 B,a	30,43 ± 1,59 B,a			
	30%	24,08 ± 4,18 A,c	31,65 ± 9,92 A,b	41,33 ± 5,10 A,a			

Médias em uma mesma coluna seguidas por uma mesma letra maiúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey e médias em uma mesma linha seguidas por uma mesma letra minúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

T1 (liofilizado), T2 (130°C e 10% maltodextrina), T3 (130°C e 20% maltodextrina), T4 (130°C e 30% maltodextrina), T5 (150°C e 10% maltodextrina), T6 (150°C e 20% maltodextrina), T7 (150°C e 30% maltodextrina), T8 (170°C e 10% maltodextrina), T9 (170°C e 20% maltodextrina) e T10 (170°C e 30% maltodextrina)

Pela Tabela 17 verifica-se que a amostra com 30% de maltodextrina e seca na maior temperatura é a que apresenta maior tamanho médio de partículas e as secas a 130 e 150°C com 10% de maltodextrina são as que apresentam menor tamanho médio de partículas.

Souza (2014), em seu trabalho de secagem do extrato de resíduos da vinificação de uva bordô por *spray dryer*, também verificou que o diâmetro médio aumentou com o aumento da concentração de maltodextrina, porém o aumento de temperatura não influenciou o diâmetro médio em seu trabalho.

Resultados semelhantes foram encontrados por Tonon, Brabet e Hubinger (2008) onde atribuíram esse resultado ao aumento da viscosidade da mistura de alimentação com o aumento da concentração de carreador.

Tonon, Brabet e Hubinger (2009), também verificaram em seu trabalho de secagem de suco de açaí por spray dryer, que o aumento da temperatura originava partículas maiores devido à maior expansão causada pelas temperaturas mais altas.

Segundo Reineccius (2001), os processos de secagem em temperaturas mais elevadas produzem partículas maiores devido as secagens mais rápidas, formando a estrutura de forma imediata e evitando assim que as partículas encolham durante a secagem.

4.3. Estabilidade das amostras

4.3.1. Nos parâmetros de cor

Nas Figuras 12 A, B, C e D, verifica-se as variações obtidas para os parâmetros a^* , b^* , L^* , hue angle e chroma, de todas as amostras (liofilizadas e atomizadas em spray dryer), durante um período de estocagem de 120 dias a 25°C e 32,8% de umidade relativa.

Figura 12. Efeito da estocagem no parâmetro L* (luminosidade): (a) 130°C; (b) 150°C; (c) 170°C e (d) liofilizada.

Como é possível ver na Figura 12, o parâmetro luminosidade praticamente não se alterou para nenhuma amostra de acordo com o tempo de estocagem. Com 30 dias de estocagem as amostras tiveram uma leve queda no valor de L*. Essa queda deve estar relacionada ao ganho de umidade inicial até o sistema entrar em equilíbrio com o ambiente de armazenagem. Após essa queda inicial (30 dias) todas as amostras apresentaram valores constantes. Já para a amostra liofilizada (Figura 12 d) o valor da luminosidade aumentou continuamente, o que é indicativo de que pode estar havendo degradação de algum pigmento, fazendo com que a amostra fique mais clara.

As amostras que apresentaram maior valor de luminosidade independente do tempo de estocagem foram as com 30% de maltodextrina, o que já era de se esperar considerando a cor branca do agente carreador.

Souza et al. (2015), ao secarem extrato de resíduos da vinificação de uva bordô por *spray dryer*, também não encontraram muita variação para o parâmetro L^* durante o tempo de estocagem de 120 dias nas mesmas condições de tempo e temperatura, porém estes autores fizeram estudos com os extratos etanólicos concentrado e o liofilizado e obtiveram perdas muito significativas em relação a luminosidade, comprovando assim que a presença do agente carreador na secagem por atomização trata-se de um procedimento importante para garantir melhor estabilidade ao produto.

Talvez num estudo com maior tempo de estocagem poderiam ser notadas diferenças mais importantes.

Figura 13. Efeito da estocagem no parâmetro a^* (verde-vermelho): (a) 130°C; (b) 150°C; (c) 170°C e (d) liofilizada.

Analisando a Figura 13, verifica-se que o parâmetro a^* praticamente não se alterou durante o tempo de estocagem para as amostras atomizadas e nem para as liofilizadas, provavelmente o bioativo presente que origina a cor vermelha não se degrada facilmente a temperatura de 25°C e condições de umidade controladas. Todas as amostras mantiveram os valores para este parâmetro, as que tinham mais maltodextrina obtiveram valores menores para o parâmetro a^* e vice-versa para as que tinham menos, já a amostra liofilizada continuou com o maior valor para este parâmetro.

Com 30 dias de estocagem a maioria das amostras teve um leve aumento do valor de a^* . Esse aumento deve estar relacionado ao ganho de umidade inicial até o sistema entrar em equilíbrio com o ambiente de armazenagem. Após esse aumento inicial (30 dias) todas as amostras apresentaram valores constantes.

Souza et al (2015), em seu trabalho de secagem de extrato de resíduos da vinificação de uva bordô em *spray dryer*, encontraram resultados similares para o parâmetro a^* .

Figura 14. Efeito da estocagem no parâmetro cor b^* (azul-amarelo): (a) 130°C; (b) 150°C; (c) 170°C e (d) liofilizada.

Na Figura 14 foi verificado que o parâmetro b^* teve o mesmo comportamento que o parâmetro a^* , ou seja, as amostras permaneceram praticamente sem alterações para esse parâmetro, provavelmente o bioativo presente que origina a cor amarela não se degrada à temperatura de 25°C e condições de umidade controladas, por 120 dias.

As amostras que apresentaram menor valor para o parâmetro b^* , independente do tempo de estocagem, foram as com 30% de maltodextrina, o que já era de se esperar considerando o efeito diluente que este carreador promove nos pigmentos.

Figura 15. Efeito da estocagem no parâmetro “Hue angle”: para as amostras (a) 130°C; (b) 150°C; (c) 170°C e (d) liofilizada

Ao avaliar a Figura 15 verifica-se que a tonalidade apresenta uma queda no período de 30 dias e isso ocorre devido ao ajuste da umidade como já foi dito para os parâmetros discutidos anteriormente e como afetou os parâmetros a^* e b^* , consequentemente afetará o parâmetro “hue angle” (tonalidade). Após o período de 30 dias a tonalidade manteve-se próxima da tonalidade inicial, ou seja, manteve-se praticamente constante.

Já para a amostra liofilizada, não houve essa queda aos 30 dias e a tonalidade apresentou um leve aumento em seu ângulo.

Figura 16. Efeito da estocagem no parâmetro “Chroma”: (a) 130°C; (b) 150°C; (c) 170°C e (d) liofilizada.

Em relação ao “Chroma” verifica-se que praticamente não houve alteração durante o período de estocagem para nenhuma amostra.

As amostras que continham 30% de maltodextrina foram as que apresentaram menor saturação, o que já era de se esperar, pois a maltodextrina é branca.

Os parâmetros de cor aqui avaliados não apresentaram muitas diferenças para descrever de maneira clara a estabilidade das amostras estudadas. O mesmo aconteceu com Maier et al. (2009), ao estudarem a estabilidade de antocianinas e outros compostos em géis de gelatina e pectina. Esses autores indicaram que a diferença total de cor é um parâmetro melhor para avaliar esse efeito.

Na Tabela 18 estão apresentados os valores para a diferença total de cor das amostras, após os 120 dias de estocagem a 25 °C e 32,8% de umidade relativa. Os resultados permitem inferir que, as amostras que continham o agente carreador tiveram a menor perda total de cor, em comparação à amostra liofilizada. Isso indica que a presença do carreador (maltodextrina 10 DE) foi efetiva na preservação da cor do produto, tendo tido, portanto, efeito encapsulante.

TABELA 18. Diferença total de cor para os tratamentos mantidos estocados por 120 dias.

Amostra	Diferença total de cor (ΔE^*)
T1	2,24
T2	0,67
T3	1,47
T4	0,41
T5	0,22
T6	1,92
T7	0,32
T8	0,73
T9	1,12
T10	0,62

T1 (liofilizado), T2 (130°C e 10% maltodextrina), T3 (130°C e 20% maltodextrina), T4 (130°C e 30% maltodextrina), T5 (150°C e 10% maltodextrina), T6 (150°C e 20% maltodextrina), T7 (150°C e 30% maltodextrina), T8 (170°C e 10% maltodextrina), T9 (170°C e 20% maltodextrina) e T10 (170°C e 30% maltodextrina)

4.3.2. Estabilidade dos compostos fenólicos totais

Nas Figuras 17 A, B, C e D, verifica-se as variações obtidas para fenólicos totais, de todas as amostras (liofilizadas e atomizadas em spray dryer), durante um período de estocagem de 120 dias a 25°C e 32,8% de umidade relativa.

Figura 17. Avaliação da estabilidade dos compostos fenólicos (mg de ác. gálicoequivalente/g de pó) das diferentes amostras dos pós com diferentes concentrações de agentes carreadores e diferentes temperaturas de secagem: (a) 130 °C; (b) 150 °C; (c) 170 °C e (d) liofilizada.

Analisando a Figura 17 infere-se que praticamente não houve perda em relação a fenólicos totais para nenhuma das amostras atomizadas durante todo o período de estocagem. Já para amostra liofilizada, apesar de esta conter o maior teor destes compostos, houve uma ligeira tendência de degradação ao longo tempo. Como este efeito não foi observado para as amostras atomizadas, infere-se que o agente carreador age como uma proteção, evitando a degradação destes compostos.

Além da ausência de agente carreador, a amostra liofilizada por ser um material muito poroso (como foi observado nas amostras de microscopia eletrônica de varredura) acaba facilitando a oxidação dos fenólicos.

Na Tabela 19 é possível verificar a perda total (%), a constante de reação e o tempo de meia vida em relação a fenólicos totais para todas as amostras estudadas durante o tempo de estocagem de 120 dias, nas condições de estocagem de 25°C e 32,8% de umidade relativa.

TABELA 19. Perda total (%), constante de reação (k) e tempo de meia vida ($t_{1/2}$) em relação a fenólicos totais para as amostras, após os 120 dias de estocagem a 25 °C.

Tratamento	Perda total (%)	Tempo de estocagem (dias)	k (dias ⁻¹)	$t_{1/2}$ (dias)	$t_{1/2}$ (anos)
T1	6,61	120	0,00057	1215,91	3,33
T2	2,92	120	0,00025	2809,51	7,70
T3	4,96	120	0,00042	1636,59	4,48
T4	4,53	120	0,00039	1794,00	4,92
T5	3,20	120	0,00027	2554,53	7,00
T6	2,95	120	0,00025	2780,38	7,62
T7	0,06	120	0,000005	129895,66	355,88
T8	3,99	120	0,00034	2043,36	5,60
T9	3,40	120	0,00029	2401,40	6,58
T10	2,94	120	0,00025	2785,39	7,63

T1 (liofilizado), T2 (130°C e 10% maltodextrina), T3 (130°C e 20% maltodextrina), T4 (130°C e 30% maltodextrina), T5 (150°C e 10% maltodextrina), T6 (150°C e 20% maltodextrina), T7 (150°C e 30% maltodextrina), T8 (170°C e 10% maltodextrina), T9 (170°C e 20% maltodextrina) e T10 (170°C e 30% maltodextrina)

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 19 também foi possível verificar que a amostra liofilizada foi a que mais apresentou perda de fenólicos totais durante a estocagem. Este resultado corrobora com o que foi discutido anteriormente para o parâmetro ΔE (diferença total de cor) e permite deduzir que a maltodextrina teve papel importante na preservação dos compostos fenólicos durante a estocagem das amostras.

4.4. Atividade antioxidante

Os resultados para o teor de fenólicos totais e a atividade antioxidante do extrato da película de amendoim seco em *spray dryer* estão apresentados na Tabela 20.

TABELA 20. Teor de fenólicos totais e atividade antioxidante pelos métodos ORAC, DPPH, e HPLC-ABTS para as amostras atomizadas.

Concentração demaltodextrina (%)	Temperaturas de secagem					
	130°C		150°C		170°C	
Fenólicos totais (mg de ácido gálico equivalente/g de pó)						
10	196,83	A,c	272,31	A,a	227,96	A,b
20	157,45	B,a	158,67	B,a	155,39	B,a
30	125,35	C,a	120,89	C,a	125,67	C,a
Método DPPH (μmol eq. ao trolox/g de pó)						
10	963,11	A,c	1359,57	A,a	1131,25	A,b
20	857,07	B,b	910,57	B,a	898,15	B,a,b
30	516,01	C,b	684,15	C,a	643,07	C,a
Método ORAC (μmol eq. ao trolox/g de pó)						
10	1757,60	A,b	2109,77	A,a	1779,36	A,b
20	1489,99	B,a	1440,41	B,a	1605,73	A,a
30	1045,80	C,b	1122,97	C,a,b	1300,20	B,a
HPLC -ABTS (μg eq. ao trolox/g de pó) (soma dos 4 picos)						
10	10085,00	A,c	19470,00	A,a	14277,00	A,b
20	11327,00	A,b	13505,00	B,a	11728,00	B,a,b
30	6883,16	B,b	8828,74	C,a,b	9220,20	C,a

Médias em uma mesma coluna seguidas por uma mesma letra maiúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey e médias em uma mesma linha seguidas por uma mesma letra minúscula não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

T1 (liofilizado), T2 (130°C e 10% maltodextrina), T3 (130°C e 20% maltodextrina), T4 (130°C e 30% maltodextrina), T5 (150°C e 10% maltodextrina), T6 (150°C e 20% maltodextrina), T7 (150°C e 30% maltodextrina), T8 (170°C e 10% maltodextrina), T9 (170°C e 20% maltodextrina) e T10 (170°C e 30% maltodextrina)

Pelo método HPLC-ABTS *on line* foram encontrados 4 picos maiores com resposta da atividade antioxidante e diversos picos menores como podem ser vistos na Figura 18.

Figura 18. Cromatogramas obtidos pelo método HPLC-ABTS *on line* para: (a) amostra liofilizada; (b) tratamento T2 (10% maltodextrina, 130°C).

Os resultados da atividade antioxidante pelo método HPLC-ABTS *on line* foram calculados apenas para os 4 picos indicados, pois estes apresentaram maior resposta para

todos os tratamentos. Na Tabela 18 verifica-se o resultado da soma dos 4 picos para todos os tratamentos.

O tratamento T1 (amostra liofilizada) apresentou 415,13 mg de ácido gálico equivalente/g de pó para fenólicos totais, ou seja, apresentou 34% mais fenólicos que a amostra atomizada que apresentou o maior teor destes compostos, a T5, e 71% mais fenólicos que a amostra atomizada que teve o menor valor, a T7. Tendência similar foi observada para os respectivos métodos que avaliaram a atividade antioxidante, em que os valores obtidos para esta amostra foram: 2413,05 $\mu\text{mol eq. ao trolox/g de pó}$ pelo método ORAC, 1332,82 $\mu\text{mol eq. ao trolox/g de pó}$ pelo método DPPH, e 26373,18 $\mu\text{g eq. ao trolox/g de pó}$ por HPLC-ABTS on line. Estes resultados permitem concluir que a utilização da liofilização para secagem do extrato de película de amendoim resultou em pós com maior teor de compostos fenólicos que a atomização e, por conseguinte, com maior atividade antioxidante.

Como esperado, a amostra liofilizada (tratamento T1) apresentou o maior teor de fenólicos e, portanto os maiores valores de atividade antioxidante frente às outras, pois esta não apresentava maltodextrina em sua composição, sendo assim, seus compostos fenólicos estavam mais concentrados. Seguindo este mesmo raciocínio, os teores de fenólicos e suas respectivas capacidades antioxidantes determinadas pelos diferentes métodos foram maiores quanto menor o teor de maltodextrina na amostra, desta forma as amostras produzidas com 10% de maltodextrina (tratamentos T2, T5 e T8) apresentaram valores maiores que as amostras produzidas com 20% de maltodextrina (T3, T6 e T9) e assim sucessivamente.

O efeito da temperatura foi menos evidente que o da concentração de carreador e gerou resultados surpreendentes, pois a amostra obtida com ar de secagem à temperatura de 150°C e com 10% de maltodextrina (T5) apresentou teor de fenólicos significativamente maior que as demais produzidas com 10% de maltodextrina (T2 e T8). Este resultado pode estar relacionado ao fato desta temperatura de secagem ter promovido despolimerização de proantocianidinas e/ou outros fenólicos poliméricos, o que resultou em maior teor destes compostos nestas amostras que naquelas secas a 130 °C (T2). Em contrapartida, na amostra obtida a temperatura de 170 °C (T8), a despolimerização deve ter ocorrido, pois o teor de fenólicos determinado foi maior que na amostra seca a 130 °C (T2), porém, como este valor foi menor que na amostra seca a 150°C (T5), deve ter sido procedida de degradação térmica destes compostos, em função da alta temperatura e baixa concentração de maltodextrina. Para as demais amostras, com maior concentração

de maltodextrina (20 e 30%), a temperatura não teve efeito significativo, possivelmente em função da maltodextrina em maior concentração ter protegido os compostos fenólicos durante a secagem, evitando sua despolimerização e degradação.

Como os fenólicos são os maiores responsáveis pela atividade antioxidante do extrato, as amostras que tinham maiores valores destes compostos foram também as que apresentaram maior atividade antioxidante pelo método do sequestro do radical livre DPPH, maior capacidade de absorção do radical oxigênio (ORAC) e maior resposta antioxidante pelo método HPLC-ABTS *on line*.

O pó que apresentou menor capacidade antioxidante para as análises DPPH, ORAC e HPLC-ABTS *on line* foi o tratamento T4. Já para a análise de fenólicos, os tratamentos T4, T7 e T10 foram os que apresentaram menor capacidade antioxidante. Esse resultado está relacionado à diluição do bioativo, pois esses tratamentos apresentavam a maior concentração de maltodextrina (30%).

Valores ligeiramente inferiores foram encontrados por Constanza et al. (2012), em seu trabalho de secagem de extrato etanólico (70%) da película de amendoim (mistura do tipo runner/ Virgínia) por *spray dryer*, onde determinaram valores de 25,8 mg ácido gálico equivalente/g de extrato para o extrato líquido (etanol foi evaporado antes), 712,9 mg ácido gálico equivalente/g de extrato seco em *spray dryer* sem maltodextrina e 106,7 mg ácido gálico equivalente/g de extrato seco com maltodextrina (1:4). O resultado encontrado para o extrato líquido por Constanza et al. (2012) foi 17 mg ácido gálico equivalente/g de extrato menor que o encontrado neste estudo, como pode ser visto no item 4.1 (Tabela 4). Isso ocorreu pois a extração foi feita em etanol 80% (etanol foi evaporado antes), então na retirada do etanol o extrato ficou mais concentrado. Outro fator que pode ter influenciado pode ser as alterações no processo de extração, como por exemplo uma etapa de aquecimento durante a extração e uma passagem em ultrassom.

Ao comparar o resultado de fenólicos do extrato seco sem maltodextrina (712,9 mg ácido gálico equivalente/g de extrato seco) obtido por Constanza et al. (2012) com o extrato liofilizado (415,13 mg ácido gálico equivalente/g de extrato liofilizado) aqui apresentado, tem-se valor bem superior pelo extrato atomizado, isso se deve ao fato de o extrato no liofilizador ficar exposto por 24h ao processo de secagem e poder receber um pouco de luz ambiente, enquanto o produto atomizado é seco instantaneamente.

Analisando-se os produtos atomizados com maltodextrina deste estudo (tratamento mais próximos T6, T7, T9 e T10), obtiveram-se valores bem superiores aos de Constanza et al. (2012), o que pode ser explicado pelas condições de extração serem diferentes, pela

quantidade de maltodextrina adicionada (1:4), pela cultivar estudada e pela diferente temperatura de entrada de ar no *spray dryer* (160°C).

Constanza et al. (2012) também estudaram a atividade antioxidante pelo método ORAC (capacidade de absorção do radical oxigênio) e obteve valores de 3823,2 µmol equivalente ao trolox/g de extrato seco, para o controle (extrato seco em *spray dryer* sem maltodextrina) e 701,4 µmol equivalente ao trolox/g de extrato seco para o extrato seco com o agente carreador maltodextrina. Os valores obtidos pelo método ORAC no presente estudo para os tratamentos T6, T7, T9 e T10 (temperaturas de secagem de 150°C e 170°C e concentrações de maltodextrina de 20% e 30%), que eram os tratamentos mais próximos do trabalho de Constanza et al. (2012), variaram de 1122,97 à 1605,73 µmol equivalente ao trolox/g de extrato seco. Todos os valores foram maiores que os encontrados por Constanza et al. (2012), o que pode ser explicado pelos mesmos motivos já mencionados no parágrafo anterior para fenólicos totais.

Algumas fontes de alimentos comumente reconhecidas de antioxidantes naturais, como blueberries (62 µmol TE/g por ORAC) e cranberries (93 µmol TE/g por ORAC), contém bem menos capacidade antioxidante do que o extrato liofilizado da película de amendoim e o extrato seco em *spray dryer* com maltodextrina. A maioria das especiarias reconhecidas por suas capacidades antioxidantes normalmente tem seus valores próximos a esses extratos estudados, como canela em pó (2641 µmol TE/g por ORAC) e orégano (1831 mmol TE/g por ORAC) (WU et al., 2004). Mas como o extrato seco em *spray dryer* não é consumido puro como esses alimentos e especiarias citados, devido ao seu sabor desagradável, é recomendado utilizar esse produto como um ingrediente natural (antioxidante natural) para ser adicionado em outros alimentos.

Não foram encontrados trabalhos que determinassem a atividade antioxidante de extrato da película de amendoim seco em *spray dryer* pelo método DPPH. Contudo, Tonon, Brabet e Hubinger (2010) estudaram a atividade antioxidante pelo método DPPH para polpa de açaí em pó, seca em *spray dryer* a 140°C (temperatura de entrada) e com adição de 6% de agente carreador variando o tipo de carreador utilizado, sendo eles maltodextrina 10DE, maltodextrina 20DE, goma arábica e amido de tapioca. Como resultado obtiveram 1165,85 µmol TE/g de suco de açaí em pó seco, 1101 µmol TE/g de suco de açaí em pó seco, 1118,37 µmol TE/g de suco de açaí em pó seco e 1010,87 µmol TE/g de suco de açaí em pó seco, respectivamente. Ao observar a Tabela 20 podemos verificar que os valores de capacidade antioxidante encontrados para o extrato seco da película de amendoim pelo método DPPH foram maiores ou similares ao suco de açaí em

pó. Porém, pode-se considerar que o produto deste projeto é melhor em relação à atividade antioxidante pelo método DPPH, pois o suco de açaí em pó é mais concentrado (6% de agente carreador), enquanto o mínimo de agente carreador do extrato da película de amendoim em pó é 10%.

Munekata et al. (2015), utilizaramo mesmo extrato da pele de amendoim para controlar a oxidação lípidica de hambúrguer de frango cozido, obtendo excelentes resultados, mas com leve alteração de cor do produto final, o que comprova a eficiência da atividade antioxidante da película de amendoim e seu potencial como aditivo natural para aplicação em alimentos.

4.5. Atividade antimicrobiana

Na Tabela 21, verificam-se as amostras que formaram halo de inibição para cada patógeno e as dimensões desses halos e nas Figuras 19 e 20 é possível visualizar a formação detes halos de inibição contra as bactérias Gram-positivas (*S. aureus* e *L. monocytogenes*).

TABELA 21. Zona de inibição para o extrato de película de amendoim liofilizado (T1) e atomizados a diferentes temperaturas e diferentes concentrações de maltodextrina (T2-130°C/10%, T3-130°C/20%, T4-130°C/ 30%, T5-150°C/10%, T6-150°C/20%, T7-150°C/30%, T8-170°C/10%, T9-170°C/20% e T10-170°C/30%) contra os microorganismos patogênicos testados.

Amostra	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Listeria monocytogenes</i>	<i>Salmonella enteritides</i>	<i>Escherichia coli</i>
	ZI (mm)	ZI (mm)	ZI (mm)	ZI (mm)
T1	13,00 ± 0,00 ^a	9,00 ± 0,00 ^a	9,00 ± 0,00	–
T2	10,67 ± 0,58 ^b	9,00 ± 0,00 ^a	–	–
T3	10,67 ± 0,58 ^b	–	–	–
T4	9,33 ± 0,58 ^c	–	–	–
T5	11,00 ± 0,00 ^b	9,00 ± 0,00 ^a	–	–
T6	10,00 ± 0,00 ^{b,c}	–	–	–
T7	10,00 ± 0,00 ^{b,c}	–	–	–
T8	11,00 ± 0,00 ^b	9,00 ± 0,00 ^a	–	–
T9	11,00 ± 0,00 ^b	–	–	–
T10	10,33 ± 0,58 ^{b,c}	–	–	–

*médias ± desvio padrão. Médias na mesma coluna seguidas por uma mesma letra não diferem estatisticamente entre si (p<0,05).

Figura 19. Halo de inibição para o extrato de película de amendoim liofilizado (T1) e atomizados a diferentes temperaturas e diferentes concentrações de maltodextrina (T2-130°C/10%, T3-130°C/20%, T4-130°C/ 30%, T5-150°C/10%, T6-150°C/20%, T7-150°C/30%, T8-170°C/10%, T9-170°C/20% e T10-170°C/30%) contra *Staphylococcus aureus*. C+ : controle positivo, C-: controle negativo, 1, 2 e 3 = triplicata

Figura 20. Halo de inibição para o extrato de película de amendoim liofilizado (T1) e atomizados a diferentes temperaturas e diferentes concentrações de maltodextrina (T2-130°C/10%, T5-150°C/10%, T8-170°C/10%) contra *Listeria monocytogenes*.

Como pode ser observado na Tabela 21, todos os tratamentos formaram halo de inibição para *Staphylococcus aureus*, já para *Listeria monocytogenes* houve formação de halo apenas para os tratamentos T1 (liofilizado), T2, T5 e T8 (tratamentos que apresentavam menor concentração de maltodextrina, 10%). No caso da *Salmonella enteritidis* a formação de halo se deu apenas para o tratamento T1 (liofilizado), onde não há a presença de maltodextrina e para *Escherichia coli* nenhum tratamento foi eficiente.

Os halos de inibição formados contra *S. aureus* variaram de 9,33 a 13,00 mm. Já os halos de inibição para *L. monocytogenes* e *S. enteritidis* foram de 9,00 mm.

Não foram encontrados trabalhos de atividade antimicrobiana para extrato de película de amendoim secos em *spray dryer*, porém foram encontrados trabalhos com o extrato da película de amendoim (líquido) e com o pó atomizado de outros resíduos de alimentos e sucos de frutas.

Martin et al. (2012) em seu trabalho da determinação do potencial antimicrobiano e composição química de resíduos agroindustriais encontrou elevadas dimensões de halo de inibição para extrato de película de amendoim (*Arachis hypogaea*) contra bactérias gram-positivas, assim como encontrado nesse trabalho. Contra *S. aureus*, os extratos da película de amendoim foram os que apresentaram maior dimensão do halo de inibição. Quando extraídos com etanol foram encontrados valores de halo de inibição de 20,00mm e quando extraídos com metanol halos de 18,00 mm. Já quando testados contra *L. monocytogenes* esses halos tiveram uma redução em sua dimensão, sendo 14,00mm para o extrato feito com etanol e 12,33mm para o extrato feito com metanol.

Martin et al. (2012), encontrou valores melhores de halo de inibição. O que pode ser explicado por serem produtos diferentes, sendo um o extrato líquido e outro o extrato em pó. Durante a secagem pode ter havido algumas perdas ou degradação de componentes que tenham importância na atividade antimicrobiana, a cultivar trabalhada por Martin et al. (2012) também pode ser diferente, pois esta não foi indicada em seu trabalho, e esse fator é de grande importância.

Martin et al. (2012), também encontrou a formação de halo de inibição contra bactéria gram-negativas para outros diversos resíduos agroindustriais, como extratos de: caules de beterraba, bagaços de uvas Petit Verdot e Pinot Noir, sementes de uva Petit Verdot, borras de fermentação de uvas vermelhas e bagaço de goiaba. Nenhum dos resíduos estudados foram efetivos contra bactérias Gram-negativas (*S. enteritidis* e *E. coli*), assim como encontrado neste trabalho.

Boo et al. (2012), ao avaliarem o potencial antimicrobiano de 13 pigmentos de diversas plantas, pelo método de difusão em ágar, encontraram formação de halos maiores que 10 mm de diâmetro para os pigmentos de batata doce roxa, repolho roxo, gardênia azul, folhas de amora, casca de uva e amora contra *Escherichia coli*, batata roxa, melão amargo imaturo, páprica, gardênia azul, dedaleira chinesa, folhas de amora, casca de uva, amora e beterraba vermelha contra *Bacillus subtilis* casca de uva e amora contra *Vibrio parahaemolyticus*.

Oliveira et al. (2013) em seu estudo da atividade antimicrobiana do extrato do bagaço de uva obtido por fluido supercrítico, mostraram por meio da análise de difusão em ágar, que os extratos foram mais eficazes contra as bactérias gram-positivas (*S. aureus* e *B. cereus*), em comparação com os resultados para as bactérias Gram-negativas (*E. coli* e *P. aeruginosa*). O mesmo comportamento foi observado por Smith-Palmer et al. (1998), Boussaada et al. (2008) e Michielin et al. (2009) a partir do estudo de extratos de outras matérias-primas.

TABELA 22. Concentração inibitória mínima (CIM) e concentração bactericida mínima (CBM) para o extrato de película de amendoim liofilizado (T1) e atomizados a diferentes temperaturas e diferentes concentrações de maltodextrina (T2-130°C/10%, T3-130°C/20%, T4-130°C/ 30%, T5-150°C/10%, T6-150°C/20%, T7-150°C/30%, T8-170°C/10%, T9-170°C/20% e T10-170°C/30%) contra os microorganismos patogênicos testados.

Amostra	<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>Listeria monocytogenes</i>		<i>Salmonella enteritides</i>	
	CIM mg/mL	CBM mg/mL	CIM mg/mL	CBM mg/mL	CIM mg/mL	CBM mg/mL
T1	0,78	3,12	25	—	25	—
T2	0,78	3,12	25	—	—	—
T3	1,5625	3,12	—	—	—	—
T4	1,5625	—	—	—	—	—
T5	0,78	3,12	25	—	—	—
T6	1,5625	12,5	—	—	—	—
T7	1,5625	25	—	—	—	—
T8	0,78	3,12	25	—	—	—
T9	1,5625	6,25	—	—	—	—
T10	1,5625	12,5	—	—	—	—

A concentração inibitória mínima (CIM) foi verificada em sua maior parte para as bactérias gram-positivas (*S. aureus* e *L. monocytogenes*), em relação às bactérias gram-

negativas (*S. enteritidis* e *E. coli*) obteve-se CIM apenas para o extrato liofilizado e contra *Salmonella enteritidis*.

Como visto na Tabela 22 as menores concentrações inibitórias foram contra o *S. aureus*, para o extrato liofilizado e os extratos secos em *spray dryer* que apresentavam menor concentração de maltodextrina (T2, T5 e T8). Esse fato já era de se esperar, visto que os tratamentos com maiores concentrações de maltodextrina apresentaram menores concentrações de compostos bioativos (presentes na fração extrato).

Nenhum dos tratamentos teve efeito bactericida frente a *S. enteritidis* e *E. coli*. As bactérias Gram-negativas têm um segundo sistema de bicamadas lipídicas, a membrana externa, que dificulta a penetração de substâncias antimicrobianas, dando-lhes um nível de resistência elevada (SCHVED et al., 1994). Estes microorganismos normalmente apresentam valores de concentração inibitória mínima significativamente mais elevada para muitos agentes antibacterianos quando comparados com as bactérias Gram-positivas (HÖLTJE, 2004).

Martin et al. (2012), ao avaliarem o potencial antimicrobiano de vários resíduos agroindustriais encontraram que a menor concentração inibitória (CIM) contra *S. aureus* e *L. monocytogenes* foram respectivamente, extrato da película de amendoim produzido com metanol ou etanol (0,78mg/mL) e extrato de bagaço de goiaba com etanol (1,56mg/mL). Resultados estes muito similares ao do presente estudo em relação ao extrato da película de amendoim liofilizado e os secos em spray com concentração baixa de maltodextrina.

Yu, Ahmedna e Goktepe (2010), em seu trabalho com extrato da película de amendoim (PSE) como agente antibacteriano em carne moída crua e cozida, encontraram que a concentração mínima inibitória para o extrato da película de amendoim puro contra *B. subtilis*, *S. aureus*, *S. typhimurium* e *E. coli* foi determinada como sendo de 0,3% (w/w), enquanto que a de *S. faecalis* foi de 0,4%. Seus resultados indicam que *S. aureus* foi o microorganismo mais sensível ao PSE, enquanto a *E. coli*, *S. typhimurium* e *S. mutante* eram mais resistentes a PSE.

Martin et al. (2012), encontrou que a concentração bactericida mínima para o extrato da película de amendoim foi relativamente baixa contra *S. aureus* (1,56mg/mL). A CBM também foi baixa no presente estudo contra *S. aureus* (3,12mg/mL), porém seu valor foi ligeiramente maior que o encontrado por Martin et al. (2012).

Os resultados obtidos para a atividade antimicrobiana foram condizentes com os relatados em diversos trabalhos onde os compostos bioativos de resíduos de alimentos e

seus extratos e alguns sucos e polpas de alimentos, não apresentam atividade antimicrobiana frente a bactérias Gran-negativas. E estes apresentam melhor resposta antimicrobiana principalmente contra *Staphylococcus aureus*.

5. Conclusão

Os parâmetros de umidade, higroscopicidade e solubilidade são favorecidos com as temperaturas mais elevadas do ar de entrada na atomização, de 150 e 170°C. Já os parâmetros de cor não tem influência da temperatura de secagem, sendo favorecidas as amostras com menor valor de maltodextrina.

Analizando a parte estrutural do produto, verifica-se que as melhores condições de trabalho são as temperaturas mais elevadas e maiores concentrações de maltodextrina. Pelo MEV verifica-se que as temperaturas de 170°C produz pós de superfícies mais lisas, que portanto apresentam melhor escoamento. As amostras produzidas nas temperaturas de 150 e 170°C e concentração de 30% de maltodextrina originam melhor distribuição no tamanho das partículas (mais característica para esse processo).

A estabilidade para a cor do produto (diferença total de cor) apresentou resultados excelentes e similares para todos os produtos atomizados, o que mostra que a maltodextrina serve como um agente protetor para esse pigmento. Já a estabilidade para os compostos fenólicos (perda total) mostrou que as amostras que tinham mais maltodextrina (30%) propiciam mais preservação, destacando-se a amostra produzida a temperatura de 150°C e com 30% de maltodextrina. Todos os produtos atomizados tiveram melhores resultados que o liofilizado no estudo da estabilidade para cor e fenólicos.

Além de ter a função de um pigmento natural este produto apresentou potencial, principalmente, em relação à atividade antioxidante, todos os tratamentos tiveram excelente resposta pelos 4 métodos estudados. Para esta atividade o tratamento que mais se destacou foi aquele produzido com 10% de maltodextrina e seco á temperatura de 150°C.

Além de ser um excelente antioxidante esse produto também apresenta atividade antimicrobiana contra as bactérias Gram-positivas *Staphylococcus aureus* e *Listeria monocytogenes*, apresentando ainda capacidade bactericida para *Staphylococcus aureus*.

Todos esses resultados indicam o potencial uso da película de amendoim dessa variedade como ingrediente funcional.

Dentre todas as condições de processo avaliadas, aquelas que propiciaram as melhores características foram a temperatura de 150°C e em alguns casos 170°C e concentrações de maltodextrina de 10%, porém a longo prazo a melhor condição seria 30%.

A película de amendoim possui grande potencial para ser reaproveitada, pois pode ser utilizada como pigmento em pó que apresenta excelente estabilidade, baixa higroscopicidade e alta solubilidade, além de apresentar atividades biológicas, tais como, capacidades antioxidantes e antimicrobianas.

Estudos futuros para aplicação deste produto em alimentos devem ser realizados para aproveitamento dessas excelentes características.

6. Referências

ABICAB-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CHOCOLATES, CACAU, AMENDOIM, BALAS E DERIVADOS. Disponível em: <<http://www.abicab.org.br>>. Acesso em: 07 abr. 2014.

AHN, J.; GRÜN, I.U.; MUSTAPHA, A. Effects of plant extracts on microbial growth, colour change, and lipid oxidation in cooked beef. **Food Microbiology**, v. 24, n.4, p. 7-14, 2007.

AL-DUAIS, M. et al. Antioxidant capacity and total phenolics of *Cyphostemma digitatum* before and after processing: use of different assays. **Eur Food Res Technol**, v. 228, p. 813-821, 2009.

ALAMILLA-BELTRÁN, L. et al. Description of morphological changes of particles along spray drying. **Journal of Food Engineering**, v. 67, n. 1-2, p. 179-184, 2005.

ANGELUCCI, E. Corantes naturais versus corantes artificiais: vantagens e desvantagens. In: Seminário de Corantes Naturais para Alimentos, Campinas, 1989. p.8-10.

ANVISA-AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Disponível em:<<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 07 abr. 2014.

AOAC-OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS. **Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg**. 18ed. Maryland: AOAC, 2006.

APPELDOORN, M. M. et al. Efficient isolation of major procyanidin A-type dimers from peanut skins and B-type dimers from grape seeds. **Food Chemistry**, Barking, v. 117, n. 4, p. 713–720, 2009.

ASSIS, S.A.; LIMA, D.C.; OLIVEIRA, O.M.M.F. Activity of pectinmethylesterase, pectin content and vitamin C in acerola fruit at various stages of fruit development. **Food Chemistry**, London, v. 74, n. 2, p. 133-137, 2001.

AURICCHIO, M.T.; BACCHI, E.M. Folhas de *Eugenia uniflora* L. (pitanga): **Revisão. Revista Instituto Adolfo Lutz**, v.62, n.1, p.55-61, 2003.

BALLARD, T. S. et al. Microwave assisted extraction of phenolic antioxidant compounds from peanut skins. **Food Chemistry**, Barking, v. 120, n. 4, p. 1185-1192, 2010.

BARANAUSKIENÉ, R. et al. Flavor Retention of peppermint (*Mentha piperita* L.) essential oil spray dried in modified starches during encapsulation and storage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Chicago, v. 55, n. 8, p. 3027-3036, 2007.

BERGAMASCHI, K. B. **Capacidade antioxidante e composição química de resíduos vegetais visando seu aproveitamento**. 2010. 97 F. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, Ottawa, v. 37, n.8, p. 911–917, aug. 1959.

BOO, H. O. et al. Extraction and characterization of some natural plant pigments. **Industrial Crops and Products**, v. 40, p. 129–135, 2012.

BOUSSAADA, O. et al. Chemical composition and antimicrobial activity of volatile components from capitula and aerial parts of *Rhaponticum acaule* DC growing wild in Tunisia. **Microbiological Research**, v. 163, p. 87–95, 2008.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, London, v. 28, p. 25–30, 1995.

BHANDARI, B. R.; DATTA, N.; HOWES, T. Problems associated with spray drying of sugar-rich foods. **Drying Technology**, Philadelphia, v. 15, n. 2, p. 671–684, 1997

CABRAL, I. S. R. et al. Composição fenólica, atividade antibacteriana e antioxidante da própolis vermelha brasileira. **Química Nova**, v. 32, p. 1523–1527, 2009.

CAMMERER, B.; KROH, L. W. Shelf life of linseeds and peanuts in relation to roasting. **Food Science and Technology**, London, v. 42, n. 2, p. 545–549, 2009.

CANO-CHAUCA, M. et al. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Oxford, v. 5, n. 4, p. 420–428, 2005

CARVALHO, T. D. Depoimento sobre o Apoio do Processo de Produção na Plantação de Amendoim da Coplana [2006] Guariba-SP, 2006. Entrevista concedida a Elisandra Ascanio.

CAI, Y. Z.; CORKE, H. Production and properties of Spray-dried *amaranthus* betacyanin pigments. **Journal of Food Science**, v.65, n.6, 2000.

CEPEA - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. Disponível em: <<http://www.cepea.esalq.usp.br>>. Acesso em: 07 de set. de 2012.

CHARVE, J.; REINECCIUS, G. A. Encapsulation Performance of Proteins and Traditional Materials for Spray Dried Flavors. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Chicago, v. 57, n. 6, p. 2486–2492. 2009.

CHISTÉ, R. C. et al. In vitro scavenging capacity of annatto seed extracts against reactive oxygen and nitrogen species. **Food Chemistry**, Barking, v. 127, n. 2, p. 419–426, 2011.

CHUKWUMAH, Y.; WALKER, L. T.; VERGHESE, M. Peanut skin color: a biomarker for total polyphenolic content and antioxidative capacities of peanut cultivars. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 10, p. 4941-4952, 2009.

CHUN, S. S. et al. Phenolic antioxidants from clonal oregano (*Origanum vulgare*) with antimicrobial activity against *Helicobacter pylori*. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 809-816, 2005.

CLINICAL AND LABORATORY STANDARDS INSTITUTE – CLSI. **Performance standards for antimicrobial disk susceptibility tests**, Approved Standard M02-A10, 10th ed. (2009a). CLINICAL AND LABORATORY STANDARDS INSTITUTE, Wayne.

CLINICAL AND LABORATORY STANDARDS INSTITUTE – CLSI. **Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically**, Approved Standard M7-A8, 8th ed. (2009b). CLINICAL AND LABORATORY STANDARDS INSTITUTE, Wayne.

COMUNIAN, T. A. et al. Assessment of production efficiency, physicochemical properties and storage stability of spray-dried chlorophyllide, a natural food colourant, using gum Arabic, maltodextrin and soy protein isolate-based carrier systems. **International Journal of Food Science and Technology**, v.46, p.1259-1265, 2011.

CONSTANT, P. B. L., STRINGHETA, P. C., SANDI, D. Corantes Alimentícios. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos (CEPPA)**, Curitiba, v.20, n.2, p.203-220, 2002.

CONSTANZA, K. E. et al. Value-added processing of peanut skins: antioxidant capacity, total phenolics, and procyanidin content of spray-dried extracts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 10776–10783, 2012.

CORDENUNSI, B.R. et al. Effect of temperature on the chemical composition and antioxidant activity of three strawberry cultivars. **Food Chemistry**, v. 91, p. 113-121, 2005.

CUI, L.; LI, Y.; LIU, B.; LU, G.; MA, Y.; WEI, X.; YAN, Z.; ZHANG, Q.; ZHAO, X. **Preparation of natural edible coloring agent by extracting peanut red skin with ethanol solution, concentrating, diluting with water, centrifuging, adsorbing on macroporous resin column, eluting, concentrating, spray drying and sieving**. Patente de número CN102352119-A, 2012.

DAVIS, J. P. et al. Roast effects on the hydrophilic and lipophilic antioxidant capacities of peanut flours, blanched peanut seed and peanut skins. **Food Chemistry**, Barking, v. 119, n. 2, p. 539-547, 2010.

DIB TAXI, C. M. A. et al. Efeito da temperatura de secagem e da percentagem de encapsulante no rendimento do suco de camu-camu (*Myrciaria dubia*) microencapsulado em spray dryer. **Anais...XVII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Fortaleza, 2000.

EASTMAN, J. E.; MOORE, C. O. **Cold water soluble granular starch for gelled food composition**. U.S. Patent 4465702, 1984.

EIZENDEHER, L.B. **Comparação de métodos cromatográficos por camada delgada e líquida com kits imunológicos para detecção de aflatoxinas em amendoim in natura e doce de amendoim**. 2005. 88 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

EL-AGAMEY, A. et al. Carotenoid radical chemistry and antioxidant/pro-oxidant properties. **Arch. Biochem Biophys**, v. 430, p. 37-48, 2004.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Disponível em: <http://www.spm.embrapa.br/noticias/noticia_completa/188/>. Acesso em: 07 abr. 2014.

FACCA, M.C.L.; DALZOTO, P.R. Aflatoxinas: um perfil da situação do amendoim e derivados no cenário Brasileiro. **Biológico**, São Paulo, v.72, n.1, p.25-29, 2010.

FAVARO-TRINDADE; C.S. et al. The use of spray drying technology to reduce bitter taste of casein hydrolysate. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 336–340, 2010.

FERRARI, C. C. et al. Influence of carrier agents on the physicochemical properties of blackberry powder produced by spray drying. **International Journal of Food Science & Technology**, Malden, v. 47, n. 6, p. 1237-1245, 2012.

FINAL report on the safety assessment of Peanut (*Arachis hypogaea*) Oil, Hydrogenated Peanut Oil, Peanut Acid, Peanut Glycerides, and Peanut (*Arachis hypogaea*) Flour. **International Journal of Toxicology**, v.2, p. 65-77, 2001.

FRANCIS, F. J. Food Colorants: anthocyanins, **Critical Reviews Food Science Nutrition**, v.28, n.4, p.273-314, 1989

FRANCISCO, M. L. L. D.; RESURRECCION, A. V. A. Total phenolics and antioxidant capacity of heat-treated peanut skins. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 22, n. 1, p.16–24, 2009a.

FRANCISCO, M. L. L. D.; RESURRECCION, A. V. A. Development of a reversed-phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC) procedure for the simultaneous determination of phenolic compounds in peanut skin extracts. **Food Chemistry**, Barking, v. 117, n. 2, p. 356–363, 2009b.

GORDON, M. H. The mechanism of antioxidant action in vitro. In: HUDSON, B. J. F. **Food antioxidants**. London: Elsevier Applied Science, 1990. p. 1-18.

GRABOWSKI, J. A.; TRUONG, V. D.; DAUBERT, C. R. Spray-drying of amylase hydrolyzed sweetpotato puree and physicochemical properties of powder. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 5, p. 209-217, 2006.

GRIEL, A.E. et al. Improved diet quality with peanut consumption. **Journal of the American College of Nutrition**, v.23, n.6, p.660-8, 2004.

- GROSSO, N.R.; NEPOTE, V.; GUZMA'N, C.A. Composition of Some Wild Peanut Species (*Arachis* L.) Seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.48, p.806-9, 2000.
- HA, H. V.; POKORNÝ, J.; SAKURAI, H. Peanut skins antioxidants. **Journal of Food Lipids**, New York, v. 14, n. 3, p. 298-314, 2007.
- HASLAM, E. Natural polyphenols (vegetable tannins) as drugs: possible modes of action. **Journal of Natural Products**, v.59, p. 205-215, 1996.
- HÖLTJE, J.V. Cell walls, bacterial. In: Schaechter, M. (Ed.), **The desk encyclopedia of microbiology**. Elsevier Academic Press, San Diego, pp. 239-250, 2004.
- HONG, J. H.; CHOI, Y. H. Physico-chemical properties of protein- bound polysaccharide from *Agaricus blazei* Murill prepared by ultrafiltration and spray drying process. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 42, n. 1, p.1-8, 2007.
- HOPIA, A; HEINONEM, M. Antioxidant activity of flavo- noid glycosides and their glycosides in methyl linoleate. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, p. 139-144, 1999.
- HUSSEIN, H.S.; BRASEL, J.M. Review: toxicity, metabolism, and impact of mycotoxins on humans and animals. **Toxicology**, v.167, n.2, p.101-134, 2001.
- IDHAM, Z.; MUHAMAD, I. I.; SARMIDI, M. R. Degradation kinetics and color stability of Spray-dried encapsulated anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa* L. **Journal of Food Process Engineering**, v. 35, p. 522–542, 2012.
- JIMÉNEZ-AGUILAR, D. M. et al. Color and chemical stability of spray-dried blueberry extract using mesquite gum as wall material. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, p. 889–894, 2011.
- KENYON, M.M.; ANDERSON, R.J. Maltodextrins and low-dextrose-equivalent with syrup solids. In: *Flavor encapsulation* (RISCH & REINECCIUS), 7-11, In: ACS Symposium series n°370, American Chemical Society, 1988.
- KOLEVA, I. I., NIEDERLÄNDER, H. A. G., VAN BEEK, T. A. Application of ABTS radical cation for selective on-line detection of radical scavengers in HPLC eluates. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 14, p. 3373–3381, 2001.
- KONICA MINOLTA, Konica Minolta Sensing, Inc. **Precise color communication. Color control from perception to instrumentation**. Daisennishimachi, Sakai. Osaka, Japan. p. 59, 1998. Disponível em:
<http://www.konicaminolta.com/instruments/knowledge/color/pdf/color_communication.pdf> Acesso em: 11 out. 2014
- LOPEZ, D; J, B; Cabrita, Luis - Análise e identificação das antocianinas de couve roxa (*Brassica* spp.). In Simpósio Corante e Pigmentos. Vila Real, 2004.

- LOU, H. et al. A-type proanthocyanidins from peanut skins. **Phytochemistry**, Oxford, v. 51, n. 2, p. 297–308, 1999.
- LOU, H. et al. Polyphenols from peanut skins and their free radical-scavenging effects. **Phytochemistry**, Oxford, v. 65, n. 16, p. 2391–2399, 2004.
- LU, L.C.; CHEN, Y.W.; CHOU, C.C. Antibacterial activity of propolis against *Staphylococcus aureus*. **International Journal of Food Microbiology**, v.102, p.213–220, 2005.
- LUND, M.N.; HVIID, M.S.; SKIBSTED, L.H. The combined effect of antioxidants and modified atmosphere packaging on protein and lipid oxidation in beef patties during chill storage. **Meat Science**, v.76, p.172–181, 2007.
- MAATTA-RIIHINEN, K.R., KAMAL-ELDIN, A., TORRO- NEN, A.R. Identification and quantification of phenolic compounds in berries of *Fragaria* and *Rubus* species (family *Rosaceae*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 20, p. 6.178–6.187, 2004.
- MAIER, T. et al. Process and storage stability of anthocyanins and non-anthocyanin phenolics in pectin and gelatin gels enriched with grape pomace extracts. **European Food Research and Technology**, v. 229, p. 949–960, 2009.
- MARTIN, J. G. P. et al. Antimicrobial potential and chemical composition of agro-industrial wastes. **Journal of Natural Products**, v. 5, p. 27–36, 2012.
- MATAN, N. et al. Antimicrobial activity of cinnamon and clove oils under modified atmosphere conditions. **International Journal of Food Microbiology**, v. 107, p. 180–185, 2006.
- MELLO, M. B.; JANTZEN, M. M.; MALHEIROS, P. S.; BRANDELLI, A.; MOTTA, A. S. Avaliação da atividade antimicrobiana da pediocina encapsulada frente a linhagem de *Listeria*. XVIII CIC, XI ENPOS, I Mostra científica, 2009.
- MICHIELIN, E.M.Z. et al. Chemical composition and antibacterial activity of *Cordia verbenacea* extracts obtained by different methods. **Bioresource Technology**, v.100, p.6615–6623, 2009.
- MILLER G. L. Use of dinitrosalicylic acid (DNS) for determination of reducing sugars. **Analytical Chemistry**, v. 31, p. 426–428, 1959.
- MUNEKATA, P. E. S. et al. Peanut skin extract reduces lipid oxidation in cooked chicken patties. **Poultry Science**, v. 94, p. 442–446, 2015.
- MURRAY, P.R. **Microbiologia médica**, 3.ed. São Paulo: Guanabara Koogan. 726p, 2000.
- NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, n. 1-2, p.95–111, 2004.

- NASCIMENTO, G.G.F. et al. Antibacterial activity of plant extracts and phytochemicals on antibiotic-resistant bacteria. **Brazilian Journal of Microbiology**, v.31, n.4, p.247-56, 2000.
- NEPOTE, V., GROSSO, N.R., GUZMAN, C.A., Extraction of antioxidant components from peanut skins. **Grasasy Aceites**, v. 54, p. 391–395. 2002.
- NEPOTE, V.; GROSSO, N. R.; GUZMAN, C. A. Optimization of extraction of phenolic antioxidants from peanut skins. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.85, p.33–38, 2005.
- NIJDAM, J. J.; LANGRISH, T. A. J. The effect of surface composition on the functional properties of milk powders. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 4, p. 919-925, 2006.
- NORI, M. P. et al. Microencapsulation of propolis extract by complex coacervation. **Food Science and Technology**, v. 44, p. 429-435, 2011.
- OLIVEIRA, C. A. F. et al. Determination of Aflatoxins in Peanut Products in the Northeast Region of São Paulo, Brazil. **International Journal of Molecular Sciences**, v.10, p. 174-183, 2009.
- OLIVEIRA, D. A. et al. Antimicrobial activity and composition profile of grape (*Vitis vinifera*) pomace extracts obtained by supercritical fluids. **Journal of Biotechnology**, v. 164, p.423-432, 2013.
- OLIVEIRA, O.W., PETROVICK, P.R.; Secagem por aspersão (spray drying) de extratos vegetais: bases e aplicações. **Revista Brasileira de Farmacologia**, v. 20, n. 4, Curitiba, 2010.
- OMONI, A. O.; ALUKO, R. E.; The anti-carcinogenic and anti-atherogenic effects of lycopene: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 16, p. 344-350, 2005.
- OSORIO, C. et al. Microencapsulation by Spray-Drying of Anthocyanin Pigments from Corozo (*Bactris guineensis*) Fruit. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 6977–6985, 2010.
- OZCAN, M.M. Some nutritional characteristics of kernel and oil of peanut (*Arachis hypogaea* L.). **Journal of Oleo Science**, v.59, n.1, p.1-5, 2010.
- PAPADOPOULOU, C.; SOULTI, K.; ROUSSIS, I. Potential antimicrobial activity of red and white wine phenolic extracts against strains of *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* and *Candida albicans*. **Food Technology and Biotechnology**, v. 43, p. 41–46, 2005.
- PAZHANI, G.P. et al. Clonal multidrug-resistant Shigella dysenteriae Type 1 strains associated with epidemic and sporadic dysenteries in Eastern India. **Antimicrobial Agents Chemotherapy**, v.48, n.2, p.681-684, 2004.

POZO-INSFRAN, D.D.; BRENES, C.H.; TALCOTT, S.T. Phytochemical composition and pigment stability of açai (*Euterpe oleracea* Mart.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 6, p. 1.539-1.545, 2004.

PRADO, M; GODOY, H. Determinação de corantes artificiais por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em pó para gelatina. **Química Nova**, v.27, n.1, p. 22-26, 2004.

QUEK, S. Y.; CHOK, N. K.; SWEDLUND, P. The physicochemical properties of spray-dried watermelon powder. **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, n. 5, p. 386-392, 2007.

RATTES, A. L. R.; OLIVEIRA, W. P. Spray drying conditions and encapsulating composition effects on formation and properties of sodium diclofenac microparticles. **Powder Technology**, v. 171, n. 1, p. 7-14, 2007.

RAUHA, J.P., REMES, S., HEINONEN, M. et al. Antimicrobial effects of Finnish plant extracts containing flavonoids and other phenolic compounds. **International Journal of Food Microbiology**, v. 56, p.3–12, 2000.

REINECCIUS, G. A. Multiple-core encapsulation: the spray drying of food ingredients. In: VILSTRUP, P. **Microencapsulation of food ingredients**. Surrey: Leatherhead Publishing, cap. 9, p. 151-185, 2001.

RICE-EVANS, C.; MILLER, N.J.; PAGANGA, G. Structure antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. **Free Radical Biology & Medicine**, New York, v. 20, n. 7, p. 933-956, 1996.

RIGONI, R. E. **Degradação de corante alimentício amarelo crepúsculo utilizando fotocatalise**. Erechim, 2006. 77f. Dissertação (Mestrado), Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, 2006.

ROCHA, G. A. et al. Microcapsules of a casein hydrolysate: production, characterization, and application in protein bars. **Food Science and Technology International**, v. 15, p. 407–413, 2009.

RODRIGUES, R. A. F. **Preparo, caracterização e avaliação funcional de microcápsulas obtidas por spray drying, contendo extrato de café crioconcentrado**. Campinas, 2004. 227f. Tese (Doutorado) – Faculdade de engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

RODRÍGUEZ-HERNANDEZ, G. R. et al. Spray-drying of cactus pear juice (*Opuntia streptacantha*): effect on the physicochemical properties of powder and reconstituted product. **Drying Technology**, v. 23, n. 4, p. 955-973, 2005.

ROSA, E.D.; TSUKADA, M.; FREITAS, L. A. P. Secagem por atomização na indústria alimentícia: fundamentos e aplicações. Trabalho financiado pela Labmaq do Brasil Ltda. Disponível em: < <http://www.fazu.br/hd2/jornada2006/PALESTRAS/ENGE/palestra2.pdf> >. Acesso em: 11 out. 2014.

SATUÉ-GARCIA, M.T.; HEINONEN, M.; FRANKEL, E.N. Anthocyanins as antioxidants on human low- density lipoprotein and lecithin-liposome systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, n. 9, p. 3.362-3. 367, 1997.

SCHVED, F.; HENIS, Y.; JUVEN, B.J. Response of spheroplasts and chelator-permeabilized cells of gram-negative bacteria to the action of the bacteriocins pediocin SJ-1 and nisin. **International Journal of Food Microbiology**, v.21, p.305-314, 1994.

SILVA, G.J.F. et al. Formulação e estabilidade de corantes de antocianinas extraídas das cascas de jabuticaba (*Myrciaria sp.*). **Alimentação e Nutrição**, v. 21, n. 3, p. 429-436, 2010.

SILVA, J.O. **Ocorrência de aflatoxina B1 em arroz consumido por militares do exército brasileiro por cromatografia em camada delgada e cromatografia líquida de alta eficiência**. 2005, 101 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

SIMÕES, C.M.O. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**, 2.ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2001. 821p.

SMITH-PALMER, A.; STEWART, J.; FYFE, L. Antimicrobial properties of plant essential oils and essences against five important food-borne pathogens. **Letters in Applied Microbiology**, v. 26, p. 118–122, 1998.

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

SOUZA, V. B. FUJITA A., THOMAZINI M., SILVA E.R., LUCON JR. J.F., GENOVESE B, M. I., FAVARO-TRINDADE C.S. Functional properties and stability of spray-dried pigments from Bordo grape (*Vitis labrusca*) winemaking pomace. **Food Chemistry**, v. 164, p. 380–386, 2014.

SOUZA, V. B. THOMAZINI M., BALIERO, J.C.C, FAVARO-TRINDADE C.S. Effect of spray drying on the physicochemical properties and color stability of the powdered pigment obtained from vinification byproducts of the Bordo grape (*Vitis labrusca*). **Food and Bioprocess Processing**, v. 93, p. 39–50, 2015.

TANAKA, D. L. **Influência da desidratação por *spray drying* sobre o teor ácido ascórbico no suco de acerola (*Malpighia* sp.)**. 2007. 73f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Universidade Estadual de São Paulo, Araraquara, 2007.

TAUXE, R.V. Emerging foodborne pathogens. **International Journal of Food Microbiology**, v.78, p.31- 41, 2002.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v.88, p. 411–418, 2008.

TONON, R.V; BRABET, C.; HUBINGER, M.D. Influência da temperatura do ar de secagem e da concentração de agente carreador sobre as propriedades físico-químicas do suco de açaí em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n.2, 444-450, 2009.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried açaí (Euterpeoleraceae Mart.) juice produced with different carrier agents. **Food Research International**, Amsterdam, v. 43, p. 907-914, 2010.

VALKO, M. et al. Role of oxygen radicals in DNA damage and cancer incidence. **Molecular and Cellular Biochemistry**, v. 266, p. 37-56, 2004.

WIKIPEDIA. Disponível em : < https://en.wikipedia.org/wiki/HSL_and_HSV>. Acesso em: 2 jan. 2015.

WOISKY, R. G.; SALATINO, A. Analysis of própolis: some parameters and procedures for chemical quality control. **Journal Apicultural Research**, v. 37, n. 2, p. 99-105, 1998.

WU, X. et al. Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 4026–4037, 2004.

YU, J., AHMEDNA, M., GOKTEPE, I. Effects of processing methods and extraction solvents on concentration and antioxidant activity of peanut skin phenolics. **Food Chemistry**, v.90, p. 199–206. 2005.

YU, J. et al. Peanutskinprocyanidins: Compositionandantioxidant activities as affected by processing. **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 19, p. 364–371, 2006.

YU, J.; AHMEDNA, M.; GOKTEPE, I. Potential of peanut skin phenolicextract as antioxidativeandantibacterialagent in cooked and raw ground beef. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, p. 1337–1344, 2010.

7. **Apêndice A** – Trabalhos publicados

Research Note

Peanut skin extract reduces lipid oxidation in cooked chicken patties

P. E. S. Munekata,^{*,1} A. V. Calomeni,^{*} C. E. C. Rodrigues,^{*} C. S. Fávaro-Trindade,^{*}
S. M. Alencar,[†] and M. A. Trindade^{*}

^{*}Department of Food Engineering, Faculty of Animal Science and Food Engineering, University of São Paulo, 225 Duque de Caxias Norte Ave, Jardim Elite, 13.635-900, Pirassununga, São Paulo, SP, Brazil; and

[†]Department of Agri-food Industry, Food and Nutrition, Luiz de Queiroz College of Agriculture, University of São Paulo, 11 Pádua Dias Ave, 13.418-900, Piracicaba, SP, Brazil

ABSTRACT The objectives of this study were to evaluate the antioxidant capacity of peanut skin extract and its effect on the color and lipid oxidation of cooked chicken patties over 15 d of refrigerated storage. The extract was obtained using 80% ethanol and evaluated in terms of total phenolic content, reducing power based on the ferric reducing ability of plasma (FRAP) reagent, and 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging activity. The patties were made with ground thigh fillets, chicken skin, and 2% salt. They were homogenized and divided into the following two groups: a control treatment without antioxidants and a peanut skin treatment with 70 mg gallic acid equivalent (GAE)/kg per patty. Analyses of the fatty acid profiles, instrumental colors (L^* , a^* , and b^*) and thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) were performed on d 1, 8, and 15 of storage at $1 \pm 1^\circ\text{C}$. The peanut skin extract resulted in

a phenolic content of 32.6 ± 0.7 mg GAE/g dry skin, an antioxidant activity (FRAP) of 26.5 ± 0.8 μmol Trolox equivalent/g dry skin, and an efficient concentration (EC_{50}) of 46.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$. The total unsaturated fatty acid was approximately 73%, and 39% of this fatty acid content was monounsaturated. The peanut skin extract slowed the decrease in the a^* values ($P < 0.05$) but reduced the L^* and b^* values compared to the control samples during storage ($P < 0.05$). Lipid oxidation was minimized by the peanut skin extract ($P < 0.05$), which resulted in a maximum value of 0.97 malondialdehyde (MDA)/kg compared to values that were close 19 mg MDA/kg patties in the control sample at the end of storage period. Thus, it can be concluded that although peanut skin extract causes little color change, it can be applied as a natural antioxidant to cooked chicken patties because it efficiently inhibits lipid oxidation in this product during refrigerated storage.

Key words: antioxidant, storage, phenolic compound, flavonoid, fatty acid

2015 Poultry Science 94:442–446
<http://dx.doi.org/10.3382/ps/pev005>

INTRODUCTION

Lipid oxidation is a major cause of quality loss in meat products that results in changes in flavor, color and shelf life. To slow the effects of lipid oxidation, synthetic antioxidants are used, which has caused concern regarding the safety and toxicity of these compounds. Phenolic compounds are naturally found in plants and have been presented as an alternative that can partially or completely replace synthetic antioxidants in foods (Naveena et al., 2008; Liu et al., 2010).

Peanut skin (*Arachis hypogaea* L.) is discarded or used in animal feed because it has no relevant commercial value. However, antioxidant compounds such as phenolic acids, flavan-3-ols, stilbenes, and

their polymers are present peanut skin and exhibit anti-inflammatory and antimelanogenic activities (Hill, 2002; Ma et al., 2014; Tatsuno et al., 2012).

The antioxidant potentials of peanut skin extracts have been tested on ground beef, and these extracts have been shown to potentially retard lipid and pigment oxidation and to exhibit effects similar to those of synthetic antioxidants such as butylated hydroxyanisole (BHA) and butylated hydroxytoluol (BHT) and at lower concentrations (200 ppm or higher). In addition to its low effective concentration, the peanut skin extract does not lose its antioxidant capacity in the presence of other ingredients that characterize cured and emulsified products, which permits its application in other meat products (Yu et al., 2010; O'Keefe and Wang, 2006).

Due to the interest in antioxidants from natural and residual sources and the lack of information about peanut skin extract in ground chicken meat, this study

© 2015 Poultry Science Association Inc.

Received July 4, 2014.

Accepted November 14, 2014.

¹Corresponding author: paulo.munekata@usp.br

aimed to evaluate the antioxidant effects of an ethanolic extract of peanut skin in cooked chicken patties during refrigerated storage.

MATERIALS AND METHODS

Extraction of Antioxidant Compounds from Peanut Skin

Peanut skin (variety Runner IAC886) was generously donated by Coplana – Industrial Cooperativa of peanuts. Prior to extraction, the kernel particles were removed and discarded, and the skins were kept under frozen storage. Extraction was performed according to the method of Infante et al. (2013) with modifications. Peanut skin (30 g) and 300 mL 80% ethanol were left in a water bath at 60°C for 50 min. Subsequently, the mixture was sonicated for 15 min at room temperature. The extract was centrifuged (5430R, Eppendorf, Hamburg, Germany) at 4,226 g for 15 min at 25°C and filtered through Whatman filter (Whatman Int., Maidstone, England) No. 3 paper. The extract was concentrated until it reached 20% of its initial volume (60 mL) at 55°C and –600 kPa. The extract was prepared daily for analyses and treatments.

Total Phenolic Content

The phenolic content of the peanut skin extract was determined according to the method of Georgé et al. (2005) with modification. Three hundred microliters of extract that was properly diluted in a test tube was mixed with 1,500 μ L Folin-Ciocalteu reagent (Sigma-Aldrich Chemical Co., Bellefonte, PA) and left to rest for 2 min. Next, 1,200 μ L sodium carbonate 7.5% solution was added to test tube, which was then left in a water bath at 50°C for 15 min. The reaction was cooled with tap water and read at 760 nm. The results were calculated based on 3 measures and are expressed as milligram gallic acid equivalent (GAE) (Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, Brazil) per gram of dry peanut skin.

1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl Radical Scavenging Capacity

The radical scavenging capacity was assessed according to the methods of Brand-Williams et al. (1995) with modifications. First, 3,150 μ L 72 μ M 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH; Sigma-Aldrich Chemical Co., Bellefonte, PA) methanolic solution was mixed with extract volumes ranging from 0 to 150 μ L for final volumes of 3,500 μ L in test tubes. The reactions were left in the dark for 30 min and read at 515 nm. The relative free radical scavenging activity was calculated based on the absorbances of the control ($A_{515, \text{Control}}$) and the sample ($A_{515, \text{Sample}}$) using the following equation: scavenging activity (%) = $100 - (A_{515, \text{Sample}}/A_{515, \text{Control}}) \times 100$. The extract concentrations and their respective scav-

Table 1. Chicken patty formulations.

Ingredients	Control (g/100 g)	Peanut skin (g/100 g)
Chicken thigh	75.00	75.00
Chicken skin	20.00	20.00
Salt	2.00	2.00
Water	3.00	–
Peanut skin extract	–	3.00

enging activities were plotted to express the results of 3 measures and are expressed as the efficient concentration (EC_{50}), which is the amount of sample required to consume 50% of the initial DPPH concentration.

Reducing Power

The antioxidant activity was assessed with the ferric reducing ability of plasma (FRAP) assay according to the method of Benzie and Strain (1996) with modifications. The FRAP reagent was prepared with 300 mM (pH 3.6) sodium acetate (Sigma-Aldrich Chemical Co., Bellefonte, PA) buffer solution, 10 mM 2,4,6-tris(2-pyridyl)-s-triazine (TPTZ; Sigma-Aldrich Chemical Co., Bellefonte, PA) solution (dissolved in 40 mM HCl), and 20 mM ferric chloride (Sigma-Aldrich Chemical Co., Bellefonte, PA) solution at proportions of 10:1:1, respectively. Next, 3,400 μ L FRAP reagent was mixed with 100 μ L properly diluted extract, left in a water bath at 37°C for 30 min, cooled in tap water, and read at an absorbance at 593 nm. The results were calculated based on 3 measures and are expressed as μ mol Trolox equivalents (Sigma-Aldrich Chemical Co., Bellefonte, PA) per gram of dry peanut skin.

Preparation of the Chicken Patty Samples

Refrigerated chicken thighs with skin were purchased from a local butcher and ground in a 3 mm disc at 5°C. The ground meat was divided into 2 treatments (Table 1): the control treatment included water instead of the antioxidant extract, and the peanut skin treatment included 70 mg GAE extract/kg burger. Immediately after mincing, all ingredients for each treatment were hand-mixed, and 100 g portions were shaped into patty forms. The samples were cooked in an oven at 150°C until the internal temperature reached 80°C. The cooked samples were left to cool to room temperature, individually packaged in low density polyethylene pouches, and stored at $1 \pm 1^\circ\text{C}$ for 15 d.

Proximate Composition of the Chicken Patties

The proximate compositions were assessed in triplicate, and the moisture (method 950.46), protein (method 992.15), and ash (method 920.153) contents were determined according to the Association of Official Analytical Chemists methodology (AOAC, 2005). A high temperature lipid extraction system (ANKON XT10 Extractor, Macedon, NY) was used to the estimate lipid contents.

Instrumental Color Evaluation

The color parameters of the chicken patties were measured using a portable colorimeter (MiniScan XE HunterLab, Reston, VA) with a CIE-L*a*b* evaluation system for L* (brightness), a* (from the red to green range), and b* (from the blue to yellow range) values. A D65 illuminant was used with an observation angle of 10° and a cell opening of 30 mm. The average of 6 measures was obtained from each sample after exposure for 30 min at room temperature.

Measurement of Lipid Oxidation

Lipid oxidation was determined according to the method of Vynche (1970) with modifications. The sample (5 g) was homogenized with 25 mL 7.5% trichloroacetic acid solution (Synth, São Paulo, Brazil) containing 0.1% EDTA and 0.1% propyl gallate (Synth, São Paulo, Brazil) in Ultra-Turrax (Tecnal TE-102, Piracicaba, São Paulo, Brazil) for 2 min and filtered through Whatman No. 1 filter paper. A volume of 5 mL supernatant was mixed with 5 mL 0.02 M thiobarbituric acid solution in a test tube and heated to 98°C for 40 min and then cooled in tap water. The absorbance was measured at 532 nm. The results were calculated based on 3 measures of each sample and are expressed as milligrams of malondialdehyde (MDA) per kilogram of meat.

Fatty Acid Profiles of the Chicken Patties

After extraction from the cooked chicken patties according to the methods of Bligh and Dyer (1959), the fat was submitted to fatty acid methyl ester (FAME) gas chromatography to determine the fatty acid composition according to the official American Oil Chemists' Society methods Ce 2-66 and Ce 1-62 (AOCS, 1998). Under the following experimental conditions, the gas chromatography (GC) analyses were performed on a gas chromatograph (Shimadzu 2010 AF, Tokyo, Japan) with an automatic injector (Shimadzu AOC 20i, Tokyo, Japan) and a flame ionization detector: a nonbonded poly(biscyanopropyl siloxane) phase 0.20 μ m, 100 m $\times$ 0.25 mm i.d. capillary column (Supelco SP-2560, Bellefonte, PA, USA); a helium carrier gas at a rate of 1.51 mL/min; an injection temperature of 250°C; a column temperature of 160°C that was increased to 245°C (at a rate of 3°C/min) and held at 245°C for 15 min; a detection temperature of 280°C; and an injection volume of 1.0 μ L. The FAMEs were compared with external standards (Supelco, Bellefonte, PA). Quantification was based on the ratios of the area of each fatty acid to the area of the methyl tridecanoate C13:0 (Sigma-Aldrich, Bellefonte, PA) internal standard using the response correction factors of the flame ionization detector and the conversion of methyl esters of fatty acids to fatty acids (Aued-Pimentel et al., 2005).

Statistical Analyses

A complete randomized 2 $\times$ 3 factorial design with 2 treatments and 3 storage times was used to evaluate the effects of peanut skin extract on the color and lipid oxidation of the chicken patties. Duplicate treatments were evaluated at 1, 8, and 15 d of storage. The entire experiment was replicated twice. The results were analyzed with ANOVA in MINITAB (Minitab Inc.) version 16.2.1. The averages were compared between the treatments and storage times with Tukey tests at the 5% significance level.

RESULTS AND DISCUSSION

Phenolic Content and Antioxidant Activity of Peanut Extract

The phenolic content in the peanut skin extract was 32.6 ± 0.7 mg GAE/g of skin. The phenolic content of peanut skin extracts varies widely. Yu et al. (2006) studied the effect of skin removal by different technologies and observed values that ranged from 8.8 mg GAE/g dry skin for peeling after blanching to 101.5 mg GAE/g dry skin for peeling after roasting. Francisco and Resurreccion (2009) evaluated runner, Virginia, and Spanish peanut varieties and observed significant differences in the phenolic contents of the extracts (95.56 to 280.42 mg GAE/g dry skin).

The radical scavenging capacity of peanut skin extract had an EC₅₀ of 46.5 μ g/mL, which indicates a low effective concentration (i.e., high free radical scavenging activity). Radical scavenging is the major antioxidant mechanism of polyphenols (Yu et al., 2006). The results of the present study are concordant with those of Wang et al. (2007), who obtained an EC₅₀ value of 30.8 μ g/mL.

The reducing power, as determined with the FRAP assay, was 26.56 ± 0.8 μ mol Trolox equivalent/g dry skin. Although the FRAP assay is a relatively new and underutilized methodology for antioxidant evaluation, it allowed for the assessment of the reducing power of peanut skin extract at low pH because the reaction occurred in an acid buffer solution. This reaction condition provided an additional result because antioxidant evaluation requires more than one methodology. The FRAP assay requires simple equipment and materials and is inexpensive, fast, accurate, and repeatable; however, it cannot be used to quantify the antioxidant activities of lipophilic compounds (Pérez-Jiménez et al., 2008).

Despite the relatively low phenolic content found in the present study compared to those reported by other authors, the observed phenolic content was indicative of the presence of antioxidant compounds in the skins discarded from peanut kernel processing. According to Ma et al. (2014), diverse antioxidant compounds are found in peanut skin, including phenolic acids (hydroxybenzoic acids, hydroxycinnamic acids, and their esters),

flavonoids (epicatechin, catechin, and their polymers), other flavonoids (isoflavones, flavanols, and flavones) and stilbene (resveratrol and trans-piceatannol). Large quantities of diverse phenolic compounds with radical scavenging and chelating activities are present in peanut skins, which might indicate their applicability to meat products (Milani et al., 2010; Wang et al., 2007; Yu et al., 2010).

Proximate Composition, Storage Stability, and Fatty Acid Profile

The patty compositions did not significantly differ according to treatment ($P > 0.05$). The mean moisture, protein, lipid, and ash compositions were 65.03 ± 0.23 , 18.62 ± 0.10 , 12.79 ± 0.38 , and $3.03 \pm 0.12\%$, respectively (data not shown). These results are in agreement with those of Naveena et al. (2006) but lower than those of Talukder and Sharma (2010).

The addition of the peanut skin extract to the chicken patties caused a slight darkening that resulted in lower L^* values compared to the control samples over the storage time ($P < 0.05$; Table 2). Throughout the 15 d storage time, no variation in the L^* values of the peanut skin treatment were observed. Variations in L^* values seem to depend on phenolic concentrations. O'Keefe and Wang (2006) observed significant reductions in L^* values with increases in phenolic content at concentrations above 400 ppm in cooked ground beef, but the same trend was not found by Yu et al. (2010) for peanut skin extract concentrations up to 0.1% in the same meat product.

Loss in redness was observed in both treatments, but the addition of peanut skin extract caused a significant reduction of the loss of a^* value ($P < 0.05$). Yu et al. (2010) found that peanut skin concentrations of 0.04% or higher can slow the loss in redness. According to

these authors, the preservation of redness or at least slowing the loss of redness is positively related to the visual perception of quality. The yellowness remained stable after 15 d of storage in both treatments ($P > 0.05$). However, the addition of peanut skin extract resulted in significantly lower values than those observed in the control samples ($P < 0.05$).

Lipid oxidation was significantly reduced by the addition of peanut skin extract throughout the storage period ($P < 0.05$). The control treatment samples exhibited a maximum oxidation level of 19.03 ± 0.19 mg malondialdehyde (MDA) equivalent/kg after 8 d. In the same period, the peanut skin treatment samples exhibited an oxidation level of 0.97 mg MDA equivalent/kg. Additionally, the peanut skin treatment samples exhibited thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) values under the sensory threshold of 0.5 to 1 mg MDA equivalent/kg (Tarladgis et al., 1960). A similar antioxidant effect was observed by O'Keefe and Wang (2006) after 14 d in ground beef for peanut skin extract concentrations above 200 ppm; these concentrations were found to reduce lipid oxidation from more than 10 mg MDA equivalent/kg to between 4 and 6 mg MDA equivalent/kg. Low TBARS values are desirable, particularly in chicken meat, and prevent the deterioration of cooked meat (Avila-Ramos et al., 2013). With the same purpose of inhibiting lipid oxidation with a natural extract, Naveena et al. (2013) studied the effects of rosemary leaf extract on cooked chicken patties. Treatments with 130 ppm of carnolic acid from the rosemary extract resulted in 0.2 mg MDA equivalent/kg compared to 1.0 mg MDA equivalent/kg in the control treatment after 28 d of storage at 4°C.

The difference found in the TBARS values between the treatments in the beginning of the storage period was due to the patty cooking process. Heat is responsible for the disruption of muscle cell structure, the inactivation of antioxidant enzymes, and the release of iron from myoglobin, which catalyzes lipid oxidation. In contrast, the phenolic compounds from the peanut skin might, in addition to radical scavenging activity, exhibit metal chelating activity that results in the formation of stable complexes with heme and nonheme ions that inhibit lipid oxidation and the loss of color in meat products (Min et al., 2010; Yu et al., 2010).

Table 3 presents the fatty acid profiles of the chicken patties. The main fatty acids were palmitic acid followed by oleic and linoleic acids. Polyunsaturated fatty acids represented approximately 34% of the total fatty acid content, and the total unsaturated content represented 74% of the fatty acid content. Saturated fatty acids accounted for 26% the fat in the chicken patties, which represents a nutritional disadvantage due to the hypercholesterolemic effect. Despite the high level of fat oxidation (Table 2), unsaturated fatty acid was present in an elevated proportion. The fatty acid profile results agree with those of Feddern et al. (2010) and Hautrive et al. (2012) in terms of saturated, monounsaturated, and polyunsaturated fatty acid compositions.

Table 2. Effects of peanut skin extract on the colors and TBARS indices of the chicken patties during refrigerated storage.

Attribute	Control	Peanut skin
L^*		
D 1	$61.73 \pm 1.71^{a,A}$	$57.18 \pm 0.74^{a,B}$
D 8	$65.18 \pm 0.53^{a,b,A}$	$57.88 \pm 3.29^{a,B}$
D 15	$68.66 \pm 0.20^{a,A}$	$57.15 \pm 3.81^{a,B}$
a^*		
D 1	$5.68 \pm 0.39^{a,A}$	$5.65 \pm 0.24^{a,A}$
D 8	$3.00 \pm 0.13^{b,B}$	$4.50 \pm 0.49^{b,A}$
D 15	$2.90 \pm 0.26^{b,B}$	$4.90 \pm 0.50^{b,A}$
b^*		
D 1	$20.51 \pm 0.28^{a,A}$	$17.39 \pm 0.25^{a,B}$
D 8	$20.69 \pm 1.17^{a,A}$	$16.58 \pm 0.60^{a,B}$
D 15	$20.93 \pm 0.35^{a,A}$	$16.88 \pm 0.46^{a,B}$
TBARS (mg MDA equivalent/kg)		
D 1	$4.23 \pm 0.14^{b,A}$	$0.85 \pm 0.06^{a,b,B}$
D 8	$19.03 \pm 0.19^{a,A}$	$0.97 \pm 0.02^{a,b,B}$
D 15	$18.35 \pm 1.63^{a,A}$	$0.76 \pm 0.01^{b,B}$

Means $\pm$ standard deviations based on triplicate samples.

^{a,b}The storage periods within the same treatment (column) with different superscripts are significantly different ($P < 0.05$).

^{A,B}The treatments within the same storage period (row) with different superscripts are significantly different ($P < 0.05$).

Table 3. Fatty acid composition (%) of the chicken patties.

Fatty acid	Common name	Control	Peanut skin
C14:0	Myristic acid	0.97	0.84
C14:1	Myristoleic acid	–	0.24
C16:0	Palmitic acid	20.96	20.23
C16:1	Palmitoleic acid	5.84	5.18
C18:0	Stearic acid	4.46	4.77
C18:1	Oleic acid	33.19	33.55
C18:2	Linoleic acid	31.59	31.82
C18:3	Linolenic acid	3.00	2.94
C23:0	Tricosanoic acid	–	0.44
Σ Saturates		26.39	25.96
Σ Monounsaturates		39.03	39.38
Σ Polyunsaturates		34.59	34.90

Means of duplicate samples (SD < 3%)

In conclusion, peanut skin extract possesses a substantial amount of phenolic compounds with antioxidant activities *in vitro*. Although it caused a slight darkening of the samples, the application of peanut skin extract to the cooked chicken patties at a level of 70 mg GAE/kg significantly inhibited lipid oxidation and preserved redness. The meat industry could use peanut skins as a natural source of phenolic compounds that act as antioxidants to inhibit lipid and myoglobin oxidation.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for a scholarship to the graduate student Paulo Eduardo Sichertti Munekata.

REFERENCES

- AOAC. 2005. Official Methods of Analysis. 18th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC.
- AOCS. 1998. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. 5th ed. American Oil Chemists' Society, Champaign, IL.
- Aued-Pimentel, S., M. S. F. Caruso, E. E. Kumagai, V. Ruvieri, and O. Zenebon. 2005. Ácidos graxos saturados em produtos alimentícios: comparação de procedimentos na análise por cromatografia gasosa. *Rev. Inst. Adolfo Lutz* 64:167–172.
- Avila-Ramos, F., A. Pro-Martínez, E. Sosa-Montes, J. Manuel Cuca-García, C. Becerril-Pérez, J. L. Figueroa-Velasco, C. A. Ruiz-Feria, A. S. Hernández-Cázares, and C. Narciso-Gaytán. 2013. Dietary supplemented and meat-added antioxidants effect on the lipid oxidative stability of refrigerated and frozen cooked chicken meat. *Poult. Sci.* 92:243–249.
- Benzie, I. F. F., and J. J. Strain. 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": The FRAP assay. *Anal. Biochem.* 239:70–76.
- Bligh, E. G., and W. J. Dyer. 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* 37:911–917.
- Brand-Williams, W., M. E. Cuvelier, and C. Berset. 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT—Food Sci. Technol.* 28:25–30.
- Feddern, V., L. Kupski, E. P. Cipolatti, G. Giacobbo, G. L. Mendes, E. Badiale-Furlong, and L. A. Souza-Soares. 2010. Physico-chemical composition, fractionated glycerides and fatty acid profile of chicken skin fat. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 112:1277–1284.
- Francisco, M. L. dL., and A. V. A. Resurreccion. 2009. Development of a reversed-phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC) procedure for the simultaneous determination of phenolic compounds in peanut skin extracts. *Food Chem.* 117:356–363.
- Georgé, S., P. Brat, P. Alter, and M. J. Amiot. 2005. Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products. *J. Agr. Food Chem.* 53:1370–1373.
- Hautrive, T. P., A. C. Marques, and E. H. Kubota. 2012. Avaliação da composição centesimal, colesterol e perfil de ácidos graxos de cortes cárneos comerciais de avestruz, suíno, bovino e frango. *Alim. Nutr.* 23:327–334.
- Hill, G. M. 2002. Peanut by-products fed to cattle. *Vet. Clin. North. Am. Food Anim. Pract.* 18:295–315.
- Infante, J., M. M. Selani, N. M. V. Toledo, M. F. Silveira-Diniz, S. M. Alencar, and M. H. F. Spoto. 2013. Atividade antioxidante de resíduos agroindustriais e frutas tropicais. *Braz. J. Food Ntr.* 24:87–91.
- Liu, F., R. Dai, J. Zhu, and X. Li. 2010. Optimizing color and lipid stability of beef patties with a mixture design incorporating with tea catechins, carnosine, and α -tocopherol. *J. Food Eng.* 98:170–177.
- Ma, Y., A. Kosińska-Cagnazzo, W. L. Kerr, R. Amarowicz, R. B. Swanson, and R. B. Pegg. 2014. Separation and characterization of phenolic compounds from dry-blended peanut skins by liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1356:64–81.
- Milani, L. I. G., N. N. Terra, L. L. M. Fries, A. P. S. Rezer, S. F. Ferreira, A. J. Cichoski, and C. R. F. Valente. 2010. Effect of persimmon (*Diospyros kaki*, L.) extracts on the lipid oxidation, sensory characteristics and colour of heat treated chicken meat. *Braz. J. Food Tech.* 13:242–250.
- Min, B., J. C. Cordray, and D. U. Ahn. 2010. Effect of NaCl, myoglobin, Fe(II), and Fe(III) on lipid oxidation of raw and cooked chicken breast and beef loin. *J. Agr. Food Chem.* 58:600–605.
- Naveena, B. M., S. Vaithyanathan, M. Muthukumar, A. R. Sen, and Y. Praveen Kumar, Kiran, M., V. A. Shaju, and K. Ramesh Chandran. 2013. Relationship between the solubility, dosage and antioxidant capacity of carnosic acid in raw and cooked ground buffalo meat patties and chicken patties. *Meat Sci.* 95:195–202.
- Naveena, B. M., A. R. Sen, S. Vaithyanathan, Y. Babji, and N. Kondaiah. 2008. Comparative efficacy of pomegranate juice, pomegranate rind powder extract and BHT as antioxidant in cooked chicken patties. *Meat Sci.* 80:1304–1308.
- Naveena, B. M., M. Muthukumar, A. R. Sen, Y. Babji, and T. R. K. Murthy. 2006. Quality characteristics and storage stability of chicken patties formulated with finger millet flour (*Eleusine coracana*). *J. Muscle Foods* 17:92–104.
- O'Keefe, S. F., and H. Wang. 2006. Effects of peanut skin extract on quality and storage stability of beef products. *Meat Sci.* 73:278–286.
- Pérez-Jiménez, J., S. Arranz, M. Tabernero, M. E. Díaz-Rubio, J. Serrano, I. Goñi, and F. Saura-Calixto. 2008. Updated methodology to determine antioxidant capacity in plant foods, oils and beverages: Extraction, measurement and expression of results. *Food Res. Int.* 41:274–285.
- Talukder, S., and D. P. Sharma. 2010. Development of dietary fiber rich chicken meat patties using wheat and oat bran. *J. Food Sci. Technol.* 47:224–229.
- Tarladgis, B. G., B. M. Watts, M. T. Youmathan, and L. Dugan. 1960. A distillation method for the quantitative determination of malonaldehyde in rancid foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 7:44–48.
- Tatsuno, T., M. Jinno, Y. Arima, T. Kawabata, T. Hasegawa, N. Yahagi, F. Takano, and T. Ohta. 2012. Anti-inflammatory and anti-melanogenic proanthocyanidin oligomers from peanut skin. *Biol. Pharm. Bull.* 35:909–916.
- Vynche, W. 1970. Direct determination of the thiobarbituric acid value in trichloroacetic acid extracts of fish as a measure of oxidative rancidity. *Fett. Wiss. Technol.* 72:1084–1087.
- Wang, J., X. Yuan, Z. Jin, Y. Tian, and H. Song. 2007. Free radical and reactive oxygen species scavenging activities of peanut skins extract. *Food Chem.* 104:242–250.
- Yu, J., M. Ahmedna, and I. Goktepe. 2010. Potential of peanut skin phenolic extract as antioxidative and antibacterial agent in cooked and raw ground beef. *Int. J. Food Sci. Tech.* 45:1337–1344.
- Yu, J., M. Ahmedna, I. Goktepe, and J. Dai. 2006. Peanut skin procyanidins: Composition and antioxidant activities as affected by processing. *J. Food Comps. Anal.* 19:364–371.