MARIANA CASAGRANDE SILVA

**Aproveitamento do resíduo do despulpamento da jabuticaba
(*Myrciaria cauliflora*) para obtenção de pigmento com
propriedades funcionais**

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências da Engenharia de Alimentos.

Área de concentração: Caracterização Física, Química e Físico-Química dos Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Carmen Sílvia Favaro Trindade

Pirassununga

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

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

Silva, Mariana Casagrande

S586a Aproveitamento do resíduo de jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) para obtenção de pigmento com propriedades funcionais / Mariana Casagrande Silva. -- Pirassununga, 2012.

122f.

Dissertação (Mestrado) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo.

Departamento de Engenharia de Alimentos.

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Carmen Silvia Fávaro Trindade.

1. Jabuticaba 2. Spray-drying 3. Atomização.

I. Título.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a. Carmen Sílvia Fávaro Trindade, por toda paciência, orientação, compreensão e conselhos que foram essenciais durante esses dois anos. À você dedico todo meu carinho e amizade, e ressalto a grande importância que teve para realização deste trabalho.

À minha família, por todo apoio, pela dedicação, por estar sempre ao meu lado nas horas boas e nas ruins, sempre torcendo e se alegrando com as minhas conquistas, sem eles não conseguiria ter chegado aqui.

À Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA), da USP, por toda estrutura oferecida para o desenvolvimento deste trabalho.

À FAPESP, pela bolsa de mestrado e pela reserva técnica que proporcionou minha viagem à Espanha para o Congresso Eurodrying.

Ao Especialista de Laboratório Marcelo Thomazini, que participou de todas as análises realizadas na Faculdade, por estar sempre ao meu lado me ajudando em tudo que era possível, grande parte deste trabalho não seria realizado se não fosse sua paciência, ajuda e grande amizade.

À estagiária Camilla Wintruff, por todo auxílio que me proporcionou nas análises, e também pela amizade e apoio nas horas mais complicadas.

À Prof^a. Dr^a Maria Inés Genovese, pela ajuda proporcionada para realização de algumas análises na Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP.

À pós-doutoranda Riana Heinemann, por sempre me aconselhar, me ensinar e me orientar, se tornando uma grande amiga durante esses anos.

À especialista de Laboratório Edneli Soraya Monterrey Quintero pela grande ajuda na operação do *spray dryer*, sendo seu auxílio indispensável para realização dessa parte experimental do projeto.

À especialista de Laboratório Ana Mônica Quinta Barbosa Bittante por ter proporcionado o equipamento para realização da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

À técnica de Laboratório Graziani Ferrer Correa, por proporcionar auxílio no Laboratório de Tecnologia de Sistemas de Embalagem.

Enfim, a todos que me auxiliaram e me apoiaram de alguma forma para realização deste trabalho!!! Muito Obrigada!!!

RESUMO GERAL

SILVA, M.C. **Aproveitamento do resíduo do despulpamento da jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) para obtenção de pigmento com propriedades funcionais**. 2012. 122 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2012.

A jabuticaba é uma fruta originalmente brasileira e que começa a ser explorada comercialmente para produção de polpa congelada, geleia, licor, dentre outros produtos. O processamento da jabuticaba gera uma grande quantidade de resíduos, oriundos da casca e da semente, que normalmente são descartados em aterros, contribuindo para poluição ambiental. Todavia, esses resíduos são ótimas fontes de ingredientes funcionais, tais como antocianinas (pigmentos roxos) e elagitaninos, ambos potentes antioxidantes. Assim, o objetivo deste estudo foi extrair o pigmento do resíduo do despulpamento da jabuticaba e caracteriza-lo; estudar o processo de secagem por atomização do pigmento; caracterizar os pós obtidos, bem como sua propriedade antioxidante e estabilidade durante o armazenamento. Para tanto, a jabuticaba foi despulpada, e do resíduo (cascas e sementes) foi obtido um extrato aquoso, o qual foi caracterizado quanto ao teor de sólidos solúveis, pH, umidade, cinzas, proteínas, lipídeos, fibras, açúcares e acidez, e, em seguida, foi desidratado em *spray-dryer* com os agentes carreadores maltodextrina DE10 e goma arábica. Os pós obtidos foram caracterizados quanto à umidade, higroscopicidade, cor instrumental, morfologia e tamanho das partículas, teor de antocianinas, estabilidade e propriedade antioxidante pelos métodos ORAC e DPPH,

estabilidade durante estocagem e isothermas de sorção. O extrato aquoso obtido apresentou 10% de sólidos solúveis totais, pH 3,54, acidez de 0,71 g ácido cítrico/100g amostra e teor de antocianinas de 79,3 mg de antocianinas/100g de amostra. Os pós obtidos com maltodextrina em condições otimizadas apresentaram retenção média de antocianinas de 77%, umidade média de 4,0%, higroscopicidade média de 34,9 g de água absorvida/100 g de pó, rendimento médio do processo de 32,1% e em média 11,5 mg/g pó de antocianinas totais. Os valores médios para a atividade antioxidante variaram de 826,9 a 266,0 μ moles equivalentes de Trolox/g pelos métodos ORAC e DPPH, respectivamente. Já para os pós obtidos com goma arábica em condições otimizadas a retenção média de antocianinas foi de 86%, umidade média de 3,9%, higroscopicidade média de 56,1 g água absorvida/100g pó, rendimento médio do processo de 35,7% e em média 14,8 mg/g pó de antocianinas totais. Os valores médios para a atividade antioxidante variaram de 227,2 a 1152,7 μ moles equivalentes de Trolox/g de pó pelos métodos DPPH e ORAC, respectivamente. Os pós obtidos apresentaram valores altos para antocianinas, fenólicos totais e atividade antioxidante, mostrando o grande potencial do resíduo do despulpamento da jabuticaba para produção de um pigmento funcional. A presença do carreador foi efetiva para manter a estabilidade do pigmento durante a estocagem e quanto maior a sua concentração, maior a estabilidade do pigmento.

Palavras chaves: jabuticaba, resíduo, atomização, pigmento, *spray-drying*, antocianinas.

ABSTRACT

SILVA, M.C. **Utilization of the waste of the pulping of the jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) for obtaining a functional pigment.** 2012. 122f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2012.

The jabuticaba is originally a Brazilian fruit and begins to be exploited commercially for the production of frozen pulp, jelly, liquor, among other products. The processing of jabuticaba generates a lot of waste, from the peel and seeds, which are usually discarded in landfills, contributing to environmental pollution. However, these residues are good sources of functional ingredients, such as anthocyanins (purple pigments) and elagitannins, both potent antioxidants. The objective of this study was to extract the pigment from the pulping of jabuticaba's waste and characterized it, to study the process of spray drying the pigment; characterize the powders, as well as its antioxidant properties and storage stability. To this aim, jabuticaba was pulped, and the residue (peel and seeds) was obtained from an aqueous extract, which was characterized as the soluble solids, pH, moisture, ash, protein, lipid, fiber, sugars and acidity, and then was dried in a spray-dryer with agents carriers of 10 maltodextrin and gum arabic. The powders were characterized for moisture, hygroscopicity, instrumental color, morphology and particle size, anthocyanins, stability and antioxidant properties by ORAC and DPPH methods and stability during storage. The aqueous extract obtained showed 10% of total soluble solids, pH 3.54, acidity 0.71 g citric acid/100g

sample and anthocyanin content of 79.3 mg anthocyanin/100g sample. The powders obtained under optimized conditions with maltodextrin showed retention of 77% anthocyanins, 4.0% of humidity, hygroscopicity of 34.9 g water absorbed/100g powder, yield of the process 32.1% and on average 11.5 mg/g of anthocyanins. The mean values for the antioxidant activity ranged from 826.9 μ M Trolox equivalents/g jabuticaba's powder to 266.0 μ M Trolox equivalents/g jabuticaba's powder for ORAC and DPPH methods, respectively. The gum arabic powders obtained under optimized conditions showed average retention of 86% anthocyanins, 3.9% average humidity, hygroscopicity average of 56.1 g water absorbed/100g powder, average yield of 35.7% of the process and an average of 14.8 mg/ g powder anthocyanins. The mean values for the antioxidant activity ranged from 1152.7 μ M Trolox equivalents/g jabuticaba's powder to 227.2 μ M Trolox equivalents/g jabuticaba's powder for ORAC and DPPH methods, respectively. The powders obtained showed high concentration of anthocyanins, phenolic compounds and antioxidant activity, showing the great potential of the residue of jabuticaba's waste for production of a functional pigment. The presence of the carrier was effective for maintaining stability of the pigment during storage and the higher the concentration, the greater the stability of the pigment.

Keywords: jabuticaba, waste, pigment, *spray drying*, anthocyanins.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Estrutura química das antocianidinas mais comuns.....	19
Figura 2.1. Fluxograma para obtenção do resíduo do despulpamento	37
Figura 2.2. Fluxograma para a obtenção do extrato concentrado do resíduo do despulpamento da jabuticaba.....	38
Figura 3.1. Pós obtidos da secagem do extrato aquoso do resíduo do despulpamento da jabuticaba utilizando maltodextrina DE 10 como carreador.....	61
Figura 3.2. Distribuição do tamanho de partículas dos pós produzidos com maltodextrina.....	68
Figura 3.3. Micrografias das partículas produzidas pela atomização do extrato obtido do resíduo do despulpamento da jabuticaba com maltodextrina como carreador.....	70
Figura 3.4. Cinética de degradação das antocianinas nas partículas produzidas com maltodextrina.....	74
Figura 3.5. Cinética de degradação das antocianinas nas partículas produzidas com maltodextrina: variação de $\ln(C_t/C_0)$, ao longo do tempo.....	76
Figura 4.1. Pós obtidos da secagem do extrato aquoso do resíduo do despulpamento da jabuticaba utilizando goma arábica como carreador.....	95
Figura 4.2. Superfície de resposta para a resposta retenção de antocianinas (%): (a) efeito da temperatura e da vazão e (b) efeito da concentração de carreador e da temperatura e (c) efeito da concentração e da vazão.....	102
Figura 4.3. Distribuição do tamanho de partículas dos pós produzidos com goma arábica A (ensaio 2 - 190°C/30/ 14% de goma), B (ensaio 5- 150°C/30/ 26% de goma), C (ensaio 9 - 138°C/44/ 20% de goma) e D (ensaio 11 - 170°C/20/ 20% de goma).....	105
Figura 4.4. Micrografias das partículas produzidas pela atomização com goma arábica do extrato obtido do resíduo do despulpamento da jabuticaba.....	108
Figura 4.5. Cinética de degradação das antocianinas nas partículas produzidas com goma arábica.....	116
Figura 4.6 . Cinética de degradação das antocianinas nas partículas produzidas com goma arábica: variação de $\ln(C_t/C_0)$, ao longo do tempo..	116

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Principais espécies de jabuticabeiras, seus nomes comuns e origens.....	16
Tabela 2.1 – Rendimento do processamento.....	40
Tabela 2.2 – Acidez e composição centesimal (em g/100g) do extrato aquoso concentrado.....	41
Tabela 3.1 – Variáveis independentes codificadas.....	51
Tabela 3.2 – Matriz de planejamento $2^3 + \alpha$, incluindo repetições do ponto central utilizada nos ensaios de atomização.....	52
Tabela 3.3 Teor de umidade, higroscopicidade, retenção de antocianinas e temperatura na saída do <i>spray</i> dos ensaios realizados com maltodextrina.....	60
Tabela 3.4 - Tabela 3.4: Efeito estimado, erro padrão, coeficiente <i>t</i> e grau de significância estatística (95%), para cada fator no modelo codificado para umidade.....	62
Tabela 3.5 – Efeito estimado, erro padrão, coeficiente <i>t</i> e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para higroscopicidade.....	63
Tabela 3.6- Efeito estimado, erro padrão, coeficiente <i>t</i> e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para a resposta retenção de antocianinas.....	64
Tabela 3.7: Análise de variância para a resposta retenção de antocianina.....	65
Tabela 3.8 – Valores para o parâmetro solubilidade.....	70
Tabela 3.9. Teor de antocianinas e parâmetros de cor das amostras.....	71
Tabela 3.10 – Capacidade redutora do Folin-Ciocalteu, capacidade antioxidante DPPH e capacidade oxidante ORAC.....	73
Tabela 3.11- Parâmetros cinéticos da degradação das antocianinas nas amostras encapsuladas com maltodextrina.....	77
Tabela 4.1 - Variáveis independentes codificadas.....	86
Tabela 4.2 – Matriz de Planejamento experimental 2^3 mais pontos axiais e repetições de pontos centrais utilizada na secagem em <i>spray dryer</i>	87
Tabela 4.4 – Teor de umidade, higroscopicidade e retenção de antocianinas dos ensaios realizados com goma arábica como carreador.....	96

Tabela 4.5. Efeito estimado, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para higroscopicidade.....	97
Tabela 4.6: Efeito estimado, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para umidade.....	98
Tabela 4.7. Análise de variância para a resposta teor de umidade residual...	99
Tabela 4.8. Efeito estimado, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para a resposta retenção de antocianina.....	100
Tabela 4.9: Análise de variância para a resposta retenção de antocianinas...	101
Tabela 4.10. Solubilidade e tamanho médio das partículas produzidas pela atomização com goma arábica do extrato obtido do resíduo do despulpamento da jabuticaba.....	109
Tabela 4.11. Teores de antocianinas e parâmetros de cor (média e desvio padrão) das amostras produzidas com goma arábica.....	110
Tabela 4.15. Fenólicos totais (por Folin-Ciocalteu), e atividade antioxidante (DPPH e ORAC) de extrato em pó obtido do resíduo do despulpamento da jabuticaba.....	115
Tabela 4.16. Parâmetros cinéticos da degradação das antocianinas nas amostras encapsuladas com goma arábica.....	117

SUMÁRIO

RESUMO GERAL.....	5
ABSTRACT.....	7
CAPÍTULO 1- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL.....	16
1.1. Jabuticaba.....	16
1.2. Antocianinas.....	18
1.3. Pigmentos.....	20
1.4. Capacidade Antioxidante.....	22
1.5. Secagem por atomização (<i>spray drying</i>).....	23
1.6. Secagem De Extratos De Frutas Por Atomização.....	25
1.7. Agentes Carreadores.....	26
1.7.1. Maltodextrina.....	26
1.7.2. Goma arábica.....	27
1.8. Referências.....	28
 CAPÍTULO 2 - OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO DO RESÍDUO ORIUNDO DO DESPOLPAMENTO DA JABUTICABA.....	 35
2.1. Introdução.....	35
2.2. Material e Métodos.....	36
2.2.1. Material.....	36
2.2.2. Métodos.....	36
2.2.2.2. Obtenção do resíduo do despolpamento	36
2.2.2.3. Grau brix da polpa da jabuticaba.....	38
2.2.2.4. Extração e concentração.....	38
2.2.2.5. Caracterização do extrato líquido.....	39
2.2.2.6. Teor de antocianinas totais.....	39
2.3 Resultados e Discussões.....	40
2.3.1 <i>Rendimento do processamento</i>	40
2.3.2 <i>Brix da polpa da jabuticaba</i>	40
2.3.3 <i>Caracterização do extrato líquido</i>	41
2.3.4 <i>Teor de antocianinas totais</i>	42
2.4. Conclusões.....	44

2.5. Referências.....	44
CAPÍTULO 3 - ATOMIZAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO OBTIDO DO RESÍDUO DO DESPOLPAMENTO DA JABUTICABA UTILIZANDO MALTODEXTRINA COMO AGENTE CARREADOR.....	46
Resumo	46
3.1 Introdução.....	47
3.2 Material e Métodos.....	49
3.2.1 Material.....	49
3.2.2 Métodos.....	50
3.2.2.1 Preparação do extrato aquoso aquoso.....	50
3.2.2.2 Atomização do extrato aquoso concentrado.....	50
3.2.2.3 Caracterização dos pós obtidos	52
3.2.2.3.1 Teor de umidade.....	52
3.2.2.3.2 Teor de antocianinas.....	53
3.2.2.3.3 Higroscopicidade.....	54
3.2.2.3.4 Cor instrumental.....	54
3.2.2.3.5 Distribuição do tamanho das partículas.....	54
3.2.2.3.6 Morfologia - Microscopia Eletrônica de Varredura MEV.....	55
3.2.2.3.7 Solubilidade.....	55
3.2.2.3.8 Atividade antioxidante.....	55
3.2.2.3.8.1 Método ORAC.....	56
3.2.2.3.8.2 Método DPPH.....	57
3.2.2.3.8.3 Método Folin-Ciocalteu (Fenólicos Totais).....	57
3.2.2.3.9 Estudo da estabilidade.....	58
3.2.2.4. Análise estatística.....	59
3.3. Resultados e discussões.....	60
3.3.1 <i>Resultado para o planejamento experimental</i>	60
3.3.1.1. Resultado da análise do planejamento experimental para avaliação da resposta umidade.....	61
3.3.1.2. Resultado da análise do planejamento experimental para avaliação da resposta higroscopicidade.....	62
3.3.1.3. Resultado da análise do planejamento experimental para avaliação da resposta retenção de antocianina.....	63
3.3.2 <i>Distribuição e tamanho das partículas</i>	66

3.3.3. <i>Morfologia das partículas por Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	68
3.3.3 <i>Solubilidade</i>	70
3.3.5 <i>Teor de antocianinas e parâmetros L*, a* e b*</i>	71
3.3.6 <i>Atividade antioxidante</i>	73
3.3.7 <i>Estudo da estabilidade das antocianinas</i>	75
3.4 <i>Conclusões</i>	78
3.5. <i>Referências</i>	79

CAPÍTULO 4 - ATOMIZAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO DO RESÍDUO DO DESPOLPAMENTO DA JABUTICABA UTILIZANDO GOMA ARÁBICA COMO AGENTE CARREADOR.....82

Resumo	82
4.1 <i>Introdução</i>	83
4.2 <i>Material e Métodos</i>	85
4.2.1 <i>Material</i>	85
4.2.1.1 <i>Matéria-prima</i>	85
4.2.1.2 <i>Agente carreador</i>	85
4.2.2 <i>Métodos</i>	85
4.2.2.1 <i>Preparação do extrato aquoso</i>	85
4.2.2.2 <i>Atomização do extrato aquoso</i>	86
4.2.2.2.1 <i>Teor de umidade</i>	87
4.2.2.2.2 <i>Teor de antocianinas</i>	88
4.2.2.2.3 <i>Higroscopicidade</i>	88
4.2.2.2.4 <i>Cor</i>	89
4.2.2.2.5 <i>Distribuição do tamanho das partículas</i>	89
4.2.2.2.6 <i>Morfologia – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	89
4.2.2.2.7 <i>Solubilidade</i>	90
4.2.2.3 <i>Atividade antioxidante</i>	90
4.2.2.3.1 <i>Método ORAC</i>	91
4.2.2.3.2 <i>Método DPPH</i>	92
4.2.2.3.3 <i>Método Folin-Ciocalteu (Fenólicos Totais)</i>	92
4.2.2.4 <i>Estudo da Estabilidade</i>	93
4.2.2.5 <i>Análise Estatística</i>	94
4.3 <i>Resultados e Discussões</i>	95

4.3.1 Resultado da análise do planejamento experimental.....	95
4.3.1.1.Resultado da análise do planejamento experimental para avaliação da resposta higroscopicidade.....	97
4.3.1.2. Resultado da análise do planejamento experimental para avaliação da resposta umidade.....	98
4.3.1.3. Resultado da análise do planejamento experimental para avaliação da resposta retenção de antocianinas.....	99
4.3.1.4 Distribuição e tamanho das partículas.....	104
4.3.2.5 4325 Morfologia das partículas – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	106
4.3.2.6 Solubilidade em água.....	109
4.3.2.7 Teor de antocianinas e parâmetros de cor.....	110
4.3.2.8 Atividade antioxidante.....	112
4.3.2.9 Estudo da estabilidade.....	115
4.4.Conclusões.....	119
4.5.Referências.....	120

Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica Geral

1.1 Jabuticaba

A jabuticabeira (*Myrciaria cauliflora* Berg.), frutífera pertencente à família *Myrtaceae*, é uma planta nativa do Brasil, sendo encontrada em extensa faixa do país, desde o Pará até o Rio Grande do Sul, com maior ocorrência e produtividade nos estados da região Sudeste. Segundo Pereira (2003), dentre as diversas variedades existentes, a Sabará (*Myrciaria jaboticaba* (Vell.) Berg) é a mais cultivada e com o fruto mais apreciado e mais doce. A Tabela 1.1 apresenta os principais tipos de jabuticabeiras.

Tabela 1.1 - Principais espécies de jabuticabeiras, seus nomes comuns e origens.

Espécies	Nomes Comuns	Origem e/ou ocorrência
M.coronata Mattos	Coroadade Coroa	São Paulo
M.olongata Mattos	Azeda	São Paulo
M.spirito santesis Mattos	-	Espírito Santo
M.grandufolia Mattos	Jabuticaba Graúda	Minas Gerais
M.peruviana (Poir.)	Jabuticaba de cabinho	Brasil (MG e RS), Paraguai e Argentina
M.trunciflora (Berg)	Jabuticaba de cabinho	Brasil (MG e RS), Paraguai e Argentina
Mattos		
M.aureana Mattos	Branca	São Paulo
M.Phitrantha (kiaersk)	Costada	São Paulo
Mattos		
M.jaboticaba (Vell) Berg	Sabará	Brasil, Paraguai e Argentina
M.cauloflora (DC) Berg	Paulista, Assu ou Ponthema	Brasil

Fonte: Matos (1983).

O fruto de jabuticaba é uma baga, subgloboso, negro, quando maduro, liso, com 1,6 a 2,2 cm de diâmetro, contendo de 1 a 4 sementes. A casca é fina e muito frágil; a polpa é doce com leve acidez, de ótimo sabor e de cor branca a translúcida (WILBANK *et al.* 1983).

A jabuticaba é um fruto climatérico de bastante interessante do ponto de vista nutricional, pois apresenta boa quantidade de niacina, ferro e antocianinas em sua composição. Esta fruta é rica em compostos fenólicos, apresentando aproximadamente 314 miligramas de antocianina por 100 gramas de fruto, porém esses pigmentos naturais estão presentes apenas na casca da fruta (TERCI, 2004).

Donadio (2000) relata ainda que, além do consumo ao natural, o fruto pode ser utilizado para fabricação de xaropes, vinho e vinagre, tendo grande potencial econômico, com significativo crescimento na sua comercialização.

Segundo Pereira *et al.* (2000) e Oliveira *et al.* (2003), na fabricação de geleias dessa fruta, normalmente as cascas e sementes são desprezadas. Estas juntas representam aproximadamente 50% da fruta. Um maior aproveitamento dessas frações agregaria mais valor a essa fruta. Recentemente empresas nacionais estão comercializando a polpa da jabuticaba nas formas congelada e em embalagens assépticas, o que também implica na geração de uma grande quantidade de resíduos.

A casca da jabuticaba é adstringente, útil contra diarreia e irritações da pele. Também tem indicações na medicina popular como antiasmática, na inflamação dos intestinos e hemoptise (LIMA *et al.*, 2008).

Alguns estudos têm sugerido associações entre o consumo de alimentos e bebidas ricos em compostos fenólicos e a prevenção de certos distúrbios. Esses

compostos fenólicos são comumente chamados de antioxidantes e podem prevenir várias doenças associadas com o estresse oxidativo, como o câncer, doenças cardiovasculares, inflamações entre outros (SCALBERT & WILLIAMSON, 2000).

A jabuticaba, embora popular em todo o país, não chega a ter valor comercial muito alto, por ser muito perecível, mas tem sua venda assegurada. Apesar de ser grande a produção de um único pé, depois de colhida, a fruta tem uma vida útil de até três dias, o que prejudica a sua comercialização.

1.2 Antocianinas

As cascas da jabuticaba são fontes de antocianinas, que são flavonóides responsáveis pela sua coloração escura. As moléculas das antocianinas são constituídas por duas ou três porções: uma aglicona (antocianidina), um grupo de açúcares e frequentemente, um grupo de ácidos orgânicos (MALACRIDA & MOTTA, 2006). Estes pigmentos são potentes antioxidantes e anti-inflamatórios, com atividades antimutagênicas e quimio-preventiva de câncer (KONG, CHIA, GOH, CHIA, & BROUILLARD, 2003; REYNERTSON *et al.*, 2006). Vários trabalhos científicos mostram que o consumo regular de frutas e vegetais contendo antocianinas está associado com a redução da incidência de certas doenças degenerativas, cardíacas e cancerígenas, em função de sua atividade antioxidante e antiinflamatória (KONG *et al*, 2003; FERRETTI *et al*, 2010; RAO & SNYDER, 2010; XIA *et al*, 2010).

Um antioxidante é uma substância sintética ou natural adicionada em produtos para prevenir ou retardar o processo de oxidação. A capacidade antioxidante no interior de uma célula é atribuída principalmente ao sistema

enzimático, enquanto que no plasma a capacidade antioxidante está relacionada com moléculas de baixo peso molecular, algumas provenientes da dieta, como as vitaminas e os compostos bioativos, e outras consideradas produtos de vias metabólicas, como urato e glutathione (GHISELLI *et al.*, 2000; FREI *et al.*, 1989)

Entre os compostos denominados de flavonóides, destacam-se as antocianinas, responsáveis pela pigmentação azul, roxa, vermelha e laranja de várias flores, frutas e vegetais. A estrutura básica das antocianinas é denominada de antocianidinas, que ocorrem ligadas a moléculas de açúcares, como glicose, xilose, ramnose e galactose, os quais conferem estabilidade e solubilidade em água (PASCUAL-TERESA *et al.*, 2010).

São conhecidas cerca de 500 antocianinas diferentes, mas apenas seis são geralmente encontradas em frutas e vegetais e chamadas de pelargonidina, cianidina, delphinidina, petunidina, peonidina e malvidina conforme representado na Figura 1.1 (USDA, 2003).

Figura 1.1 – Estrutura química das antocianidinas mais comuns.

A quantificação das antocianinas totais presentes em um alimento geralmente é realizada de forma simples. Nos vegetais e frutas frescas existem poucos compostos que podem absorver energia na região de absorção máxima das antocianinas (465 a 550 nm) e, desta forma, a quantificação pode ser

realizada por métodos espectrofotométricos baseados em medições simples de absorbância em comprimentos de onda adequados (FRANCIS,1982).

No entanto, quando extraídos de frutas e vegetais, a estabilidade desses pigmentos pode ser afetada pela exposição ao oxigênio, luz solar, íons metálicos, pH, enzimas e temperatura (CASTAÑEDA-OVAndo et al, 2009). Entre as alternativas tecnológicas atuais, a secagem por atomização pode ser utilizada com o objetivo de microencapsular o pigmento e evitar sua degradação e consequentemente a perda da atividade bioativa (FANG & BHANDARI, 2010).

1.3 Pigmentos

A cor é um importante atributo sensorial, sendo determinante para a aceitação global de um alimento. Quando a cor é perdida durante as etapas de processamento dos alimentos, corantes são adicionados aos mesmos com a finalidade de restituir a cor original e/ou torná-los visualmente mais atraentes.

O desenvolvimento da indústria alimentícia levou à produção de diferentes corantes, estando disponíveis no mercado corantes sintéticos e naturais. Os corantes sintéticos permitidos pela legislação brasileira são tartrazina, amarelo crepúsculo, ponceau 4R, vermelho 40, Bordeaux S, eritrosina e indigotina. No entanto, o número desses aditivos permitidos é cada vez mais reduzido em razão de sua toxicidade, fato que vem aumentando gradativamente a procura por corantes naturais. Os corantes naturais mais comumente empregados na indústria alimentícia são extratos de urucum, carmim de cochonilha, curcumina, antocianinas e betalaínas (SILVA *et al.*, 2010).

A obtenção e utilização comercial de pigmentos obtidos a partir de fontes naturais e sua correlação com a atividade antioxidante em alimentos é de extremo interesse, tanto da indústria de alimentos, como dos consumidores.

Segundo Fennema (2000), o uso de antocianinas como pigmento é indicado para alimentos que não são submetidos a tratamento térmico, com curto tempo de armazenamento, cuja embalagem minimize a exposição à luz, ao oxigênio e à umidade. Por isso, são necessários novos estudos na busca de fontes viáveis, que sejam estáveis e de baixo custo, para a produção de pigmentos naturais.

Atualmente, existe crescente demanda por frutas exóticas e produtos derivados das mesmas, devido à suas propriedades sensoriais e nutricionais. Adicionalmente, o interesse da indústria de alimentos em pigmentos naturais aumentou consideravelmente nos últimos anos, principalmente devido à preferência dos consumidores bem como questões de segurança (MATEUS, 2009).

O uso de corantes artificiais e outros aditivos alimentares tem sido associado pelos consumidores à questões de toxicidade, e também tem-se sugerido que o consumo afeta o comportamento das crianças (OVERMEYER, 1999). As antocianinas são pigmentos saudáveis e apresentam boa solubilidade em água, o que os torna um interessante para a produção de pigmentos. Além disso, o uso desses compostos como potenciais corantes naturais têm aumentado recentemente, devido à possibilidade de melhorar sua estabilidade (VERA DE ROSSO *et al.*, 2007; VOITH, 2008).

1.4 Capacidade antioxidante

Devido ao fato das metodologias para a determinação da capacidade antioxidante serem numerosas, se basearem em fundamentos diversos e poderem estar sujeitas a interferências, atualmente preconiza-se a utilização de duas ou mais técnicas para se determinar essa capacidade. Isso porque nenhum ensaio usado isoladamente irá refletir exatamente a “capacidade antioxidante total” de uma amostra (HUANG *et al.*, 2005; PRIOR *et al.*, 2005).

Alguns compostos redutores, como ácido ascórbico, reagem com o ácido fosfotúngstico-fosfomolibdico formando o complexo azul de molibdênio, fazendo com que o método Folin-Ciocalteu não forneça valores exatos do teor de fenólicos (HUANG *et al.*, 2005).

O método de DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) baseia-se na habilidade redutora dos antioxidantes, presentes na amostra, sobre o DPPH, um radical orgânico estável, através de uma reação de transferência de elétrons, a qual é medida através do decréscimo da absorbância a 517nm (BRAND-WILLIAMS *et al.*, 1995).

O método de ORAC (Capacidade de Absorção do Radical Oxigênio), é um método muito sensível e verifica a capacidade sequestradora de um antioxidante frente a formação de um radical peroxila induzido pelo 2,2' azobis (2-amidinopropano) dihidroclorato (AAPH) a 37°C. Neste ensaio, o radical peroxila reage com um composto fluorescente formando um produto não fluorescente. O efeito protetor de um antioxidante é verificado calculando-se a área formada abaixo da curva de decaimento da fluorescência da amostra versus tempo,

quando comparada com o controle, que não apresenta antioxidante (GONÇALVES, 2008).

1.5 Secagem por atomização (*spray drying*)

A secagem por atomização, nebulização ou *spray drying*, teve seus primeiros passos na metade do século XVIII, quando a primeira operação de secagem de ovos foi patenteada. Porém, o processo somente foi utilizado em escala industrial na década de 20. Os primeiros produtos que se conhecem obtidos em larga escala por *spray drying* foram o leite e o sabão em pó. A partir de então, seu uso disseminou-se pela indústria de processos em geral, sendo hoje, especialmente aplicado para a secagem de produtos alimentícios e farmacêuticos (TONON, 2009).

A secagem por atomização é um processo tecnológico estabelecido e bastante utilizado na desidratação de alimentos líquidos (SAGAR & SURESH KUMAR, 2010). O atomizador pode receber soluções, suspensões ou emulsões líquidas e produzir pós com baixas atividades de água e partículas com tamanhos micrométricos. De acordo com Gharsallaoui *et al.*, (2007), são quatro as etapas básicas envolvidas nesse processo, a saber:

1 – Formação do spray líquido. A formação de gotículas diminutas no spray líquido pode ser alcançada pela aplicação de pressão ou energia centrífuga. O sucesso dessa etapa envolve um aumento da superfície de contato do spray líquido com o ar quente para maximizar a transferência de calor.

2 – Contato do spray líquido com ar quente. A atomização é usualmente realizada a favor do fluxo de ar quente e a evaporação ocorre quase instantaneamente. Para produtos termo sensíveis, o bico atomizador pode ser

posicionado contra o fluxo de ar quente. Nessa última configuração, há uma considerável economia de energia.

3 – Evaporação do líquido. A secagem se inicia, teoricamente, quando a temperatura da gotícula se iguala à temperatura do ar quente, ou seja, quando a taxa de difusão da água em direção a superfície da gotícula se torna constante e igual à taxa de evaporação da água da superfície.

4 – Separação do pó. As partículas mais densas ficam retidas na parede da câmara de secagem, enquanto que as partículas menores são separadas do ar úmido em um ciclone e recebidas continuamente no frasco coletor.

As principais variáveis que afetam as características dos produtos obtidos em *spray dryer* são: propriedades do líquido atomizado (concentração, temperatura, vazão mássica, propriedades físico-químicas); Atomizador (tipo e mecanismo de funcionamento); Ar de secagem (velocidade, temperatura de entrada e de saída, pressão). Devido à sua versatilidade e ao pequeno tempo de permanência dos produtos na câmara de secagem, o *spray dryer* tornou-se o principal equipamento para secagem de alimentos termossensíveis (TONON, 2009).

O processo de secagem por atomização permite ainda a microencapsulação de várias substâncias, ingredientes alimentícios e microrganismos probióticos (ROKKA & RANTAMÄKI, 2010). A produção de leite em pó, por exemplo, é a mais tradicional aplicação da secagem por atomização para microencapsulação, visto que, além da desidratação do leite, sua gordura é encapsulada pela lactose e proteínas presentes no produto (GHARSALLAOUI *et al*, 2007; BIRCHAL *et al*, 2006).

1.6 Secagem de extratos de frutas por atomização

A secagem por atomização é o método mais utilizado para estabilização de sucos de frutas e extratos vegetais. Existem inúmeros trabalhos na literatura que tratam desse tema, alguns serão abordados a seguir.

Valduga *et al.*, (2008), utilizaram maltodextrina e goma arábica para atomizar o pigmento proveniente do extrato do bagaço de uvas. A mesma técnica foi usada por Tonon *et al.*, (2008 e 2010) para estabilizar o pigmento do suco de açaí com maltodextrina e goma arábica, como carreadores.

Robert *et al.*, (2010) utilizaram um delineamento estatístico fatorial para estudar a microencapsulação de compostos bioativos dos extratos aquosos e etanólicos de romã. Conforme relatado por Ahmed *et al* (2010), a farinha da batata roxa microencapsulada por atomização com maltodextrina e ácido ascórbico apresentou maior estabilidade dos flavonóides do que no produto não encapsulado. Moreira *et al* (2010) utilizaram a goma do cajueiro como encapsulante substituto da maltodextrina na atomização do extrato de acerola.

O estudo de Pérez-Serradilla & Luque de Castro (2011) mostrou que pós com atividades antioxidantes estáveis podem ser obtidos a partir do tratamento do extrato da casca e da semente de uvas por microondas com subsequente atomização.

Comunian *et al.*, (2011) obtiveram o pigmento clorofilida estável e muito solúvel em água após atomização do extrato utilizando goma arábica, maltodextrina e proteína isolada de soja como carreadores. De modo similar, Rocha *et al.*, (2012), estabilizaram o pigmento licopeno utilizando a atomização com o amido modificado Capsul[®]. Estes autores relataram que a técnica facilitou o emprego do pigmento em bolo.

Recentemente, micropartículas com propriedades antioxidantes e antimicrobianas também foram obtidas por atomização a partir de extratos de vegetais com propriedades medicinais, utilizando-se maltodextrina e pectina como agentes carreadores (SANSONE *et al*, 2011).

Ré (1998), Master (2004), Gouin (2004) e Rokka & Rantamäki (2010) publicaram excelentes artigos de revisão a respeito da tecnologia de secagem por atomização e de técnicas de microencapsulação de maneira geral.

1.7 Agentes carreadores

De acordo com Jackson & Lee (1991), a maltodextrina e goma arábica estão entre os agentes encapsulantes mais utilizados para microencapsulação por atomização, por se tratarem de polímeros baratos e acessíveis.

1.7.1 Maltodextrina

A maltodextrina é um polissacarídeo obtido pela hidrólise ácida de amidos (por exemplo, batata, milho entre outros). Consiste em unidades de α -D-glicose unidas principalmente por ligações glicosídicas (α 1 $\rightarrow$ 4) e apresentam uma fórmula geral igual a $[(C_6H_{10}O_5)_nH_{20}]$ (KENNEDY, KNILL e TAYLOR, 1995). Em geral, apresenta alta solubilidade em água, baixa higroscopicidade, baixa viscosidade e é incolor (GIBBS *et al*, 1999).

Para ser denominado maltodextrina o polissacarídeo deve apresentar um valor de dextrose equivalente (DE) <20. DE é uma medida do inverso do número de unidades de α -D-glicose anidro, e está ligada ao seu grau de polimerização (DP), sendo que $DE = 100/DP$. A especificidade das propriedades das maltodextrinas varia conforme o grau de hidrólise e o tratamento enzimático, que estão relacionadas ao DE e ao DP (KENNEDY, KNILL e TAYLOR, 1995). Se o

DE for $\geq$ a 20 o polissacarídeo obtido da hidrólise do amido deve ser chamado xarope de milho sólido (SHAHIDI & HAN, 1993).

O uso da maltodextrina se mostra eficaz quando utilizada como agente encapsulante na secagem de produtos termo sensíveis e carotenóides (WAGNER e WARTHESEN 1995; DESOBRY *et al.*, 1997). Maltodextrina também apresenta uma boa relação entre custo e eficiência, não exercendo influência no sabor e aroma do produto final.

1.7.2 Goma arábica

A goma arábica tem sido muito utilizada na secagem de suco de frutas e de produtos termo sensíveis, pois além de possuir um efeito de proteção de pigmentos, é altamente solúvel, inodora, insípida, tem ação emulsificante e estabilizante, possui baixa viscosidade, e é um polímero barato e acessível (BUFFO *et al.* 2001).

A goma arábica está presente em pequenas concentrações em diversas plantas, mais especificamente em espécies de *Acácia* da região tropical e subtropical. É um heteropolissacarídeo complexo com estrutura muito ramificada, cuja cadeia principal é formada por unidades de D-galactopiranosose, unidas por ligações glicosídicas em β -D-(1 $\rightarrow$ 3). Cadeias laterais com diferentes estruturas químicas formadas por D-galactose (61%), L-arabinose (14%), L-ramnose (7%), D-glicose (8%), ácido D-glicurônico (5%) e menos de 2% de outros açúcares, estão ligadas à cadeia principal por ligações β (1 $\rightarrow$ 6) (BE MILLER e WHISTLER, 1996).

Este agente carreador consiste de duas frações: a primeira, composta de cadeias de polissacarídeos com pouco material nitrogenado, que corresponde a

cerca de 70% da molécula; a segunda, com alto peso molecular, tem a proteína como uma parte integral de sua estrutura. Porém, em relação ao conteúdo de proteína, a fração proteína-polissacarídeo também é heterogênea. As estruturas polissacarídicas são covalentemente ligadas ao componente proteico através da hidroxiprolina, ou de unidades de serina, que são os dois aminoácidos predominantes no polipeptídeo (BE MILLER e WHISTLER, 1996).

Sendo uma mistura complexa, a goma-arábica não tem uma composição constante, variando conforme os lotes e as origens, o que dificulta o seu uso em situações em que se pretenda uma absoluta homogeneidade.

1.8. REFERÊNCIAS

AHMED, M.; AKTER, M.S.; LEE, J.C.; EUN, J.B. Encapsulation by spray drying of bioactive components, physicochemical and morphological properties from purple sweet potato. **LWT-Food Science and Technology**, 43 (9): 1307-1312, 2010.

BE MILLER, J.N.; WHISTLER, R.L. Carbohydrates. In: FENNEMA, O.R. **Food Chemistry**. New York: Marcel Dekker, 3ed., p.157-224, 1996.

BHANDARI, B.R.; SENOUESSI, A.; DUMOULIN, E.D.; LEBERT, A. Spray drying of concentrated fruit juices. **Drying Technology**, v.11, n.5, p.1081-1092, 1993.

BIRCHAL, V.S.; HUANG, L.; MUJUMDAR, A.S.; PASSOS, M.L. Spray dryers: modeling and simulation. *Drying Technology*, 24: 359-371, 2006.

BRAND-WILIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Food Science and Technology**, v.28, p.25-30. 1995.

BUFFO, R. A.; REINECCIUS, G. A.; OEHLERT, G. W. Factors affecting the emulsifying and rheological properties of gum acacia in beverages emulsions. **Food Hydrocolloids**. v.15, p. 53-60, 2001.

CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P.C.; RAMOS, A.M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and

its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.5, n.4, p.420-428, 2005.

CARDONA, J.A.; LEE AND, J.H.; TALCOTT, S.T. Color and polyphenols stability in extracts produced from muscadine grape (*Vitis rotundifolia*) pomace. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 57 (18): 8421-8425, 2009.

CASTAÑEDA-OVANDO, A. PACHECHO HERNADEZ, M.; PAEZ HERNADEZ, M.; RODRIGUEZ, J.; GALANVIDAL, C. Chemical studies of anthocyanins: a review. **Food Chemistry**, 113 (4): 859-871, 2009.

COMUNIAN, T.A. ; MONTERREY-QUINTERO, E.S. ; THOMAZINI, M.; BALIEIRO, J.C. C.; PICCONE, PIERPAOLO ; P.P. ; FAVARO-TRINDADE, C.S. . 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 & Technology**, v. 46, p. 1259-1265, 2011

DE PASCUAL-TERESA, S.; MORENO, D.A.; GARCIA-VIGUERA, C. Flavonols and anthocyanins in cardiovascular health: a review of current evidence. **International Journal of Molecular Sciences**, 11 (4): 1679-1703, 2010.

DESOBRY SA, NETTO FM, LABUZA TP. Comparison of spray-drying, drum-drying and freeze-drying for b-carotene encapsulation and preservation. **J. Food Sci.** 62: 1158-1162, 1997.

DIB TAXI, C.M.A. **Suco de camu-camu (*Myrciaria dubia*) microencapsulado obtido através de secagem por atomização**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 166 p., 2001.

DONADIO, L. C. **Jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba* (Vell.) Berg)**. Jaboticabal: Funep, (Série Frutas Nativas, 3), 55 p., 2000.

FANG, Z; BHANDARI, B. Encapsulation of polyphenols – a review. **Trends in Food Science & Techonology**, v. 21, n.10, p. 510-523, 2010.

FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos**. 2. ed. Zaragoza: Acribia, 1258 p., 2000.

FERRETTI, G.; BACCHETTI, T.; BELLEGIA, A.; NERI, D. Cherry antioxidants: from farm to table. **Molecules**, v. 15, n.10, p. 6993-7005, 2010.

FRANCIS, F. J. Food colorants: anthocyanins. **Critical Review of Food Science and Nutrition**, v. 28, p. 273-314, 1989.

FREI, B.; ENGLAND, L.; AMES, B.N. Ascorbate is an outstanding antioxidant in human blood plasma. **Proceedings of the National Academy of Sciences**. v. 86, p. 6377-6381, 1989.

GABAS, A.L.; TELIS, V.R.N.; SOBRAL, P.J.A.; TELIS-ROMERO, J. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. **Journal of Food Engineering**, v.82, n.2, p.246-252, 2007.

GHARSALLAOUI, A.; ROUDAUT, G.; CHAMBIN, O.; VOILLEY, A.; SAUREL, R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: an overview. **Food Research International**, 40, 1107-1121, 2007.

GHISELLI, A.; SERAFIM, M.; NATELLA, F.; SCACCINI, C. Total antioxidant capacity as a tool to assess redox status: critical view and experimental data. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 29, n.11, p. 1106-1114, 2000.

GIBBS, B.F., KERMASHA, S., ALLI, I., MULLIGAN, C.N. Encapsulation in the food industry: a review. **Int. J. Food Sci. Nutr.** 50, 213–224, 1999.

GONÇALVES, A.E.S.S. **Avaliação da capacidade antioxidante de frutas e polpas de frutas nativas e determinação dos teores de flavonóides e vitamina C**. 2008. 88p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GOUIN, S. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. **Trends in Food Science & Technology**, 15, 330-347, 2004.

HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R.L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, p.1841-1856, 2005.

JACKSON, L.S.; LEE, K. Microencapsulation and Food Industry, **Lebensmittel-Wissenschaftat Technologie**, v. 24, n.4, p. 289-297, 1991.

LIMA, A.J.B.; CORREA, A.D.; ALVES, A.P.C.; ABREU, C.M.P.; BARROS, A.M.D. Caracterização química do fruto jabuticaba (*Myrciaria cauliflora* Berg) e de suas frações. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, v.58, n.4, p.416-421, 2008.

KENNEDY, J.F.; KNILL, C.J.; TAYLOR, D.W. Maltodextrins. In: KEARSLEY, M.W.; DZIEDZIC, S.Z. (Eds.). **Handbook of Starch Hydrolysis Products and their Derivatives**. London, Blackie Academic & Professional, p.65-82, 1995.

KONG, J.-M., CHIA, L.-S., GOH, N.-K., CHIA, T.-F., BROUILLARD, R. Analysis and biological activities of anthocyanins. **Phytochemistry**, 64, 923–933. 2003.

MALACRIDA, C. R.; MOTTA, S.; Antocianinas em suco de uva: composição e estabilidade. **Boletim. CEPPA**, v. 24, n. 1, p. 60, 2006.

MATOS, J.L.R. Frutíferas nativas do Brasil. São Paulo: Nobel, 92p, 1983.

MASTERS, K. Current market-driven spray drying development activities. **Drying Technology**, 22 (6): 1351-1370, 2004.

MOREIRA, G.E.G, DE AZEREDO, H.M.C.; DE MEDEIROS, M.D.F.D.; DE BRITO, E.S.; DE SOUZA, A.C.R. Ascorbic acid and anthocyanin retention during spray drying of acerola pomace extract. **Journal of Food Processing and Preservation**, 34 (5): 915-925, 2010.

OLIVEIRA, A.L., BRUNINI, M.A., SALANDINI, C.A.R., BAZZO F.R. Caracterização tecnológica de jabuticabas Sabará provenientes de diferentes regiões de cultivo. **Rev. Bras. Frutic.** v. 25, p. 397-400, 2003.

OVERMEYER, S.; TAYLOR, E. Annotation: principles of treatment for hyperkinetic disorder, practice approaches for the UK. *J. Child Psychol. Psychiatry*, v. 40, 1147–1157, 1999.

PEREIRA, M. **Propagação via estacas apicais, caracterização morfológica e molecular de jabuticabeiras** (*Myrciaria* spp). Piracicaba, 2003.

PEREIRA, M.C.T.; SALOMÃO, L.C.C.; MOTA, W.F.; DA, VIEIRA, G. Atributos físicos e químicos de frutos de oito clones de jabuticabeiras. **Rev. Bras. de Frutic.** v. 22, p. 16-21, 2000.

PÉREZ-SERADILLA, J.A.; LUQUE DE CASTRO,. M.D. Microwave-assisted extraction of phenolic compounds from wine lees and spray-drying of the extract. **Food Chemistry**, 124 (4): 1652-1659, 2011.

PRIOR, R.L.; WU, X.; SCHAICH, K. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 53: 4290-4302, 2005.

RAO, A.V.; SNYDER, D.M. Raspberries and human health: a review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 58 (7): 3871-3883, 2010.

RÉ, M.I. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology**, v.16, n.6, p.1195-1236, 1998.

REYNERTSON, K. A., WALLACE, A. M., ADACHI, S., GIL, R. R., YANG, H., BASILE, M. J., D'ARMIENTO, J., WEINSTEIN, I. B., & KENNELLY, E. J. (). Bioactive depsides and anthocyanins from jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*). **Journal of Natural Products**, 69, 8, p. 1228–1230, 2006.

RIGHETTO, A.M. **Caracterização físico-química e estabilidade de suco de acerola verde microencapsulado por atomização e liofilização**. Campinas, 2003. 178p. Tese (Doutorado em Ciência da Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

ROBERT, P.; GORENA, T.; ROMERO, N.; SEPULVEDA, E.; CHAVEZ, J.; SAENZ, C. Encapsulation of polyphenols and anthocyanins from pomegranate (*Punica granatum*) by spray drying. **International Journal of Food Science and Technology**, 45 (7): 1386-1394, 2010.

ROCHA G.A., FÁVARO-TRINDADE, C.S.; GROSSO, C.R.F. Microencapsulation of lycopene by spray drying: Characterization, stability and application of microcapsules. **Food and Bioproducts Processing**, v.90, p. 37–42, 2012.

ROKKA, S.; RANTAMÄKI, P. Protecting probiotic bacteria by microencapsulation challenges for industrial applications. **European Food Research Technology**, 231: p.1-12, 2010.

ROOS, Y.H.; KAREL, M. Phase transition of amorphous sucrose and sucrose solution. **Journal of Food Science**, v.56, p. 38-49, 1991 b.

SAGAR, V.R.; SURESH KUMAR, P. Recent advances in drying and dehydration of fruits and vegetables: a review. **Journal of Food Science and Technology**. 47 (1): p.15-26, 2010.

SANSONE, F.; MENCHERINI, T.; PICERNO, P.; D'AMORE, M.; AQUINO, R.P. LAURO, M.R. Maltodextrin/pectin microparticles by spray drying a carrier for nutraceutical extracts. **Journal of Food Engineering**, 105 (3): p. 468-476, 2011.

SCALBERT, A.; WILLIAMSON, G. Dietary Intake and Bioavailability of Polyphenols. **Journal of Nutrition**, 130: p.2073-2085, 2000.

SHAHIDI, F.; HAN, X.Q. Encapsulation of food ingredients. **Crit. Ver. Food Sci. Nutr.** v.33, n.6, p.501-547, 1993.

TERCI, D.B.L. **Aplicações Analíticas e Didáticas de Antocianinas Extraídas de Frutas**. 213 p. Tese Doutorado em Química Analítica. Instituto de Química da Unicamp, Campinas, 2004.

TONON, R.V.; BRABET, C.; HUBINGER, M.D. Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice produced with different carrier agents. **Food Research International**, v.43 (3): p. 907-914, 2010.

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.

USDA Database for the flavonoid content of selected foods. 2003. Disponível em <http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/data/flav/flav.html> (Acesso em 2 de agosto de 2011).

VALDUGA, E.; LIMA, L.; DO PRADO, R.; PADILHA, F.F.; TREICHEL, H. Extração, secagem e atomização e microencapsulamento de antocianinas do bagaço da uva Isabel (*Vitis labrusca*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.32, p. 1568-1574, 2008.

VERA DE ROSSO, V.; MERCADANTE, A. Z. Evaluation of colour and stability of anthocyanins from tropical fruits in an isotonic soft drink system. **Innovative Food Sci. Emerg. Technol**, v. 8, p. 347–352, 2007.

VOITH, M. Coloring food, naturally. **Chem. Eng. News** 86 (50), 18–19, 2008.

WAGNER LA, WARTHESEN JJ. Stability of spray-dried encapsulated carrot carotenes. **J. Food Sci.** v. 60, p.1048-1053, 1995.

XIA, E.Q.; DENG, G.F.; GUO, Y.J.; LI, H.B. Biological activities of polyphenols from grapes. **International Journal of Molecular Sciences**, v.11 (2): p. 622-646, 2010.

WILBANK, M. V.; CHALFUN, N. N. J.; ANDERSEN, O. O. The jaboticaba in Brazil. **Proceedings of the Americans Society for Horticultural Science**, v. 27, p. 57-69, 1983.

Capítulo 2

Obtenção e caracterização do extrato aquoso do resíduo oriundo do despulpamento da jabuticaba

2.1 Introdução

A jabuticabeira é uma árvore frutífera pertencente à família Myrtaceae, de ocorrência espontânea em grande parte do Brasil. Seus frutos são tipo baga globosa, com casca avermelhada quase preta, polpa esbranquiçada mucilagínosa, agri-doce, muito saborosa, apresenta comumente uma única semente, mas podendo apresentar até quatro sementes (LIMA, 2008).

As cascas da jabuticaba são fontes de antocianinas, que são flavonóides responsáveis por sua coloração escura. As moléculas das antocianinas são constituídas por duas ou três porções: uma aglicona (antocianidina), um grupo de açúcares e frequentemente, um grupo de ácidos orgânicos (MALACRIDA & MOTTA, 2006). Estes pigmentos são potentes antioxidantes e anti-inflamatórios, com atividades antimutagênicas e quimio-preventiva de câncer (KONG, CHIA, GOH, CHIA, & BROUILLARD, 2003; REYNERTSON et al., 2006).

O crescente interesse mundial pela utilização de pigmentos naturais na alimentação em substituição aos artificiais leva a busca de fontes alternativas para sua produção, bem como de métodos inovadores para extração e conservação destes. O resíduo da extração da polpa de jabuticaba pode ser uma boa fonte para produção de pigmento natural.

Todavia, segundo Francis (1989), vários fatores influenciam a estabilidade das antocianinas, como a estrutura química, o pH, a temperatura, a luz, a

presença de oxigênio, a degradação enzimática e as interações entre os componentes dos alimentos, tais como ácido ascórbico, íons metálicos, açúcares e co-pigmentos.

Muitos pesquisadores têm estudado métodos de extração e estabilização de antocianinas oriundas de diferentes vegetais, especialmente de frutas.

Assim, o objetivo desta parte do trabalho foi obter o resíduo do despulpamento da jabuticaba (casca e sementes), extrair o pigmento em meio aquoso e caracterizá-lo.

2.2 Material e Métodos

2.2.1 Material

Jabuticaba “in natura”, variedade Sabará, adquirida no comércio local de Pirassununga-SP.

2.2.2 Métodos

2.2.2.1 Obtenção do resíduo do despulpamento

Para obtenção do resíduo foram processados 161 kg de jabuticaba “in natura”, variedade Sabará, durante quatro dias de processamento, de acordo com a Figura 2.1. As frutas foram lavadas em água corrente, e por densidade fez-se a seleção das mesmas, já que as de má qualidade flutuavam quando imersas em água.

Em seguida, realizou-se o branqueamento da jabuticaba, por imersão em água em ebulição por 5 minutos, para inativar enzimas e reduzir o número de microorganismos na superfície das frutas. Utilizou-se uma despulpadeira mecânica (Recifer, modelo MR DSI 400) para separar a polpa da casca e da

semente, assim obtendo-se o resíduo, e a polpa foi descartada. Então, se embalou a vácuo o resíduo obtido com o auxílio da embaladora semi-automática (Selovac, modelo 200S) utilizando-se filme de polietileno de baixa densidade. Após embalado, o resíduo foi imediatamente congelado a -18°C em um freezer (Brastemp, 280).

Figura 2.1. Fluxograma para obtenção do resíduo do despulpamento.

O rendimento em resíduo foi calculado de acordo com a equação 2.1:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Resíduo (kg)}}{\text{Jabuticaba (kg)}} \times 100 \quad (2.1)$$

2.2.2.2 Grau Brix da polpa da jabuticaba

A concentração de sólidos solúveis ou grau Brix da polpa da jabuticaba foi medida por refratômetro, durante os quatro dias de processamento. Foram feitas 17 medidas em cada dia.

2.2.2.3 Extração e concentração

A extração e concentração para obtenção do extrato aquoso proveniente do resíduo da jabuticaba foram realizadas de acordo com a Figura 2.2. Optou-se pela extração em água depois da realização de inúmeros ensaios preliminares, cujos resultados demonstraram que a eficiência de extração era praticamente a mesma quando se utilizava água e soluções alcoólicas, como solventes.

Figura 2.2. Fluxograma para a obtenção do extrato concentrado do resíduo do despulpamento.

Após descongelar o resíduo por imersão em água a temperatura ambiente, foi feita a extração do pigmento da jabuticaba com adição de água na proporção de 1:3 (resíduo:água), na ausência de luz sob agitação mecânica controlada a 6500 rpm (agitador Marconi) durante 6 horas. Em seguida, filtrou-se o fluido obtido com o auxílio de uma peneira de 18 cm de diâmetro com orifícios de 0,2 cm². O extrato bruto foi concentrado a 1/3 de seu volume inicial utilizando um evaporador rotativo (Tecnal, TE-211) a 60°C, acoplado a uma bomba de vácuo (Tecnal, TE-058) operando a 600 mmHg. O extrato concentrado foi armazenado em frascos plásticos de 250 ml com tampa e congelados a -18°C.

2.2.2.4 Caracterização do extrato líquido

O extrato líquido obtido do resíduo do despulpamento da jabuticaba foi caracterizado com relação aos teores de sólidos totais, cinzas, proteínas, lipídeos, fibras, açúcares e acidez, de acordo com a metodologia da A.O.A.C. (2006). As características físicas analisadas foram o pH e o teor de sólidos solúveis.

2.2.2.5 Teor de antocianinas totais

As antocianinas totais da casca da fruta “in natura”, da casca da fruta branqueada e do extrato aquoso foram quantificadas de acordo com o método proposto por Francis (1982). As antocianinas foram extraídas com uma solução de etanol e HCl 1,5N (na proporção de 85:15, respectivamente) e a absorbância foi medida em um espectrofotômetro (Biochrom, Modelo Libra S-22) em comprimento de onda de 535 nm. O teor de antocianinas totais foi

expresso em função da cianidina-3-glicosídeo usando-se o coeficiente de absorção (E) de 982, correspondente à cianidina-3-glicosídeo em etanol/1,5 HCl (ZANATTA, *et al.*, 2005). Para a determinação da retenção de antocianinas, os resultados foram expressos em mg/g de massa seca, de acordo com a Equação 2.2:

$$\text{Antocianinas (mg / g)} = \frac{\text{Abs} \times V \times 10^3}{E \times L \times m} \quad (2.2)$$

Onde: Abs = absorvância a 535 nm; V = volume de extração (l)

L = largura da cubeta (cm); m = massa da amostra (g)

2.3 Resultados e Discussões

2.3.1. Rendimento do processamento

De acordo com a Tabela 2.1, o rendimento médio do processamento, em resíduo (cascas e sementes) foi de $30,25 \pm 2,77\%$. Assim, foram obtidos cerca de 48,7 kg de resíduo de toda a jabuticaba processada.

Tabela 2.1 – Rendimento dos processamentos

Processamento	Jabuticaba (kg)	Resíduo (kg)	Rendimento (%)
1	35,00	11,76	33,60
2	35,00	10,26	29,38
3	40,00	12,40	31,00
4	51,00	13,76	27,00
Total	161,00	48,18	-

2.3.2. Brix da polpa da jabuticaba

O valor obtido para a concentração de sólidos solúveis (grau Brix) na polpa de jabuticaba foi $15,49 \pm 2,28$, o que indica que as frutas estavam bem

maduras. O valor obtido foi similar ao reportado por Lima *et al.* (2008) ao estudar a caracterização química das duas variedades da fruta, Sabará e Paulista.

2.2.3. Caracterização do extrato aquoso

Para obtenção do extrato aquoso foi utilizada a proporção de 1:3 (resíduo: água), por isso, obteve-se aproximadamente 150 L de extrato aquoso. Este extrato foi concentrado a 1/3 de seu volume inicial. Portanto, obteve-se cerca de 50 L de extrato aquoso concentrado. A Tabela 2.2 mostra a acidez e a composição centesimal do extrato líquido concentrado oriundo do resíduo da jabuticaba.

Tabela 2.2 – Acidez e composição centesimal (em g/ 100 g) do extrato aquoso concentrado.

Parâmetro	Valor médio $\pm$ Desvio padrão
Acidez	0,71 $\pm$ 0,01
Sólidos Solúveis Totais	10 $\pm$ 1,47
Carboidratos	6,69 $\pm$ 0,40
Fibras	1,70 $\pm$ 0,32
Gordura	1,06 $\pm$ 0,01
Cinzas	0,51 $\pm$ 0,01
Proteínas	0,015 $\pm$ 0,02

O extrato aquoso apresentou pH 3,54 $\pm$ 0,10, valor semelhante ao observado por Lima *et al.* (2008), pH 3,39 para a casca e 3,55 para o fruto inteiro, ao realizarem a caracterização química da jabuticaba Sabará.

O extrato aquoso apresentou cerca de 10% de sólidos solúveis totais, possuindo quantidade significativa de carboidratos totais advindos da casca da

fruta e de resíduos da polpa. A presença de carboidratos de baixo peso molecular, bem como a de ácidos orgânicos, normalmente dificulta a secagem por *spray-drying*, pois estes compostos são responsáveis por temperaturas de transição vítreas baixas, o que pode provocar a adesão das partículas às paredes do *spray-dryer*, bem como dificuldade de manipulação do pó, devido à alta higroscopicidade. Assim, a presença desses compostos indica a necessidade de utilização de carreadores para se promover a atomização do extrato e facilitar a estocagem e manipulação do pó.

O teor de fibras do extrato foi relativamente pequeno, em se tratando de um resíduo de casca e semente, porque o extrato foi filtrado. O extrato apresentou ainda pequena quantidade de proteína, gordura e cinzas, como esperado.

Lima *et al.* (2008), ao caracterizar a casca da jabuticaba (umidade de 75,84%), obteve em g/100g de matéria seca; 1,16 de proteína bruta; 4,40 de cinzas; 6,80 de fibra solúvel; 26,43 de fibra insolúvel e acidez total titulável de 1,67 g ácido cítrico/100g de polpa fresca).

A acidez do extrato aquoso (0,71 g ácido cítrico/100g amostra) foi menor do que a da casca da fruta “in natura” determinada por Lima *et al.* (2008).

2.2.4. Teor de antocianinas totais

O teor médio de antocianinas da casca da jabuticaba “in natura” foi de 254 ± 1 mg de antocianinas/ g casca em base seca, e da casca que sofreu o processo de branqueamento foi de 527 ± 2 mg de antocianinas/ g casca em base seca, ou seja, o processo de branqueamento praticamente dobrou o teor de antocianina determinado. Esse aumento no teor de antocianina pode ser atribuído

ao fato do branqueamento amolecer o tecido, facilitando a extração do pigmento para sua determinação.

Como foi determinado que a fruta que sofreu o processo de branqueamento apresentou maior quantidade de antocianinas, seguiram-se as análises posteriores com a casca branqueada. De maneira similar, Sampaio (2008), ao estudar os extratos aquosos de jabuticaba congelada inteira branqueada, verificou que estes apresentaram maior quantidade de antocianinas extraídas, com valores de absorbância duas vezes maior que nos extratos de fruta não branqueada, e que o branqueamento também aumentou a estabilidade dos extratos. Isso se explica pelo fato de que o branqueamento pode promover um desarranjo dos tecidos das frutas, durante o tratamento térmico, que leva a um aumento da permeabilidade das células, conduzindo a um aumento da quantidade de antocianinas extraídas (FANG *et al.*, 2006).

Em relação à quantidade de antocianinas totais do extrato aquoso concentrado obtido no presente trabalho, esse valor foi de $79,3 \pm 0,015$ mg de antocianinas/g de extrato aquoso, valor inferior ao da casca da fruta, o que é esperado pois se trata de um extrato aquoso advindo do resíduo (casca+semente) diluído. Este resultado foi superior ao relatado por Silva *et al.* (2010), que obtiveram 48,06 mg de antocianinas/100 g de extrato aquoso da casca jabuticaba. Tal diferença pode ser atribuída ao estágio de maturação da fruta, forma de extração e nível de concentração do pigmento.

O resultado obtido também foi muito superior ao determinado por Vedana *et al.* (2008), que obtiveram valores de antocianinas de 4,90 mg de antocianinas/100g de extrato hidroalcoólico de uvas, o que é um indicativo de que o resíduo das jabuticabas é uma excelente fonte de antocianinas.

2.4. Conclusões

A jabuticaba apresenta cerca de 30% de resíduo do despulpamento, proveniente das cascas e das sementes, que tem pouco ou quase nenhum aproveitamento comercial, mas que devem ser aproveitados visando-se agregar valor comercial ao produto.

O branqueamento realizado antes do despulpamento da fruta aumenta o teor de antocianinas, pois facilita sua extração, podendo-se destacar a grande importância deste procedimento para obtenção de um pigmento com maior poder antioxidante.

O teor de antocianinas totais determinado no resíduo do despulpamento da jabuticaba é relativamente alto, indicando o seu grande potencial para utilização como pigmento natural e/ou nutracêutico para a indústria de alimentos, de cosméticos e a farmacêutica.

2.5. Referências

A.O.A.C. **Official Methods of Analysis**. 18th ed. Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, Maryland, 2006.

FANG, Z.; ZHANG, M.; SUN, Y.; SUN, J.; .How to improve bayberry (*Myrica rubra* Sieb. Et Zucc.) juice color quality: effect of juice processing on bayberry anthocyanins and polyphenolics.; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*; **2006**, 54(1), p. 99.

FRANCIS, F.J. Analysis of anthocyanins. In MARKAKIS, P. (Ed.). **Anthocyanins as Food Colors**, New York, Academic Press, 1982, p.182-205.

KONG, J.-M., CHIA, L.-S., GOH, N.-K., CHIA, T.-F., BROUILLARD, R. Analysis and biological activities of anthocyanins. **Phytochemistry**, 64, 923–933. 2003.

LIMA, A.J.B.; CORREA, A.D.; ALVES, A.P.C.; ABREU, C.M.P.; BARROS, A.M.D. Caracterização química do fruto jaboticaba (*Myrciaria cauliflora* Berg) e de suas frações. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, vol.58, no.4, p.416-421, 2008.

REYNERTSON, K. A., WALLACE, A. M., ADACHI, S., GIL, R. R., YANG, H., BASILE, M. J., D'ARMIENTO, J., WEINSTEIN, I. B., & KENNELLY, E. J. Bioactive depsides and anthocyanins from jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*). **Journal of Natural Products**, v. 69, n. 8, p. 1228–1230, 2006.

SAMPAIO, P.G. **Otimização da extração, esterilização e identificação de antocianinas obtidas a partir de frutas**. Campinas, 2008. 141p. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas.

SILVA, A. G. Quantificação das antocianinas do mangostão (*Garcinia mangostana*) em safras distintas. In: ENAAL-CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ANALISTAS DE ALIMENTOS, 15, 2007, Fortaleza. ENAAL, 2007.

SILVA, G.J.F; CONSTANT, P.B.L; FIGUEIREDO, R.W; MOURA, S.M. Formulação e estabilidade de corantes de antocianinas extraídas das cascas de jaboticaba (*Myrciaria ssp.*). **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 21, n. 3, p.429-436, 2010.

VEDANA, M. I. S. et al. Efeito do processamento na atividade antioxidante de uva. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 19, n. 2, p. 159-165, 2008.

ZANATTA, C.F.; CUEVAS, E.; BOBBIO, F.O.; WINTERHALTER, P.; MERCADANTE, A.Z. Determination of anthocyanins from camu-camu (*Myrciaria dúbia*) by HPCL-PDA, HPLC-MS and NMR. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, n.24, p.9531-9535, 2005.

Capítulo 3

Atomização do extrato aquoso obtido do resíduo do despulpamento da jabuticaba utilizando maltodextrina como agente carreador

Resumo

Pó de extrato do resíduo do despulpamento da jabuticaba é mais fácil de manusear e tem mais potencial para aplicações do que o extrato concentrado. Neste trabalho, foi realizado um delineamento composto central rotacional, com 17 tratamentos, onde as variáveis foram temperatura do ar de secagem (138 a 202°C), vazão de alimentação (20 a 67gmin⁻¹) e concentração do carreador, maltodextrina DE 10 (10 a 30%). As variáveis dependentes foram umidade, higroscopicidade e retenção de antocianina. Para as amostras selecionadas avaliou-se a cor instrumental dos pós, a concentração de antocianina, tamanho de partícula, solubilidade, fenólicos totais, propriedade antioxidante pelos métodos ORAC e DPPH e estabilidade da antocianina durante 120 dias de estocagem. O planejamento experimental adotado não foi eficiente para selecionar os tratamentos para os ensaios subsequentes, pois nenhuma das variáveis mostrou influência sobre os parâmetros analisados, dentro da faixa proposta neste estudo. Assim, foram selecionados 3 tratamentos com maior retenção de antocianina (02, 03 e 05) e um que conjugou bons resultados nos três parâmetros analisados (13). As partículas que constituíam os pós apresentaram tamanho médio de 42 µm e distribuição bimodal. As amostras selecionadas foram muito solúveis, apresentaram alto teor de antocianinas e de fenólicos totais e boa capacidade antioxidante. A amostra com maior teor de

agente carreador (26%) foi a mais estável durante o armazenamento. Considerando os objetivos propostos e os resultados obtidos, pode-se inferir que o resíduo do despulpamento da jabuticaba pode ser utilizado para a produção de um pigmento natural, com propriedades funcionais e relativamente estável durante o armazenamento.

3.1 Introdução

A jabuticaba é uma fruta originária e produzida em todo o Brasil, cujas cascas são ricas em antocianinas e elagitaninos. Para industrialização da jabuticaba, como na produção de geleia e polpa congelada, são descartadas suas cascas e sementes o que gera grande quantidade de resíduos, com pouco ou nenhum valor comercial. Estes resíduos poderiam ser utilizados para obtenção de extratos ricos em compostos bioativos, o que atenderia aos anseios da indústria por fontes inovadoras de pigmentos naturais e dos consumidores por alimentos funcionais, além da redução do volume deste resíduo agroindustrial.

Pigmentos a base de antocianinas são extremamente desejáveis, pois embora essas moléculas tenham sido reconhecidas por atuarem como antioxidantes, podem exercer ainda uma ampla gama de benefícios à saúde através de mecanismos diferentes. Por exemplo, antocianinas podem interromper ou reverter o processo de carcinogênese atuando nas moléculas de sinalização intracelulares que estão envolvidas no início e/ou propagação de câncer (BAKOWSKA-BARCZAKA & KOLODZIEJCZYK, 2011).

A despeito de sua funcionalidade, as antocianinas são bastante instáveis e suscetíveis a uma série de fatores. A tecnologia de secagem por *spray-drying*

ou atomização já se mostrou efetiva para conferir proteção a pigmentos (COMUNIAN et al. 2011, ROCHA et al. 2012), sucos (QUEK, CHOK & SWEDLUND, 2007; PAPADAKIS, GARDELI e TZIA, 2006; TONON et al., 2008 e 2010; BAKOWSKA-BARCZAKA & KOLODZIEJCZYK, 2011) e extratos vegetais (CAI & CORKE, 2000). Adicionalmente a atomização converte líquidos em pós, o que facilita estocagem, manipulação e aplicação do material.

No processo de secagem por atomização ou *spray-drying* um fluído constituído por uma emulsão, dispersão ou solução é nebulizado em uma câmara na forma de gotículas. Na câmara as gotículas entram em contato com uma corrente de ar aquecido a alta temperatura o que promove a evaporação instantânea da água, originando partículas.

No caso do extrato aquoso obtido do despulpamento da jabuticaba, a secagem em *spray-dryer* representa uma alternativa interessante para sua conservação, bem como pode facilitar sua embalagem, estocagem, comercialização, manuseio e aplicação, além da possibilidade de conferir proteção aos seus compostos bioativos. Ainda, pós apresentam valores baixos de atividade de água, o que impede a multiplicação de microrganismos e as reações bioquímicas, que poderiam implicar na deterioração do extrato.

Apesar das vantagens citadas em relação ao processo de secagem por atomização, os pós resultantes da secagem de sucos de fruta, devido à sua alta concentração de carboidratos de baixo peso molecular, costumam apresentar alguns problemas de manipulação, tais como pegajosidade (*stickiness*) e alta higroscopicidade, provocando a adesão do pó às paredes do secador, dificultando a manipulação e armazenamento e resultando em compactação e utilização substancialmente mais difíceis (TONON et al., 2009).

Esses problemas podem ser contornados por meio da adição de agentes carreadores ao extrato antes da atomização, já que estes compostos têm alto peso molecular o que facilita a secagem, evitando que ocorra adesão do produto nas paredes do secador e ainda reduzem a higroscopicidade dos pós obtidos (COMUNIAN et al., 2011).

As maltodextrinas são produtos da hidrólise do amido, formadas por unidades de D-glicose e descritas por sua dextrose equivalente (DE), que determina a sua capacidade redutora e é inversamente proporcional ao seu peso molecular médio (BE MILLER & WHISTLER, 1996). As maltodextrinas apresentam como vantagem seu baixo custo, e de acordo com Reineccius (2001), são usadas principalmente em materiais que são difíceis de secar, tais como sucos de frutas, aromatizantes, enzimas e adoçantes.

Logo, o objetivo deste trabalho foi obter um pigmento com propriedades funcionais a partir do resíduo do despulpamento da jabuticaba. Para tanto se buscou otimizar o processo de atomização do extrato aquoso do resíduo do despulpamento da jabuticaba e caracterizar os pós obtidos.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Material

Como matéria prima, foi utilizado o extrato aquoso advindo do resíduo (cascas e sementes) da jabuticaba, variedade Sabará, obtida no comércio de Pirassununga-SP.

O agente carreador utilizado para a atomização foi a maltodextrina *MOR-REX® 1910* ($9 \leq DE \leq 12$, aqui considerada como DE10), da Corn Products

(Mogi-Guaçu, Brasil). Este material foi escolhido por apresentar um baixo custo e por ser comumente usado na secagem de sucos de fruta e pigmentos naturais por *spray drying*.

3.2.2 Métodos

3.2.2.1. *Preparação do extrato aquoso*

As jabuticabas foram lavadas em água corrente, branqueadas por imersão em água à temperatura de ebulição por 5 minutos, despulpadas em despulpadeira piloto (marca Recifer, Garibaldi, Brasil). O resíduo constituído de cascas e sementes foi adicionado de água na proporção (1:3 m/v), triturado em liquidificador (modelo RI 2008, Walita, Varginha, Brasil), filtrado em peneira (3 µm), e macerado durante 8 horas, sob agitação mecânica. O extrato foi concentrado em rota-evaporador (Tecnal, Piracicaba, Brasil), a temperatura de 60°C, até alcançar a concentração de sólidos totais de 9 g/100g água.

3.2.2.2 *Atomização do extrato aquoso concentrado*

O extrato aquoso concentrado foi misturado com a maltodextrina com a ajuda de um agitador mecânico (modelo Fisatom 713, São Paulo, Brasil). Sendo que a base de cálculo utilizada para concentração de agente carreador (%) foi calculada a partir de 200g de solução de extrato aquoso.

As misturas foram secas por atomização em um *spray-dryer* piloto, modelo MSD 5.0 da marca Labmaq do Brasil Ltda (Ribeirão Preto, Brasil), que operou com bico injetor de 1,5 mm de diâmetro e fluxo de ar de 40 L/min.

Os ensaios foram realizados de acordo com um delineamento composto central rotacional 2³ completo incluindo pontos axiais e 3 pontos centrais. As

variáveis independentes foram: temperatura de entrada do ar de secagem, vazão mássica da alimentação e concentração de agente carreador. As respostas avaliadas no planejamento foram: umidade, higroscopicidade e retenção de antocianinas. As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam os valores das variáveis independentes codificadas e os ensaios realizados para o planejamento experimental, respectivamente.

Tabela 3.1 – Variáveis independentes codificadas

Variáveis Independentes	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Temperatura do ar de secagem (°C)	138	150	170	190	202
Vazão mássica (mL/min)	20	30	44	57	67
% Agente carreador	10	14	20	26	30

Tabela 3.2 – Matriz de planejamento $2^3 + \alpha$, incluindo repetições do ponto central utilizada nos ensaios de de atomização.

Ensaio	Temperatura do ar de entrada (°C)	Vazão mássica (mL/min)	Concentração de carreador(%)
01	-1	-1	-1
02	+1	-1	-1
03	-1	+1	-1
04	+1	+1	-1
05	-1	-1	+1
06	-1	-1	+1
07	-1	+1	+1
08	+1	+1	+1
09	-1,68	0	0
10	+1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	+1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	+1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

.

3.2.2.3 Caracterização dos pós obtidos

3.2.2.3.1 Teor de umidade

O teor de umidade dos pós obtidos foi determinado em um analisador de umidade (MB35- Ohaus, Switzerland) utilizando radiação infravermelha de uma fonte de halogênio.

3.2.2.3.2 Teor de antocianinas

As antocianinas totais foram quantificadas de acordo com o método proposto por Francis (1982). As antocianinas foram extraídas com uma solução de etanol e HCl 1,5N (na proporção de 85:15, respectivamente) e a absorbância foi medida em um espectrofotômetro (Biochrom, Modelo Libra S-22) em comprimento de onda de 535 nm. O teor de antocianinas totais foi expresso em função da cianidina-3-glicosídeo usando-se um coeficiente de absorção (E) de 982, correspondente à cianidina-3-glicosídeo em etanol/1,5 HCl (ZANATTA, *et al.*, 2005). Para a determinação da retenção de antocianinas, os resultados foram expressos em mg/g de massa seca, tanto na mistura antes de ser seca, como no produto final obtido, de acordo com a Equação 3.1:

$$\text{Antocianinas (mg/g)} = \frac{\text{Abs} \times V \times 10^3}{E \times L \times m} \quad (3.1)$$

Onde: Abs = absorbância a 535 nm; V = volume de extração (l)

L = largura da cubeta (cm); m = massa da amostra (g)

A retenção de antocianinas foi calculada de acordo com a equação 3.2:

$$\text{Retenção de antocianinas (\%)} = \frac{A_{\text{final}}}{A_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (3.2)$$

A_{final} = teor de antocianinas presentes nos pós (mg/g)

A inicial = teor de antocianinas presentes no extrato concentrado adicionado de agente carreador (mg/g)

3.2.2.3.3 Higroscopicidade

Para a determinação da higroscopicidade, 2g de cada pó obtido e 2g dos agentes carreadores foram dispostas em placas de Petri e posteriormente acondicionadas por uma semana em dessecador contendo solução saturada de Na_2SO_4 (UR de 81%). A higroscopicidade foi medida através da massa de água absorvida pela amostra e expressa através de g de água absorvida/100 g da matéria seca (CAI & CORKE, 2000).

3.2.2.3.4 Cor instrumental

A cor das amostras foi medida por meio de um colorímetro Mini Scan XE (HunterLab, Reston, VA, USA), e os resultados foram expressos de acordo com o sistema de cor CIELAB. A calibração foi feita por meio de duas placas de calibração, uma branca e uma preta.

3.2.2.3.5 Distribuição do tamanho das partículas

A distribuição do tamanho das partículas foi determinada em um aparelho com difração a laser (Shimadzu, SALD / 201V, Tóquio, Japão) com faixa de medição entre 0,5 a 500 micrômetros, utilizando isopropanol como líquido sedimentador, uma vez que a solubilização das partículas não ocorre neste líquido.

O diâmetro médio foi determinado com base no diâmetro médio de uma esfera de mesmo volume (diâmetro de Brouckere, $D [4,3]$, geralmente utilizado

para caracterizar partículas de pó. Para essa análise, uma pequena quantidade do produto foi dispersa em isopropanol e submetida a 5 leituras.

3.2.2.3.6 Morfologia - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das partículas foi estudada por meio de um microscópio Tabletop Microscope Hitachi (Tóquio, Japão) modelo TM 3000, com o programa TM 3000. Para a MEV, as partículas foram acomodadas em uma fita de carbono dupla face (Ted Pella, Inc., Redding- Estados Unidos), e estas por sua vez estavam fixadas em *stubs* de alumínio. As imagens foram captadas com aceleração de voltagem de 5 kV, com corrente de 1750 mA.

3.2.2.2.7 Solubilidade

A solubilidade foi determinada de acordo com o método de Eastman e Moore (1984), citado por Cano-Chauca *et al.* (2005). O método consistiu na adição de 1 g de amostra a um recipiente contendo 100 mL de água destilada, operando com agitação magnética a alta velocidade – nível 4 do agitador magnético – por 5 minutos, seguida por uma centrifugação a 3000xg, também 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 pela diferença de massa.

3.2.2.2.8 Atividade antioxidante

A atividade antioxidante dos pós foi determinada por três métodos diferentes: ORAC, DDPH, e pela quantificação compostos fenólicos totais pelo

método Folin-Ciocalteu. Foram utilizadas as três metodologias, devido ao fato de que métodos para determinação da capacidade antioxidante são numerosos e podem estar sujeitos à interferências, além de se basearem em fundamentos diversos. Dessa forma, atualmente preconiza-se a utilização de duas ou mais técnicas, já que nenhum ensaio usado isoladamente para determinar a capacidade antioxidante irá refletir exatamente a “capacidade antioxidante total” de uma amostra (HUANG *et al.*, 2005; PRIOR *et al.*, 2005).

Para realização dessas análises, 0,5 g de cada amostra do pó foi dissolvida em 40 mL de solução de metanol 70% e ácido acético 0,5% e submetidas à agitação durante duas horas.

3.2.2.8.1 Método ORAC

A análise pelo método ORAC foi realizada de acordo com o método proposto por Ou, Hampsch-Woodil e Prior (2001), modificado para um leitor de fluorescência em microplacas. Foram utilizadas microplacas escuras contendo 96 orifícios e o leitor foi utilizado com filtros de fluorescência de 485 nm e comprimento de onda de 520 nm.

Uma solução de AAPH (dicloreto de 2,2'- azobis-(2-amidinopropano)) 178 mM foi utilizada como gerador de radicais peroxil e uma solução de fluoresceína $7,785 \times 10^{-5}$ mM foi usada como substrato oxidável, ambas preparadas em tampão fosfato 75 mM (pH=7,4).

A extração foi realizada adicionando-se 20 mL de água a 0,1g de amostra, com agitação promovida por um agitador de tubos. Este primeiro extrato foi centrifugado a 10000 rpm a 4°C e uma alíquota do sobrenadante foi diluída em tampão fosfato (pH 7,4), em uma proporção de 1:50

(extrato:tampão). Cada orifício das microplacas foi preenchido com 20 µl deste “extrato diluído” e 180 µl de fluoresceína. A fluorescência foi monitorada a cada minuto, até o final de 1 hora, quando ficou praticamente constante. A partir dos valores obtidos, foi calculada a área sob a curva de fluorescência x tempo. A mesma análise foi feita para soluções de Trolox (2-carboxi-2,5,7,8-tetrametil-6-cromanol) em várias diluições, permitindo a construção de uma curva padrão. Assim, os resultados foram expressos em µmol de Trolox Equivalente (TE) por g de matéria seca do pigmento em pó.

3.2.2.8.2 Método DPPH

A determinação da atividade antioxidante pelo método DPPH foi feita de acordo com a metodologia de Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995).

A extração foi realizada adicionando-se 20 mL de água a 0,01 g de amostra. Alíquotas de 0,1 mL destes extratos foram colocadas em diferentes tubos de ensaios e adicionadas de 3,9 mL da solução de DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila) em metanol ($6 \times 10^{-5} \text{M}$). Após agitação, os tubos foram deixados em repouso ao abrigo da luz e, após 60 minutos, a absorbância foi medida a 515 nm.

A mesma análise foi feita para soluções de Trolox em várias diluições, permitindo a construção de uma curva padrão. Os resultados foram expressos em µmol de Trolox Equivalente (TE) por g de matéria seca do pigmento em pó.

3.2.2.8.3 Método Folin-Ciocalteu (Fenólicos Totais)

Este ensaio foi realizado de acordo com Singleton *et al.* (1999), utilizando-se 0,25 mL dos extratos obtidos adicionados a 2 mL de água

destilada e 0,25 mL do reagente de Folin-Ciocalteu. Após 3 minutos à temperatura ambiente, foram adicionados 0,25 mL de solução saturada de carbonato de sódio, e os tubos foram colocados em banho a 37°C durante 30 minutos para desenvolvimento de cor. A absorbância a 750 nm foi determinada em espectrofotômetro (Ultrospec 2000, Pharmacia Biotech) e o conteúdo de fenólicos totais calculado utilizando-se curva-padrão de catequina (Sigma Chemical Co., St. Louis, USA). Os resultados obtidos foram expressos como mg equivalente de catequina/grama de amostra.

3.2.2.9. Estudo da estabilidade

Foi utilizada a metodologia descrita por Tonon *et al.* (2009), com algumas adaptações. As amostras foram esparramadas em placas de Petri, visando expor a maior superfície possível ao ar, em seguida foram armazenadas em dissecadores contendo soluções saturadas de MgCl₂ (UR de 32,8%). Os dissecadores foram armazenados em estufa à temperatura de 20°C. As amostras foram estocadas por 120 dias nas condições especificadas e avaliadas a cada 30 dias com relação ao teor de antocianinas totais.

A constante de velocidade de reação (k) e o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) foram determinados conforme o modelo da cinética de primeira ordem, de acordo com as Equações 3.4 e 3.5:

$$-\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = kt \quad (3.4)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3.5)$$

Onde: C = concentração de antocianinas no tempo t (mg/g m.s. extrato);

C_0 = concentração inicial de antocianinas (mg/g m.s. extrato);

t = tempo de reação (dias)

Ainda foi calculada a perda total de antocianinas (%) no decorrer dos 120 dias, a partir da quantidade inicial de antocianinas (mg/g m.s extrato) (primeiro dia do experimento) em relação à final (último dia).

3.2.2.4. *Análise estatística*

Os resultados obtidos para os parâmetros solubilidade, teor de antocianinas, fenólicos totais, DPPH e ORAC foram submetidos a um teste de diferença de médias (Tukey), utilizando-se o *software* Statistica 5.0 (Statsoft, Tulsa, USA), ao nível de significância de 5%.

3.3. Resultados e Discussões

3.3.1 Resultado para o planejamento experimental

Este planejamento teve como objetivo avaliar a influência das variáveis: temperatura de entrada do ar de secagem, vazão mássica da mistura e concentração de agente carreador, sobre as respostas: umidade, higroscopicidade do pó e retenção de antocianinas. Estes resultados foram expressos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Teor de umidade, higroscopicidade, retenção de antocianinas e temperatura na saída do *spray* dos ensaios realizados com maltodextrina.

Ensaio	Higroscopicidade (g água/100 g pó)	Umidade (%)	Retenção de antocianinas (%)	T saída (°C)±3°C
1	58,74±3,11	4,53±0,35	97,92	105
2	19,11±0,33	3,45±0,11	99,90	135
3	45,62±4,36	5,89±0,44	99,63	105
4	20,03±0,97	3,30±0,21	86,80	139
5	49,68±0,79	4,30±0,02	98,01	104
6	18,42±1,73	2,67±0,27	49,78	138
7	47,58±1,13	4,73±0,02	91,54	107
8	15,47±1,92	3,43±0,24	40,06	138
9	45,31±1,18	4,05±0,18	80,00	93
10	18,15±1,26	3,31±0,13	68,90	140
11	52,55±2,66	2,80±0,01	70,36	123
12	16,53±0,10	4,62±0,31	45,93	124
13	49,43±7,91	5,75±0,33	87,37	123
14	15,55±0,92	2,99±0,11	46,37	129
15	16,92±3,91	3,33±0,16	99,04	124
16	44,46±3,94	5,85±0,23	90,76	123
17	57,63±2,97	3,68±0,17	91,50	124

Maltodextrinas são pós brancos, enquanto o extrato aquoso do resíduo da jabuticaba era vermelho bem escuro. Consequentemente, os pós produzidos eram vermelho claro ou rosados (Figura 3.1). A cor exata de cada pó dependeu da proporção extrato/maltodextrina, do grau de caramelização do pó no secador e da umidade contida. De maneira geral a coloração foi mais intensa quanto menor a concentração de carreador, em função do efeito diluente que o carreador promoveu.

Figura 3.1- Pós obtidos da secagem do extrato aquoso do resíduo do despulpamento da jabuticaba utilizando maltodextrina DE 10 como carreador.

3.3.1.1. Resultado da análise do planejamento experimental para avaliação da resposta umidade

A partir dos resultados apresentados na Tabela 3.4, foram realizados os tratamentos estatísticos para a avaliação dos efeitos principais e de interações, para a determinação dos coeficientes de regressão do modelo linear e a análise da variância para a resposta umidade.

Tabela 3.4: Efeito estimado, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística (95%), para cada fator no modelo codificado para umidade.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (2)	Significância estatística (p)
Temperatura do ar (L)	-1,14880	0,738814	-1,55493	0,260211
Temperatura do ar (Q)	-0,36693	0,813172	-0,45123	0,696027
Vazão mássica (L)	0,79972	0,738814	1,08244	0,392200
Vazão mássica (Q)	-0,34572	0,813172	-0,42515	0,712103
Concentração (L)	-0,97852	0,738814	-1,32445	0,316438
Concentração (Q)	0,12097	0,813172	0,14877	0,895384
Temperatura x Vazão mássica	-0,29500	0,965307	-0,30560	0,788782
Temperatura x Concentração	0,18500	0,965307	0,19165	0,865711
Vazão mássica x Concentração	-0,00500	0,965307	-0,00518	0,996337

Conforme apresentado na Tabela 3.4, na faixa estudada, nenhum fator apresentou significância estatística (95%). Desta forma, pode-se verificar que a umidade do material, na faixa estudada, não foi afetada pela variação da temperatura do ar, vazão e concentração de maltodextrina apresentando um valor médio de $4,04 \pm 1,05 \text{g}/100\text{g}$, que está dentro do esperado para produtos secos por *spray-dryer*.

3.3.1.2 - Resultado da análise do planejamento experimental para avaliação da resposta higroscopicidade

A partir dos resultados apresentados na Tabela 3.5, foram realizados os tratamentos estatísticos para a avaliação dos efeitos principais e de interações,

para a determinação dos coeficientes de regressão do modelo linear e a análise da variância para a resposta higroscopicidade.

Tabela 3.5: Efeito estimado, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para higroscopicidade.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (2)	Significância estatística (p)
Temperatura do ar (L)	-25,5213	11,24545	-2,26948	0,151294
Temperatura do ar (Q)	-4,8022	12,37725	-0,38799	0,735426
Vazão mássica (L)	-11,4006	11,24545	-1,01380	0,417376
Vazão mássica (Q)	-2,8117	12,37725	-0,22717	0,841400
Concentração (L)	-10,1506	11,24545	-0,90264	0,461987
Concentração (Q)	-4,2648	12,37725	-0,34457	0,763277
Temperatura x Vazão mássica	3,3025	14,69288	0,22477	0,843035
Temperatura x Concentração	0,4625	14,69288	0,03148	0,977747
Vazão mássica x Concentração	1,7875	14,69288	0,12166	0,914292

Conforme apresentado na Tabela 3.5, na faixa estudada, nenhum fator apresentou significância estatística. Desta forma, pode-se verificar que a higroscopicidade do material, na faixa estudada, não foi afetada pela variação da temperatura do ar, vazão e concentração de maltodextrina, apresentando um valor médio de $35,56 \pm 17,88$ g de água absorvida/100g de pó.

3.3.1.3. Resultado da análise do planejamento experimental para avaliação da resposta retenção de antocianina

Na Tabela 3.6 observa-se os efeitos principais e de interações para a resposta retenção de antocianina a 95% de confiança ($p \leq 0,10$).

Tabela 3.6: Efeito estimado, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para a resposta retenção de antocianina.

Fatores		Efeito Estimado	Erro Padrão	t (2)	Significância estatística (p)
Temperatura do ar (L)		-18,9250	2,479655	-7,6321	0,016738
Temperatura do ar (Q)		-5,6129	2,729222	-2,0566	0,176016
Vazão mássica (L)		-10,0559	2,479655	-4,0554	0,055767
Vazão mássica (Q)		-17,1422	2,729222	-6,2810	0,024423
Concentração (L)		-25,4544	2,479655	-10,2653	0,009357
Concentração (Q)		-10,9727	2,729222	-4,0205	0,056659
Temperatura x Vazão mássica	x	-4,5150	3,239825	-1,3936	0,298105
Temperatura x Concentração	x	-22,2150	3,239825	-6,8569	0,020614
Vazão mássica x Concentração	x	-1,2000	3,239825	-0,3704	0,746640

Nota: valores em negrito representam significância estatística.

Os parâmetros não significativos foram desprezados para determinação do modelo e para a análise da variância.

Desta forma, o modelo proposto, considerando-se apenas os fatores significativos pode ser observado na Equação 3.6:

$$\text{Retenção} = 84,42 - 9,46T - 12,738C - 6,68VM^2 - 11,11T C \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Onde: T = valor codificado da temperatura do ar; VM = valor codificado da vazão mássica da mistura e C = valor codificado da concentração de agente carreador.

A análise da variância (ANOVA) para a resposta retenção de antocianina, considerando se apenas os fatores significativos pode ser observada na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Análise de variância para a resposta retenção de antocianina.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F _{CAL}	F _{4,12}	R ²
Regressão	5003,38	4	1250,84			
Resíduo	2268,76	12	189,06			
Falta de ajuste	2226,78	10	222,70	6,61	3,26	0,6880
Erro puro	41,98	2	20,99			
Total	7272,14	16				

SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática; F_{CAL} = valor de F calculado = MQ_{Regressão}/MQ_{resíduo}; F_{4,12}; 95% = valor F tabelado usando o intervalo de confiança de 90% (Barros Neto et al., 2003).

Considerando-se a análise da variância (Tabela 3.7), observou-se que o valor do coeficiente de correlação do modelo (R²) foi igual a 0,6880 e que o valor do F calculado (F_{CAL}) foi maior que o valor de F_{tabelado}, entretanto, em função do valor baixo de R² o modelo não pode ser considerado significativo e as superfícies não foram geradas.

Como os resultados do planejamento experimental não foram preditivos e desta forma não foi possível otimizar os parâmetros para atomização do extrato, foram escolhidos quatro tratamentos para a realização dos demais ensaios. O ensaio 13, que apesar de não possuir a maior retenção de antocianinas, foi o ensaio que agrupou os melhores parâmetros ao mesmo tempo, por isso foi selecionado. Além deste, os ensaios 2, 3 e 5 foram

selecionados considerando-se apenas a retenção de antocianinas, parâmetro cujos resultados foram consideravelmente altos.

Com os quatro ensaios selecionados, estes foram produzidos novamente em duplicata e procederam-se às análises restantes: tamanho e distribuição de partícula, teor de antocianinas, solubilidade, morfologia, atividade antioxidante e estabilidade do pigmento durante estocagem.

3.3.2. Distribuição e tamanho das partículas

A Figura 3.2 corresponde às curvas geradas para a distribuição de partículas obtidas para os tratamentos 02, 03, 05 e 13.

O diâmetro médio das partículas foi expresso como $D[4,3]$ (diâmetro médio de *Brouckere*), que se baseia no diâmetro de uma esfera com volume equivalente. As partículas produzidas apresentaram diâmetros variando de 0,05 a 120 μm , e diâmetro médio de 40,78 μm . Este resultado foi similar ao obtido por Dib-Taxi *et al.* (2003), 39 μm , para partículas produzidas pela atomização de suco de camu-camu utilizando maltodextrina como carreador e teor de sólidos de 19%. Porém, diferiu de Comunian *et al.* (2011), pois esses autores obtiveram diâmetros médios de partícula variando de 11,21 a 19,04 μm , quando atomizaram clorofilida com maltodextrina, com alimentações com teores de sólidos de 7,5 e 10%. Tanto a similaridade quanto a diferença encontrada nos resultados dos trabalhos citados podem ser explicadas em função da concentração de sólidos na alimentação, que foi parecida com o do trabalho de Dib-Taxi *et al.* (2003) e maior que a utilizada por Comunian *et al.* (2011), pois é sabido que quanto maior a concentração de sólidos na alimentação, maior sua viscosidade e maior o tamanho das partículas.

Figura 3.2- Distribuição do tamanho de partículas dos pós produzidos com maltodextrina.

- A) Malto 02: T 190°C/ vazão 30 gmin⁻¹/14% de carreador;
 B) Malto 03: T 150°C/ vazão 57 gmin⁻¹/14% de carreador;
 C) Malto 05: T 150°C/ vazão 30 gmin⁻¹/26% de carreador;
 D) Malto 13: T 170°C/ vazão 44 gmin⁻¹/10% de carreador;

Avaliando-se a Figura 3.2, observa-se que, exceto para a amostra 13, a distribuição das partículas dos pós obtidos apresentou comportamento bimodal, ou seja, apresentou dois picos distintos, cada um representando um tamanho predominante. Este resultado é interessante, pois pode facilitar a acomodação das partículas no pó, onde as partículas menores podem ocupar os interstícios deixados pelas maiores.

3.3.3. Morfologia das partículas por Microscopia Eletrônica de Varredura

Observando-se as Figuras 3.3 verifica-se que de maneira geral as partículas apresentaram tamanhos variados e formato esférico, característicos de partículas obtidas por *spray drying*. Nota-se também, a presença de concavidades nas partículas, o que, segundo Rosenberg et al. (1990), deve-se ao fato do encolhimento como resultado da rápida evaporação da água durante o processo de secagem em *spray dryer*. A presença de concavidades nas partículas dificulta seu escoamento.

Pela avaliação morfológica não foi possível apontar diferença entre as amostras.

Figura 3.3. Micrografias das partículas produzidas pela atomização do extrato obtido do resíduo do despulpamento da jabuticaba com maltodextrina como carreador;

A (Malto 02: T 190°C/ vazão 30 gmin⁻¹/14% de carreador – 200x);
 B (Malto 02: T 190°C/ vazão 30 gmin⁻¹/14% de carreador – 5000x);
 C (Malto 03: T 150°C/ vazão 57 gmin⁻¹/14% de carreador – 200x);
 D (Malto 03: T 150°C/ vazão 57 gmin⁻¹/14% de carreador – 2000x);
 E: (Malto 05: T 150°C/ vazão 30 gmin⁻¹/26% de carreador – 200x);
 F (Malto 05: T 150°C/ vazão 30 gmin⁻¹/26% de carreador – 1000x);
 G (Malto 13: T 170°C/ vazão 44 gmin⁻¹/10% de carreador -200x);
 H (Malto 13: T 170°C/ vazão 44 gmin⁻¹/10% de carreador -1000x);

3.3.4. Solubilidade

A solubilidade das quatro amostras foi apresentada na Tabela 3.8 e não foi verificada diferença significativa entre as elas.

Tabela 3.8 – Valores para o parâmetro solubilidade.

Ensaio	Solubilidade (%)
Malto 02: T 190°C/ vazão 30 gmin ⁻¹ /14% de carreador	98,27±1,42 ^A
Malto 03: T 150°C/ vazão 57 gmin ⁻¹ /14% de carreador	97,83±1,35 ^A
Malto 05: T 150°C/ vazão 30 gmin ⁻¹ /26% de carreador	97,46±2,24 ^A
Malto 13: T 170°C/ vazão 44 gmin ⁻¹ /10% de carreador	96,06±1,95 ^A

Letras diferentes em uma mesma coluna indicam que houve diferença significativa entre as amostras (P<0,05).

As amostras de pós com maltodextrina apresentaram valores altos de solubilidade, resultado semelhante ao obtido por Tonon et al. (2009), Cano-Chauca *et al.* (2005) e Endo *et al.* (2007), que atomizaram suco de açaí com maltodextrina 10DE, suco de manga com maltodextrina e goma arábica e suco de maracujá com maltodextrina, respectivamente.

A boa solubilidade em água das amostras analisadas deve-se a alta polaridade da maltodextrina, bem como dos componentes presentes no extrato, o qual é constituído principalmente de açúcares de baixo peso molecular e de antocianinas, ambos compostos fortemente polares.

3.3.5. Teor de antocianinas e parâmetros L^* , a^* e b^*

O teor de antocianinas e os parâmetros L^* , a^* e b^* das amostras estão apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9. Teor de antocianinas e parâmetros de cor das amostras.

Ensaio	Teor de antocianinas (mg/ g de pó)	L^*	a^*	b^*
02	16,90±1,03 ^B	47,10±0,35	30,01±0,13	-1,29±0,08
03	15,11±0,09 ^C	41,70±0,18	33,90±0,15	-0,19±0,11
05	7,01±0,07 ^D	52,54±0,43	26,96±0,42	-2,55±0,13
13	21,60±0,01 ^A	37,81±0,63	33,41±0,39	0,75±0,21

Malto 02: T 190°C/ vazão 30 gmin⁻¹/14% de carreador;
 Malto 03: T 150°C/ vazão 57 gmin⁻¹/14% de carreador;
 Malto 05: T 150°C/ vazão 30 gmin⁻¹/26% de carreador;
 Malto 13: T 170°C/ vazão 44 gmin⁻¹/10% de carreador;

Os valores para o teor de antocianina variam de 7,01 a 21,60 mg/g de pó. Neste resultado ficou evidente o efeito diluente do carreador no pigmento, pois quanto maior sua concentração na amostra (tratamento 05) menor o teor de antocianinas e vice-versa (tratamento 13). O resultado obtido para este parâmetro foi maior do que o relatado por Silva et al. (2010), de 11,82 mg/100g

pó de antocianinas totais, quando estes autores atomizaram extrato da casca da jabuticaba com 30% de maltodextrina.

A amostra produzida com maior teor de maltodextrina (05) apresentou maior valor para o parâmetro L^* (luminosidade), em função da presença deste polímero em maior concentração e da diluição das antocianinas. O contrário também se verificou para a amostra produzida com a menor concentração de maltodextrina (10%), a 13.

Todos os valores obtidos de L^* e a^* foram superiores ao observado por Tonon et al. (2008), quando estas autoras atomizaram suco de açaí filtrado, o que indica que as amostras do presente trabalho são menos escuras (maior L^*), porém com maior intensidade da cor vermelha (maior a^*). Em relação à b^* , estas apresentaram menor valor do que as obtidas por Tonon et al. (2008), o que indica maior intensidade da cor azul.

Valduga et al. (2008), ao estudar a extração e secagem por atomização de antocianinas do bagaço de uva, observaram para os pós obtidos maiores valores de L^* , valores similares de a^* e maiores valores de b^* , ou seja, amostras menos escuras, com intensidade próxima de cor vermelha e menor intensidade de cor azul em relação às apresentadas neste trabalho.

Analisou-se também a cor da casca da jabuticaba “in natura”. Foram obtidos os valores de $14,68 \pm 4,48$ para L^* , $3,29 \pm 1,58$ para a^* e $-1,22 \pm 0,87$ para b^* . Comparando-se com as partículas atomizadas com maltodextrina, observa-se menor valor de L^* , logo a casca era mais escura, como esperado, menor valor de a^* (menor intensidade de vermelho) e próximo valor de b^* (similaridade na intensidade de cor azul).

3.3.6. Atividade antioxidante

A atividade antioxidante das amostras produzidas com maltodextrina como carreador foi determinada pelos métodos ORAC, DPPH e indiretamente pela quantificação de fenólicos totais pelo método de Folin-Ciocalteu. A Tabela 3.10 apresenta os resultados obtidos pelos três métodos.

Tabela 3.10 – Capacidade redutora do Folin-Ciocalteu, capacidade antioxidante DPPH e capacidade antioxidante ORAC.

Ensaio	Folin-Ciocalteu (mg equivalente de catequina/g de pó)	DPPH (μ moles equivalentes de Trolox/g de pó)	ORAC (μ moles equivalentes de Trolox/g de pó)
02	31,00 $\pm$ 2,01 ^B	266,07 $\pm$ 6,16 ^C	884,11 $\pm$ 12,88 ^A
03	28,50 $\pm$ 2,03 ^B	314,02 $\pm$ 4,61 ^B	785,79 $\pm$ 5,70 ^B
05	17,60 $\pm$ 0,41 ^C	121,49 $\pm$ 8,42 ^D	737,73 $\pm$ 18,19 ^B
13	41,40 $\pm$ 3,03 ^A	362,47 $\pm$ 5,29 ^A	900,22 $\pm$ 47,39 ^A

02: T 190°C/ vazão 30 gmin⁻¹/14% de carreador;

03: T 150°C/ vazão 57 gmin⁻¹/14% de carreador;

05: T 150°C/ vazão 30 gmin⁻¹/26% de carreador;

13: T 170°C/ vazão 44 gmin⁻¹/10% de carreador;

Avaliando-se os resultados obtidos para os parâmetros que determinam a capacidade antioxidante, verificou-se que o teor de fenólicos totais (determinado por Folin-Ciocalteu) diferiu significativamente ($P < 0,05$) entre as amostras e foi maior quanto maior a concentração de extrato na formulação, como esperado, já que esta tendência também foi observada para antocianinas. Todavia, para os demais métodos de avaliação da capacidade antioxidante essa tendência não ficou tão clara, especialmente entre as amostras 2 e 3 que deveriam apresentar valores próximos. Porém, de maneira geral, pode-se considerar que as amostras apresentaram alta capacidade antioxidante.

O teor de fenólicos totais, bem como a atividade antioxidante do extrato em pó, foi considerado elevado em comparação a valores determinados para outras frutas originalmente brasileiras. Gonçalves *et al.* (2010) observaram valores inferiores para frutas como cambuci, graviola e carambola, que apresentaram quantidade de fenólicos totais pelo Folin-Ciocalteu respectivamente, 26, 8,2 e 9,6 mg equivalente de catequina/g de amostra b.s; bem como valores de DPPH, 202, 26 e 53 μ moles equivalentes de Trolox/g de amostra e pelo pelo método ORAC, respectivamente, 13,4, 156 e 173 μ moles equivalentes de Trolox/ g de amostra. Porém, há que se considerar que no presente estudo a análise foi feita em um extrato, portanto em um material concentrado.

Os resultados obtidos neste trabalho também foram maiores do que os observados por Barczak e Kolodziejczyk (2011), em extrato de groselha preta (*black currant*) atomizado com maltodextrina. Estes autores obtiveram o maior valor, de 45 μ moles/g pó, pelo método DPPH.

Silva *et al.* (2010) estudaram a atividade antioxidante do extrato alcoólico atomizado proveniente da casca da jabuticaba com diferentes concentrações de goma arábica e maltodextrina, através do ensaio ABTS^{•+}. Foram determinados valores inferiores ao do presente trabalho em relação à atividade antioxidante para os extratos secos com 30 % de maltodextrina ($36,11 \pm 3,93$ μ M Trolox/g); em relação à polifenóis totais obteve $70,39 \pm 3,21$ mg ácido gálico/100g para mesma amostra. Todavia, nesse caso a comparação de resultados foi prejudicada, pois foram utilizadas metodologias diferentes de avaliação.

3.3.7. Estudo da estabilidade das antocianinas

Após 120 dias de armazenamento das amostras a 20°C em dissecadores contendo soluções saturadas de MgCl_2 (UR de 32,8%), foi possível estimar a degradação das antocianinas das amostras. As Figuras 3.4 e 3.5 apresentam a cinética de degradação de antocianinas ao longo do tempo e variação de $\ln(C_t/C_0)$, respectivamente.

Figura 3.4- Cinética de degradação das antocianinas nas partículas produzidas com maltodextrina.

02: T 190°C/ vazão 30 gmin^{-1} /14% de carreador;

03: T 150°C/ vazão 57 gmin^{-1} /14% de carreador;

05: T 150°C/ vazão 30 gmin^{-1} /26% de carreador;

13: T 170°C/ vazão 44 gmin^{-1} /10% de carreador;

Figura 3.5 Cinética de degradação das antocianinas nas partículas produzidas com maltodextrina: variação de $\ln(Ct/Co)$, ao longo do tempo

02: T 190°C/ vazão 30 gmin⁻¹/14% de carreador;

03: T 150°C/ vazão 57 gmin⁻¹/14% de carreador;

05: T 150°C/ vazão 30 gmin⁻¹/26% de carreador;

13: T 170°C/ vazão 44 gmin⁻¹/10% de carreador;

A Tabela 3.11 apresenta os valores calculados de k (constante de velocidade de reação), de $t_{1/2}$ (tempo de meia-vida) e de R^2 das amostras de extrato de jabuticaba secas por *spray drying* utilizando maltodextrina como agente carreador.

A degradação das antocianinas presentes nos produtos atomizados com maltodextrina apresentou duas cinéticas de primeira ordem. Para as amostras Malto 02 e Malto 03, a primeira foi até o tempo de 90 dias (terceiro ponto de análise) com velocidade de degradação menor, e a segunda a partir de 90 dias com velocidade de degradação maior.

Tabela 3.11- Parâmetros cinéticos da degradação das antocianinas nas amostras encapsuladas com maltodextrina

Ensaio	Perda total de antocianinas (%)	Tempo (dias)	k (dias ⁻¹)	t _{1/2} (dias)	R ²
Malto 02	44,80	t < 90	0,0027	261,27	0,99
		t > 90	0,0049	139,94	0,87
Malto 03	40,50	t < 90	0,0021	319,81	0,98
		t > 90	0,0043	160,17	1,00
Malto 05	25,77	t < 30	0,00034	2006,64	0,99
		t > 30	0,0022	303,91	0,99
Malto 13	52,57	t < 60	0,0097	71,45	0,99
		t > 60	0,0066	105,02	0,89

02: T 190°C/ vazão 30 gmin⁻¹/14% de carreador;

03: T 150°C/ vazão 57 gmin⁻¹/14% de carreador;

05: T 150°C/ vazão 30 gmin⁻¹/26% de carreador;

13: T 170°C/ vazão 44 gmin⁻¹/10% de carreador;

Para a amostra Malto 05, a primeira cinética de primeira ordem foi até o tempo de 30 dias (primeiro ponto de análise) com velocidade de degradação menor, e a segunda a partir de 30 dias com velocidade de degradação maior.

Já a amostra Malto 13 diferiu das demais, pois a primeira cinética de primeira ordem foi até o tempo de 60 dias (segundo ponto de análise) com velocidade de degradação maior, apresentando velocidade de degradação menor a partir de 60 dias.

A amostra que apresentou maior velocidade de degradação das antocianinas e, conseqüentemente, menor tempo de meia-vida e maior perda de antocianinas (%), foi a Malto 13, provavelmente por ter a menor

concentração de maltodextrina (10%), polissacarídeo que exerceu efeito protetor ao pigmento durante a estocagem do pó. Por outro lado, o tratamento mais efetivo para manter a estabilidade das antocianinas foi a Malto 05, justamente por ser o que tinha maior concentração de agente carreador (26%), indicando que a maltodextrina realmente protegeu o pigmento contra degradação, durante a estocagem.

Tonon *et al.* (2009), ao atomizar polpa de açaí com maltodextrina, e Osorio *et al* (2010), ao microencapsular antocianinas do extrato alcoólico do Corozo (*Bactris guineensis*) também com maltodextrina, obtiveram valores semelhantes de constante de velocidade de degradação e consequentemente de tempo de meia-vida para os pós obtidos.

Ersus & Yurdagel (2007), ao estudarem a microencapsulação das antocianinas da cenoura preta com maltodextrina, mantendo os pós em temperatura de 25°C durante 64 dias, obtiveram valores de k de 0,0023, tempo de meia vida de 300 dias, chegando a 33 % de perda da quantidade de antocianinas, valores próximos ao obtido no presente trabalho.

3.4 Conclusões

O tratamento experimental empregado não foi uma boa ferramenta para selecionar as condições de processo, pois as variáveis não apresentaram efeito significativo para os parâmetros estudados.

Os pós obtidos apresentaram alto teor de antocianinas, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante, mostrando o grande potencial do resíduo do despulpamento da jabuticaba para produção de um pigmento funcional.

A presença do carreador foi efetiva para manter a estabilidade do pigmento durante a estocagem e quanto maior a sua concentração, maior a estabilidade do pigmento.

Considerando-se os objetivos propostos e os resultados obtidos, dentre os tratamentos analisados, aquele mais indicado para a obtenção de pigmento à base de resíduo do despulpamento da jabuticaba foi o Malto 05, onde os parâmetros utilizados foram temperatura do ar de entrada no *spray-dryer* de 150°C, vazão de 30 gmin⁻¹ e 26% de maltodextrina. Pois, embora este tratamento tenha resultado em menor teor de antocianinas e fenólicos totais, foi o que propiciou a maior estabilidade para estes compostos.

3.5. Referências bibliográficas

BAKOWSKA-BARCZAK, A.M.; KOŁODZIEJCZYK, P.P. Black currant polyphenols: Their storage stability and microencapsulation. **Industrial Crops And Products**, v.34 , p.1301-1309, 2011.

BE MILLER, J.N.; WHISTLER, R.L. Carbohydrates. In: FENNEMA, O.R. **Food Chemistry**. New York, Marcel Dekker, 1996, p.157-224.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT – Food Science and Technology**, v.28, n.1, p.25-31, 1995.

CAI, Y.Z.; CORKE, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthus* betacyanin pigments. **Journal of Food Science**, v.65, n.6, p.1248-1252, 2000.

CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P.C.; RAMOS, A.M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.5, n.4, p.420-428, 2005.

COMUNIAN, T.A.; QUINTERO, E.S.M.; THOMAZINI, M.; BALIEIRO, J.C.C.; PICCONE, P.;PITTIA, P.; TRINDADE, C.S.F 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.

DIB TAXI, C.M.; MENEZES, H.C.; SANTOS, A.B.; GROSSO, C.R. Study of the microencapsulation of camu-camu (*Myrciaria dubia*) juice. **Journal of Microencapsulation**, v.20, n.4, p.443-448, 2003.

ERSUS, S.; YURDAGEL, U. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray dryer. **Journal of Food Engineering**, v.80, n.3, p.805-812, 2007.

ENDO, E.; BORGES, S.V.; DAIUTO, E.R.; CEREDA, M.P.; AMORIM, E. Avaliação da vida de prateleira do suco de maracujá (*Passiflora edulis* f. flavicarpa) desidratado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.2, p.382-386, 2007.

FRANCIS, F.J. Analysis of anthocyanins. In MARKAKIS, P. (Ed.). **Anthocyanins as Food Colors**, New York, Academic Press, 1982, p.182-205.

GONÇALVES, A.E.S.S.; LAJOLO, F.M. GENOVESE, M.I. Chemical composition and antioxidant/antidiabetic potential of brazilian native fruits and commercial frozen pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 4666–4674, 2010.

HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R.L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, p.1841-1856, 2005.

OU, B.; HAMPSCH-WOODILL, M.; PRIOR, R.L. Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.49, n.10, p.4619-4626, 2001.

OSORIO, C.; ACEVEDO, B.; HILLEBRAND, S.; CARRIAZO, J.; WINTERHALTER, P.; MORALES, A.L. Microencapsulation by Spray-Drying of Anthocyanin Pigments from Corozo (*Bactris guineensis*) Fruit. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Alemanha, p.6977-6985, 2010.

PAPADAKIS, S.E.; GARDELI, C.; TZIA, C. Spray drying of raisin juice concentrate. **Drying Technology**, v.24, n.2, p.173-180, 2006.

PRIOR, R.L.; WU, X.; SCHAICH, K. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 53, p. 4290-4302, 2005.

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

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

ROCHA G.A., FÁVARO-TRINDADE, C.S.; GROSSO, C.R.F. Microencapsulation of lycopene by spray drying: Characterization, stability and application of microcapsules. **Food and Bioproducts Processing**, v.90, p. 37–42, 2012.

SILVA, G.J.F; CONSTANT, P.B.L; FIGUEIREDO, R.W; MOURA, S.M. Formulação e estabilidade de corantes de antocianinas extraídas das cascas de jabuticaba (*Myrciaria ssp.*). **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 21, n. 3, p.429-436, set. 2010.

SINGLETON, V.L; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTOS, R.M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-ciocalteu reagent. **Methods of Enzymology**, 299, p.152-178, 1999.

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, n.3, p. 411-418, 2008.

TONON, R.V.; BRABET, C.; PALLET, D.; BRAT, P.; HUBINGER, M. D. Physicochemical and morphological characterisation of acai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced with different carrier agent. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, p. 1950–1958, 2009.

VALDUGA, E.; LIMA, L.; PRADO, R.; PADILHA, F.F.; TREICHEL, H. Extração, secagem por atomização e microencapsulamento de antocianinas do bagaço da uva “Isabel” (*Vitis Labrusca*). **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 5, p.1568-1574, 2008.

ZANATTA, C.F.; CUEVAS, E.; BOBBIO, F.O.; WINTERHALTER, P.; MERCADANTE, A.Z. Determination of anthocyanins from camu-camu (*Myrciaria dúbia*) by HPCL-PDA, HPLC-MS and NMR. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, n.24, p.9531-9535, 2005.

Capítulo 4

Atomização do extrato aquoso do resíduo do despulpamento da jabuticaba utilizando goma arábica como agente carreador

Resumo

O pó de extrato do resíduo do despulpamento da jabuticaba é mais fácil de manusear e tem mais potencial para aplicações do que o extrato concentrado. Neste trabalho, foi realizado um delineamento composto central rotacional, com 17 tratamentos, onde as variáveis foram temperatura do ar de secagem (138 a 202°C), vazão de alimentação (20 a 67gmin⁻¹) e concentração do carreador, goma arábica (10 a 30%). As variáveis dependentes foram umidade, higroscopicidade e retenção de antocianina. Para as amostras selecionadas avaliou-se a cor instrumental dos pós, a concentração de antocianina, tamanho de partícula, solubilidade, fenólicos totais, propriedade antioxidante pelos métodos ORAC e DPPH e estabilidade da antocianina durante 120 de estocagem. Foram selecionados os tratamentos com maior retenção de antocianina (02, 05, 09 e 13). As partículas que constituíam os pós apresentaram tamanho médio de 31 a 45,5 µm e distribuição bimodal. As amostras selecionadas foram muito solúveis (93 a 96%), apresentaram alto teor de antocianinas e de fenólicos totais e boa capacidade antioxidante. As amostras foram relativamente estáveis durante o armazenamento. Considerando os objetivos propostos e os resultados obtidos pode-se inferir que o resíduo do despulpamento da jabuticaba pode ser utilizado para a

produção de um pigmento natural, com propriedades funcionais e relativamente estável durante o armazenamento.

4.1 Introdução

A jabuticaba é uma fruta originária e produzida em todo o Brasil, cujas cascas são ricas em antocianinas e elagitaninos. Para industrialização da jabuticaba, como na produção de geleia e polpa congelada, são descartadas suas cascas e sementes o que leva a geração de uma grande quantidade de resíduos, com pouco ou nenhum valor comercial. Estes resíduos poderiam ser utilizados para obtenção de extratos ricos em compostos bioativos, o que atenderia aos anseios da indústria por fontes inovadoras de pigmentos naturais e dos consumidores por alimentos funcionais, além da redução do volume deste resíduo agroindustrial.

Inúmeros estudos têm demonstrado várias atividades biológicas das antocianinas, tais como as propriedades antioxidante, antimicrobiana, anticarcinogênica, anti-inflamatória, melhora da visão e efeito neuroprotetor (SEERAM *et al.*, 2001; SOOBRAATTEE *et al.*, 2006; NETO, 2007). Todavia, esses compostos são afetados pelo pH do meio, presença de metais, exposição a luz temperaturas altas, oxigênio e enzimas (BAKOWSKA *et al.*, 2003).

A atomização de extratos, sucos e polpas ricos em antocianinas tem se mostrado uma técnica eficaz para proteger estes compostos (DIB TAXI *et al.*, 2003; PAPADAKIS, GARDELI e TZIA, 2006; TONON *et al.*, 2010; BAKOWSKA-BARCZAK & KOLODZIEJCZYK, 2011). No caso do extrato aquoso obtido do despulpamento da jabuticaba, a secagem em *spray dryer*

representa uma alternativa interessante de conservação, bem como pode facilitar sua embalagem, estocagem, comercialização, manuseio e aplicação, além da possibilidade de conferir proteção aos seus compostos bioativos, como as antocianinas. Ainda, pós apresentam valores baixos de atividade de água, o que impede a multiplicação de microrganismos e as reações bioquímicas, que poderiam implicar na deterioração do extrato aquoso.

Apesar das vantagens citadas em relação ao processo de secagem por atomização, os pós resultante da secagem de sucos de fruta, devido à sua alta concentração de carboidratos de baixo peso molecular, costumam apresentar alguns problemas de manipulação, tais como pegajosidade (*stickiness*) e alta higroscopicidade, provocando a adesão do pó às paredes do secador, dificultando a manipulação e armazenamento e resultando em compactação e utilização substancialmente mais difíceis (TONON et al., 2008). Tais problemas podem ser minimizados por meio da utilização de agentes carreadores.

A goma arábica é um dos carreadores mais empregados para atomização. Trata-se de um exudado da seiva da árvore do gênero *Acácia* e é constituído por arabina, mistura complexa de sais (Ca^{++} , Mg^{++} e K^{+}) do ácido arábico, que é um polissacarídeo constituído por D-galactose (61%), L-arabinose (14%), L-ramnose (7%), D-glicose (8%), ácido D-glicurônico (5%) e menos de 2% de outros açúcares (BE MILLER e WHISTLER, 1996). A goma arábica apresenta alta solubilidade, excelente propriedade emulsificante, boa retenção de voláteis, baixa viscosidade, é inodora e insípida, o que denota seu grande potencial como carreador.

Portanto, o objeto desta parte do projeto foi otimizar o processo de secagem por *spray-drying* do resíduo do despulpamento da jabuticaba

utilizando goma arábica como carreador e avaliar as características dos pós selecionados.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Material

4.2.1.1 Matéria-prima

Como matéria prima, foi utilizado o extrato aquoso advindo do resíduo (casca e semente) da jabuticaba, variedade Sabará, obtida no comércio de Pirassununga-SP.

4.2.1.2 Agente carreador

O agente carreador utilizado para a atomização foi goma arábica (Synth, São Paulo, Brasil).

4.2.2 Métodos

4.2.2.1 Preparação do extrato aquoso

As jabuticabas foram lavadas em água corrente, branqueadas por imersão em água à temperatura de ebulição por 5 min, despulpadas em despulpadeira piloto (marca Recife, Garibaldi, Brasil). O resíduo constituído de cascas e sementes foi adicionado de água na proporção (1:3 m/v), triturado em liquidificador (modelo RI 2008, Walita, Varginha, Brasil), filtrado em peneira (3 µm), e macerado durante 8 horas, sob agitação mecânica (Marconi, Piracicaba, Brasil). O extrato foi concentrado em rota-evaporador (Tecnal, Piracicaba, Brasil), a temperatura de 60°C, até alcançar a concentração de sólidos totais de 9 g/100g água.

4.2.2.2. Atomização do extrato aquoso concentrado

O extrato aquoso concentrado foi misturado com a goma arábica com a ajuda de um agitador mecânico (modelo Fisatom 713, São Paulo). Sendo que a base de cálculo utilizada para concentração de agente carreador (%) foi calculada a partir de 200 g de solução de extrato aquoso.

As misturas foram secas por atomização em um *spray-dryer* piloto, modelo MSD 5.0 da marca Labmaq do Brasil Ltda (Ribeirão Preto, Brasil), que operou com bico injetor de 1,5 mm de diâmetro e fluxo de ar de 40 L/min.

Os ensaios foram realizados de acordo com um delineamento composto central rotacional 2^3 completo, de acordo com o modelo adotado por Tonon et al. (2008), com algumas modificações nas temperaturas de entrada no spray e no encapsulante, que foi a goma arábica. As variáveis independentes foram: temperatura do ar de secagem, vazão mássica da alimentação e concentração de agente carreador. As respostas avaliadas no planejamento foram: umidade, higroscopicidade e retenção de antocianinas. As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os valores das variáveis independentes codificadas e os ensaios realizados para o planejamento experimental, respectivamente.

Tabela 4.1 – Variáveis independentes codificadas

Variáveis	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Temperatura do ar de secagem (°C)	138	150	170	190	202
Vazão mássica (mL/min)	20	30	44	57	67
Concentração de carreador (%)	10	14	20	26	30
carreador					

Tabela 4.2 – Matriz de Planejamento experimental 2^3 mais pontos axiais e repetições de pontos centrais utilizada na secagem em *spray dryer*.

Ensaio	Temperatura do ar (°C)	Vazão mássica (mL/min)	Concentração de agente (%)
01	-1	-1	-1
02	+1	-1	-1
03	-1	+1	-1
04	+1	+1	-1
05	-1	-1	+1
06	-1	-1	+1
07	-1	+1	+1
08	+1	+1	+1
09	-1,68	0	0
10	+1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	+1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	+1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

4.2.2.2.1 Teor de umidade

O teor de umidade dos pós obtidos foi determinado em um analisador de umidade (MB35- Ohaus, Switzerland) utilizando radiação infravermelha de uma fonte de halogênio.

4.2.2.2.2 Teor de antocianinas

As antocianinas totais foram quantificadas de acordo com o método proposto por Francis (1982). As antocianinas foram extraídas com uma solução de etanol e HCl 1,5N (na proporção de 85:15, respectivamente) e a absorbância foi medida em um espectrofotômetro em comprimento de onda de 535 nm. O teor de antocianinas totais foi expresso em função da cianidina-3-glicosídeo usando-se um coeficiente de absorção (E) de 982, correspondente à cianidina-3-glicosídeo em etanol/1,5 HCl (ZANATTA, *et al.*, 2005). Para a determinação da retenção de antocianinas, os resultados foram expressos em mg/g de massa seca, tanto na mistura antes de ser seca, como no produto final obtido, de acordo com a Equação 4.1:

$$\text{Antocianinas (mg / 100g)} = \frac{\text{Abs} \times V \times 10^3}{E \times L \times m} \quad (4.1)$$

Onde: Abs = absorbância a 535 nm; V = volume de extração (l)

L = largura da cubeta (cm); m = massa da amostra (g)

A retenção de antocianinas foi calculada de acordo com a equação 4.2:

$$\text{Retenção de antocianinas (\%)} = \frac{A_{\text{final}}}{A_{\text{inicial}}} \quad (4.2)$$

A_{final} = teor de antocianinas presentes no pó (mg/g)

A_{inicial} = teor de antocianinas presentes no extrato concentrado adicionado de agente carreador (mg/g)

4.2.2.2.3 Higroscopicidade

Para a determinação da higroscopicidade, 2g de cada pó obtido e 2g dos agentes carreadores foram dispostas em placas de Petri e posteriormente acondicionadas por uma semana em dessecador contendo solução saturada

de Na_2SO_4 (UR de 81%). A higroscopicidade foi medida através da massa de água absorvida pela amostra e expressa através de g de água absorvida/100 g da matéria seca (CAI & CORKE, 2000).

4.2.2.2.4 Cor

Os parâmetros de cor L^* , a^* e b^* das amostras foram medidos por meio de um colorímetro Mini Scan XE (HunterLab, Reston, VA, USA), e os resultados foram expressos de acordo com o sistema de cor CIELAB. A calibração foi feita por meio de duas placas de calibração, uma branca e uma preta.

4.2.2.2.5 Distribuição do tamanho das partículas

A distribuição do tamanho das partículas foi determinada em um aparelho com difração a laser (Shimadzu, SALD / 201V, Tokio, Japão) com faixa de medição entre 0,5 a 500 micrômetros, utilizando isopropanol como líquido sedimentador, uma vez que a solubilização das partículas não ocorre neste líquido.

O diâmetro médio foi determinado com base no diâmetro médio de uma esfera de mesmo volume (diâmetro de Brouckere, $D[4,3]$), geralmente utilizado para caracterizar partículas de pó. Para essa análise, uma pequena quantidade do produto foi dispersa em isopropanol e submetida a 5 leituras de distribuição do tamanho de partículas.

4.2.2.2.6 Morfologia - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das partículas foi estudada por meio de um microscópio Tabletop Microscope Hitachi (Tóquio, Japão) modelo TM 3000, com o programa TM 3000. Para o MEV, as partículas foram acomodadas em uma fita de carbono dupla face (Ted Pella, Inc., Redding- Estados Unidos), e estas por sua vez estavam fixadas em *stubs* de alumínio. As imagens foram captadas com aceleração de voltagem de 5 kV, com corrente de 1750 mA.

4.2.2.2.7. Solubilidade

A solubilidade foi determinada de acordo com o método de Eastman e Moore (1984), citado por Cano-Chauca *et al.* (2005). O método consistiu na adição de 1 g de amostra a um recipiente contendo 100 ml de água destilada, operando com agitação magnética a alta velocidade – nível 4 do agitador magnético – por 5 minutos, seguida por uma centrifugação a 3000xg, também 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 pela diferença de peso.

4.2.2.3 Atividade antioxidante

A atividade antioxidante dos pós foi determinada por três métodos diferentes: ORAC, DDPH, e pela quantificação compostos fenólicos totais pelo método Folin-Ciocalteu. Foram utilizadas as três metodologias, devido ao fato de que métodos para determinação da capacidade antioxidante são numerosos e podem estar sujeitos à interferências, além de se basearem em fundamentos diversos. Dessa forma, atualmente preconiza-se a utilização de duas ou mais

técnicas, já que nenhum ensaio usado isoladamente para determinar a capacidade antioxidante irá refletir exatamente a “capacidade antioxidante total” de uma amostra (HUANG *et al.*, 2005; PRIOR *et al.*, 2005).

Para realização dessas análises, 0,5 g de cada amostra em pó foi dissolvida em 40 mL de solução de metanol 70% e ácido acético 0,5% e submetidas à agitação durante duas horas.

4.2.2.3.1 Método ORAC

A análise pelo método ORAC foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Ou, Hampsch-Woodil e Prior (2001), modificada para um leitor de fluorescência em microplacas. Foram utilizadas microplacas escuras contendo 96 orifícios e o leitor foi utilizado com filtros de fluorescência de 485 nm e comprimento de onda de 520 nm.

Uma solução de AAPH (dicloreto de 2,2'- azobis-(2-amidinopropano)) 178 mM foi utilizada como gerador de radicais peroxil e uma solução de fluoresceína $7,785 \times 10^{-5}$ mM foi usada como substrato oxidável, ambas preparadas em tampão fosfato 75 mM (pH=7,4).

A extração foi realizada adicionando-se 20 ml de água a 0,1g de amostra, com agitação promovida por um agitador de tubos. Este primeiro extrato foi centrifugado a 10000 rpm a 4°C e uma alíquota do sobrenadante foi diluída em tampão fosfato (pH 7,4), em uma proporção de 1:50 (extrato:tampão). Cada orifício das microplacas foi preenchido com 20 µl deste “extrato diluído” e 180 µl de fluoresceína. A fluorescência foi monitorada a cada minuto, até o final de 1 hora, quando ficou praticamente constante. A partir dos valores obtidos, foi calculada a área sob a curva de fluorescência x tempo. A

mesma análise foi feita para soluções de Trolox (2-carboxi-2,5,7,8-tetrametil-6-cromanol) em várias diluições, permitindo a construção de uma curva padrão. Assim, os resultados foram expressos em μmol de Trolox Equivalente (TE) por g de matéria seca do pigmento em pó.

4.2.2.3.2 Método DPPH

A determinação da atividade antioxidante pelo método DPPH foi feita de acordo com a metodologia de Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995).

A extração foi realizada adicionando-se 20 ml de água a 0,01 g de amostra. Alíquotas de 0,1 ml destes extratos foram colocadas em diferentes tubos de ensaios e adicionadas de 3,9 ml da solução de DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila) em metanol ($6 \times 10^{-5} \text{M}$). Após agitação, os tubos foram deixados em repouso ao abrigo da luz e, após 60 minutos, a absorbância foi medida a 515 nm.

A mesma análise foi feita para soluções de Trolox em várias diluições, permitindo a construção de uma curva padrão. Os resultados foram expressos em μmol de Trolox Equivalente (TE) por g de matéria seca do pigmento em pó.

4.2.2.3.3 Método Folin-Ciocalteu (Fenólicos Totais)

Este ensaio foi realizado de acordo com Singleton *et al.* (1999), utilizando-se 0,25 ml dos extratos obtidos adicionados a 2 mL de água destilada e 0,25 mL do reagente de Folin-Ciocalteu. Após 3 minutos à temperatura ambiente, foram adicionados 0,25 mL de solução saturada de carbonato de sódio, e os tubos foram colocados em banho a 37°C durante 30 minutos para desenvolvimento de cor. A absorbância a 750 nm foi determinada

em espectrofotômetro (Ultrospec 2000, Pharmacia Biotech) e o conteúdo de fenólicos totais calculado utilizando-se curva-padrão de catequina (Sigma Chemical Co., St. Louis, USA). Os resultados obtidos foram expressos como mg equivalente de catequina/grama de amostra.

4.2.2.4 Estudo da estabilidade

Foi utilizada a metodologia descrita por Tonon *et al.* (2009), com algumas adaptações. As amostras foram esparramadas em placas de Petri, visando expor a maior superfície possível ao ar, em seguida foram armazenadas em dissecadores contendo soluções saturadas de MgCl_2 (UR de 32,8%). Os dissecadores foram armazenados em estufa à temperatura de 20°C. As amostras foram estocadas por 120 dias nas condições especificadas e avaliadas a cada 30 dias com relação ao teor de antocianinas totais.

A constante de velocidade de reação (k) e o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) foram determinados conforme o modelo da cinética de primeira ordem, de acordo com as Equações 4.4 e 4.5:

$$-\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = kt \quad (4.4)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4.5)$$

Onde: C = concentração de antocianinas no tempo t (mg/g m.s. extrato);

C_0 = concentração inicial de antocianinas (mg/g m.s. extrato);

t = tempo de reação (dias)

Ainda foi calculada a perda total de antocianinas (%) no decorrer dos 120 dias, a partir da quantidade inicial de antocianinas (mg/g m.s extrato) (primeiro dia do experimento) em relação à final (último dia).

4.2.2.5 Análise estatística

Os resultados obtidos para os parâmetros solubilidade, teor de antocianinas, fenólicos totais, DPPH e ORAC foram submetidos a um teste de diferença de médias (Tukey), utilizando-se o *software* Statistica 5.0 (Statsoft, Tulsa, USA), ao nível de significância de 5%.

4.3. Resultados e Discussões

A Figura 4.1 mostra os dezessete pós obtidos com goma arábica como carreador. Os pós obtidos com goma arábica aparentaram ser mais claros dos que os obtidos com maltodextrina como carreador.

Figura 4.1 Pós obtidos da secagem do extrato aquoso do resíduo do despulpamento da jabuticaba utilizando goma arábica como carreador.

4.3.1 Resultado da análise do planejamento experimental

O teor de umidade residual, de antocianinas, os valores de higroscopicidade, de retenção de antocianinas para os 17 tratamentos com goma arábica estão na Tabela 4.4.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.4, foram realizados os tratamentos estatísticos para a avaliação dos efeitos principais e de interações, para a determinação dos coeficientes de regressão do modelo linear e a análise da variância para as respostas higroscopicidade, umidade e retenção de antocianinas.

Tabela 4.4 – Teor de umidade, higroscopicidade e retenção de antocianinas dos ensaios realizados com goma arábica como carreador.

E	T (°C)	VM (mL/min)	C (%)	Higroscopicidade (g água absorvida/100 g pó)	Umidade (%)	Retenção de antocianinas (%)
1	150 (-1)	30 (-1)	14 (-1)	54,08±1,16	3,45±0,02	90,71
2	190(+1)	30(-1)	14(-1)	65,28±1,55	2,48±0,11	98,64
3	150(-1)	57(+1)	14(-1)	52,87±0,55	4,34±0,11	73,63
4	190(+1)	57(+1)	14(-1)	55,70±0,28	3,13±0,00	96,08
5	150(-1)	30(-1)	26(-1)	56,21±0,61	4,50±0,24	96,73
6	190(-1)	30(-1)	26(-1)	58,89±0,29	3,97±0,20	93,59
7	150(-1)	57(+1)	26(+1)	51,49±1,13	6,09±0,38	79,96
8	190(+1)	57(+1)	26(+1)	55,73±0,86	5,04±0,29	91,51
9	138 (-1,68)	44(0)	20(0)	48,76±2,09	4,37±0,25	96,92
10	202(+1,68)	44(0)	20(0)	59,05±1,30	3,29±0,21	90,20
11	170(0)	20 (-1,68)	20(0)	62,57±2,40	3,06±0,15	99,96
12	170(0)	67(+1,68)	20(0)	61,57±1,71	4,36±0,21	65,47
13	170(0)	44(0)	10(-1,68)	58,10±0,69	3,76±0,02	84,72
14	170(0)	44(0)	30(+1,68)	55,38±0,95	3,98±0,04	84,86
15	170(0)	44(0)	20(0)	59,12±1,04	4,20±0,31	94,59
16	170(0)	44(0)	20(0)	48,81±0,88	3,47±0,22	95,10
17	170(0)	44(0)	20(0)	49,44±0,89	3,51±0,20	96,40

E = ensaios; T = temperatura do ar de entrada; VM = vazão mássica; C = concentração de agente carreador.

4.3.1.1. Resultado da análise do planejamento experimental para avaliação da resposta higroscopicidade

Os efeitos principais e de interações para a resposta higroscopicidade podem ser observados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Efeito estimado, erro padrão, coeficiente *t* e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para higroscopicidade.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	<i>t</i> (2)	Significância estatística (<i>p</i>)
Temperatura do ar (L)	5,60314	3,126888	1,79192	0,215019
Temperatura do ar (Q)	0,31682	3,441597	0,09205	0,935045
Vazão mássica (L)	-2,98058	3,126888	-0,95321	0,441086
Vazão mássica (Q)	6,08568	3,441597	1,76827	0,219044
Concentração (L)	-1,49174	3,126888	-0,47707	0,680359
Concentração (Q)	2,31838	3,441597	0,67364	0,569962
Temperatura x Vazão mássica	-1,69644	4,085477	-0,41524	0,718276
Temperatura x Concentração	-1,77952	4,085477	-0,43557	0,705649
Vazão mássica x Concentração	0,72770	4,085477	0,17812	0,875038

Conforme apresentado na Tabela 4.5, na faixa estudada, nenhum fator apresentou significância estatística (95%). Desta forma, pode-se verificar que a higroscopicidade do material, na faixa estudada, não foi afetada pela variação da temperatura do ar, vazão mássica da alimentação e concentração de goma arábica, apresentando um valor médio de $56,07 \pm 4,81 \text{ g}/100 \text{ g}$ de pó. Este valor foi superior ao obtido para os pós preparados com maltodextrina, que foi de $35,56 \pm 17,88 \text{ g}$ de água absorvida/100g de pó. Como o extrato era mesmo, tal resultado pode ser atribuído à maior polaridade da goma arábica.

4.3.1.2. Resultado da análise do planejamento experimental para avaliação da resposta umidade

Na Tabela 4.6 observam-se os efeitos principais e de interações para a resposta teor de umidade residual a 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

Tabela 4.6: Efeito estimado, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para umidade.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (2)	Significância estatística (p)
Temperatura do ar (L)	-0,815815	0,220989	-3,69165	0,066176
Temperatura do ar (Q)	0,214759	0,243231	0,88294	0,470407
Vazão mássica (L)	0,937054	0,220989	4,24027	0,051370
Vazão mássica (Q)	0,127549	0,243231	0,52439	0,652329
Concentração (L)	0,963285	0,220989	4,35897	0,048809
Concentração (Q)	0,243043	0,243231	0,99923	0,422947
Temperatura x Vazão mássica	-0,188333	0,288736	-0,65227	0,581178
Temperatura x Concentração	0,150000	0,288736	0,51951	0,655183
Vazão mássica x Concentração	0,281667	0,288736	0,97552	0,432190

Nota: valores em negrito representam significância estatística.

Desta forma, o modelo proposto, considerando-se apenas os fatores significativos pode ser observado na Equação 4.6.

$$\text{Teor de umidade} = 3,94 + 0,48 C \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Onde: T = valor codificado da temperatura do ar; VM = valor codificado da vazão mássica da mistura e C = valor codificado da concentração de agente carreador.

A análise da variância (ANOVA) para a resposta teor de umidade, considerando se apenas os fatores significativos pode ser observada na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Análise de variância para a resposta teor de umidade residual.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F _{CAL}	F _{1,15}	R ²
Regressão	3,07	1	3,07			
Resíduo	8,35	15	0,57			
Falta de ajuste	7,92	13	0,61	5,38	4,54	0,2774
Erro puro	0,33	2	0,16			
Total	11,42	16				

SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática; F_{CAL} = valor de F calculado = MQ_{Regressão}/MQ_{resíduo}; F_{1,15}; 95% = valor F tabelado usando o intervalo de confiança de 95% (Barros Neto et al., 2003).

Considerando-se a análise da variância (Tabela 4.7), observou-se que o valor do coeficiente de correlação do modelo (R²) foi igual a 0,2774. Embora o valor do F calculado (F_{CAL}) tenha sido superior ao valor de F_{tabelado}, em função do baixo valor de R² o modelo não foi considerado significativo e as superfícies não foram geradas.

Os valores obtidos para o parâmetro umidade estão dentro do recomendado para produtos obtidos por atomização, que deve ser inferior a 10%. Este resultado foi similar ao reportado por Vardin & Yasar (2012) quando estes autores atomizaram suco de romã utilizando maltodextrina com DE 18 e 7.

4.3.1.3. Resultado da análise do planejamento experimental para avaliação da resposta retenção de antocianinas

Na Tabela 4.8 pode-se observar os efeitos principais e de interações para a resposta retenção de antocianina a 95% de confiança (p≤0,05).

Tabela 4.8: Efeito estimado, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para a resposta retenção de antocianina.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (2)	Significância estatística (p)
Temperatura do ar (L)	4,0256	0,505094	7,9700	0,015381
Temperatura do ar (Q)	0,3191	0,555929	0,5740	0,623912
Vazão mássica (L)	-14,1314	0,505094	-27,9777	0,001275
Vazão mássica (Q)	-7,3495	0,555929	-13,2201	0,005673
Concentração (L)	0,4343	0,505094	0,8598	0,480505
Concentração (Q)	-5,8822	0,555929	-10,5809	0,008814
Temperatura x Vazão mássica	7,3025	0,659937	11,0655	0,008068
Temperatura x Concentração	-5,4925	0,659937	-8,3228	0,014131
Vazão mássica x Concentração	0,1975	0,659937	0,2993	0,792968

Nota: valores em negrito representam significância estatística.

Desta forma, o modelo proposto, considerando-se apenas os fatores significativos pode ser observado na Equação 4.7:

$$\text{Retenção} = 95,34 - 2,01T - 7,06VM - 3,72VM^2 - 2,99C^2 + 3,65TVM - 2,74TC \quad (\text{Eq. 4.7})$$

Onde: T = valor codificado da temperatura do ar; VM = valor codificado da vazão mássica da mistura e C = valor codificado da concentração de agente carreador.

A análise da variância (ANOVA) para a resposta retenção de antocianina, considerando-se apenas os fatores significativos pode ser observada na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Análise de variância para a resposta retenção de antocianinas.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F _{CAL}	F _{6,10}	R ²
Regressão	1134,85	6	189,14			
Resíduo	297,64	10	29,76			
Falta de ajuste	295,90	8	36,99	6,3	3,22	0,7922
Erro puro	1,74	2	0,87			
Total	1432,49	16				

SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática; F_{CAL} = valor de F calculado = MQ_{Regressão}/MQ_{resíduo}; F_{6,10; 95%} = valor F tabelado usando o intervalo de confiança de 90% (Barros Neto et al., 2003).

Considerando-se a análise da variância (Tabela 4.9), observou-se que o valor do coeficiente de correlação do modelo (R²) foi igual a 0,7922 e que o valor do F calculado (F_{CAL}) foi superior ao valor de F_{tabelado}, o que indica que o modelo descrito na Equação 4.7 pode ser considerado significativo e preditivo.

(a)

(b)

(c)

Figura 4.2. Superfície de resposta para a resposta retenção de antocianinas (%): (a) efeito da temperatura e da vazão e (b) efeito da concentração de carreador e da temperatura e (c) efeito da concentração e da vazão.

Avaliando-se a Figura 4.2 a e b se verificou que na faixa estudada, dentro do planejamento proposto, temperaturas altas e vazões baixas resultaram em menor retenção de antocianina, como esperado, devido à alta sensibilidade ao calor apresentada por este pigmento. Este resultado foi similar aos reportados por Tonon *et al.* (2008) e Vardin & Yasar (2012), quando estes autores estudaram a atomização de suco de açaí e de romã, respectivamente, utilizando maltodextrina como carreador.

Da mesma forma, Barczak & Kolodziejczyk (2011) ao estudarem a secagem de extrato de groselha preta (*black currant*), observaram que a temperatura de 210°C, causou maiores perdas de polifenóis e antocianinas totais, valores que diferiram significativamente em relação aos obtidos com outras temperaturas utilizadas (150, 160 e 180°C), estas não diferindo significativamente entre si. Cai & Corke (2000), ao estudarem a atomização de betacianina extraída de amarantho em diferentes temperaturas, verificaram maior perda deste pigmento com o aumento da temperatura de entrada do *spray*, obtendo 2,77% de perda do pigmento referente à menor temperatura utilizada (150°C) e 7,66% de perda referente à maior temperatura (210°C). Os autores concluíram que temperaturas de 165 a 180°C causam menores perdas do pigmento e que temperaturas superiores a 180°C não são indicadas para secagem de betacianinas, embora resultem em maiores taxas de secagem e maiores produtividades.

No que diz respeito às concentrações de agente carreador utilizadas, conforme se observa na Figura 4.3 (b), os pós produzidos com concentrações médias de maltodextrina (26 a 14%) apresentaram maior retenção de

antocianinas, indicando que o aumento na concentração do carreador não implicou em maior proteção, todavia trabalhar com pequenas concentrações também não foi efetivo.

Em relação à vazão mássica, também foi possível observar uma maior retenção de antocianinas quando utilizadas vazões médias.

Em suma, como observado na Figura 3.4, para os três parâmetros avaliados, a otimização da retenção de antocianinas foi obtida em torno dos pontos centrais (T_{ar} de 170°C, Vazão mássica de 44 g/min e Concentração de maltodextrina de 20%).

Nas faixas estudadas de temperatura, vazão mássica e concentração de agente carreador, não foi possível obter uma condição otimizada para os três parâmetros estudados (umidade, higroscopicidade e retenção de antocianinas), desta forma, foram selecionados os quatro tratamentos que apresentaram maior retenção de antocianinas (%), que foram os ensaios 2, 5, 9 e 11 (ensaio 2 - 190°C/30/14% de goma, ensaio 5- 150°C/30/26% de goma, ensaio 9 - 138°C/44/20% de goma e o ensaio 11 - 170°C/20/20% de goma).

Com os quatro ensaios selecionados, estes foram produzidos mais duas vezes e com estes pós procederam-se às demais análises: tamanho e distribuição de partícula, solubilidade, morfologia, estabilidade e atividade antioxidante.

4.3.2.4. *Distribuição e tamanho das partículas*

A Figura 4.3 corresponde às curvas de distribuição de partículas obtidas para os pós produzidos com goma arábica.

Figura 4.3- Distribuição do tamanho de partículas dos pós produzidos com goma arábica A (ensaio 2 - 190°C/30/ 14% de goma), B (ensaio 5- 150°C/30/ 26% de goma), C (ensaio 9 - 138°C/44/ 20% de goma) e D (ensaio 11 - 170°C/20/ 20% de goma).

As partículas apresentaram diâmetros médios que variaram de 31,28 a 45 μm (Tabela 4.10), o que está dentro da faixa esperada para produtos atomizados, que é de 2 a 200 μm, de acordo com Favaro-Trindade *et al.*

(2008). Endo *et al.* (2007), ao estudarem a atomização de suco de maracujá com goma arábica como carreador, obtiveram valores de diâmetro médio (42,11 μm) muito semelhantes aos do presente trabalho. Ao estudarem a atomização de clorofilida utilizando goma arábica, Comunian *et al.* (2011) obtiveram diâmetro médio de partícula variando de 11,21 a 19,04 μm , valor menor ao obtido no presente trabalho, que pode ser explicado pelo fato do menor teor de sólidos presentes na mistura (5% de sólidos mais 7,5 e 10% de goma arábica adicionadas), que implica em menor viscosidade da mistura, portanto menor tamanho médio de partícula.

Avaliando-se a Figura 4.3, observa-se que as distribuições apresentaram comportamento bimodal, ou seja, apresentaram dois picos distintos, cada um representando um tamanho predominante. Este resultado é interessante, pois pode facilitar a acomodação das partículas no pó, onde as partículas menores devem ocupar os interstícios deixados pelas maiores.

4.3.2.9 Morfologia das partículas – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 4.4 (A-H) mostram as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das partículas resultantes da atomização do extrato de jabuticaba com goma arábica como carreador.

Observa-se que as partículas apresentaram, de maneira geral, tamanhos bastante variados e formato esférico, resultado também observado por Tonon (2009) e Comunian *et al.* (2011), ao atomizarem, respectivamente, polpa de açaí e clorofilida pelo processo de *spray-drying*.

Também se notou a formação de partículas com concavidades, o que segundo Rosenberg et al. (1985) deve-se ao encolhimento devido à rápida evaporação da água durante o processo de secagem por *spray dryer*.

É possível observar a formação de algumas partículas ocas (Figura 4.4 C e G), o que, segundo Ré (1998), é uma característica comum em partículas produzidas por *spray-drying*. Conforme a autora, a formação deste vazio no interior da partícula está relacionada à expansão sofrida pela partícula durante os estágios finais do processo de secagem. Esse tipo de estrutura também foi observado por Tonon (2009) ao estudar a secagem de polpa de açaí pelo mesmo processo e por Favaro-Trindade et al. (2010) ao estudar a atomização de hidrolisado proteico de caseína.

Figura 4.4. Micrografias das partículas produzidas pela atomização com goma arábica do extrato obtido do resíduo do despulpamento da jabuticaba. (A) (ensaio 2 - 190°C/30/ 14% de goma – 200X), B (ensaio 2 - 190°C/30/ 14% de goma – 2000X), C (ensaio 5- 150°C/30/ 26% de goma – 200X), D (ensaio 5- 150°C/30/ 26% de goma – 2000X); E (ensaio 9 - 138°C/44/ 20% de goma – 200X); F(ensaio 9 - 138°C/44/ 20% de goma – 2000X); G (ensaio 11 - 170°C/20/ 20% de goma – 200X) e H (ensaio 11 - 170°C/20/ 20% de goma – 2000X).

4.3.2.6. Solubilidade em água

Os valores de solubilidade das amostras produzidas com goma arábica são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Solubilidade e tamanho médio das partículas produzidas pela atomização com goma arábica do extrato obtido do resíduo do despulpamento da jabuticaba.

Ensaio	Solubilidade $\pm$ DP (%)	Diâmetro médio $\pm$ DP (μ m)
Goma 2 - 190°C/30/ 14% de goma	94,43 $\pm$ 0,73 ^A	31,28 $\pm$ 7,74
Goma 5 -150°C/30/ 26% de goma	95,66 $\pm$ 1,81 ^A	37,07 $\pm$ 8,00
Goma 9 -138°C/44/ 20% de goma	93,62 $\pm$ 2,44 ^A	35,24 $\pm$ 12,73
Goma 11 - 170°C/20/20% de goma	96,59 $\pm$ 1,31 ^A	45,45 $\pm$ 7,58

Letras diferentes em uma mesma coluna indicam que houve diferença significativa entre as amostras (P<0,05).

As amostras de pós produzidos com goma arábica como carreador apresentaram alta solubilidade e não diferiram entre si (P<0,05). Estes resultados foram semelhantes aos obtidos por Tonon (2009), que ao secarem suco de açaí filtrado com goma arábica, obtiveram o valor médio de solubilidade de 94,78%. Cano-Chauca *et al.* (2005), ao estudarem a secagem por atomização de suco de manga, também observaram valores altos de solubilidade (em torno de 95%) para os pós produzidos com maltodextrina e goma arábica, assim como Endo *et al.* (2007), que reportaram valores de 94,44%, em seu estudo sobre suco de maracujá desidratado por *spray-drying*.

4.3.2.7. Teor de antocianinas e parâmetros de cor

Os teores de antocianinas e os parâmetros L^* , a^* e b^* dos pós produzidos com goma arábica, estão apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 Teores de antocianinas e parâmetros de cor (média e desvio padrão) das amostras produzidas com goma arábica.

Ensaio	Antocianinas mg/g	L^*	a^*	b^*
Goma 2 - 190°C/30/14%	21,30±0,07 ^A	48,20±0,44	30,77±0,17	-0,98±0,09
Goma 5 -150°C/30/ 26%	9,73±0,13 ^D	55,56±0,14	23,46±0,32	-1,95±0,10
Goma 9 -138°C/44/ 20%	15,79±0,01 ^B	52,99±0,63	29,88±0,75	-1,86±0,09
Goma 11- 170°C/20/20%	12,99±0,99 ^C	52,29±0,36	27,12±0,40	-1,77±0,10

Letras diferentes em uma mesma coluna indicam que houve diferença significativa entre as amostras ($P < 0,05$).

Os valores obtidos para antocianinas totais variaram de 9 a 21,3 mg/g de pó. Comparando-se os tratamentos verifica-se que o que apresentou menor teor de carreador (Goma 02) foi também o que apresentou maior teor de antocianinas totais e vice-versa. Este resultado pode ser atribuído ao efeito de diluição do pigmento que o carreador promoveu. Todavia, as amostras Goma 9 e 11, que apresentavam o mesmo concentração de carreador, diferiram levemente no teor de antocianina porque a amostra 9 foi atomizada utilizando-se menor temperatura e maior vazão, fatores que nessa magnitude, contribuíram para retenção da antocianina (Figura 4.3).

De maneira geral, os valores obtidos neste trabalho para o teor de antocianina foram superiores aos reportados por Silva *et al.* (2010), de 32,32

mg/100g, quando esses autores utilizaram goma arábica na concentração de 30% para atomizar extrato de casca de jabuticaba. Porém, Silva et al (2010) trabalharam apenas com extrato da casca, neste trabalho o extrato obtido foi preparado a partir das cascas e sementes da jabuticaba.

As amostras produzidas com goma arábica apresentaram diferenças em relação aos três parâmetros de cor avaliados e na mesma grandeza observada para o teor de antocianinas, como esperado. Assim, para estes resultados, também cabe atribuí-los ao efeito de diluição do pigmento pelo carreador, o qual é maior quanto maior sua concentração. .

Todos os valores obtidos de L^* e a^* foram superiores ao observado por Tonon (2009) na secagem de polpa de açaí filtrada, o que indica que as amostras do presente trabalho são menos escuras (maior L^*), porém com maior intensidade da cor vermelha (maior a^*). Em relação à b^* , estas apresentaram menor valor do que as obtidas por Tonon (2009), o que indica maior intensidade da cor azul. Valduga *et al.* (2008), que estudaram a secagem por atomização de antocianinas do bagaço de uva, relataram para os pós obtidos apresentaram maiores valores de L^* , valores similares de a^* e maiores valores de b^* , ou seja, amostras menos escuras, com intensidade próxima de cor vermelha e menor intensidade de cor azul em relação às obtidas neste trabalho.

Em comparação a cor da casca da jabuticaba “in natura”, onde foram obtidos os valores de $14,68 \pm 4,48$ para L^* , $3,29 \pm 1,58$ para a^* e $-1,22 \pm 0,87$ para b^* verifica-se para as partículas atomizadas com goma arábica, valores muito maiores para o parâmetro L^* , portanto podem ser consideradas muito mais claras. Isto porque se trata de um extrato preparado com cascas e

sementes, com presença de carreador, que exerce efeito diluente – como já foi discutido – e que provavelmente está com pH distinto da casca, pois é sabido que o pH exerce enorme influência na cor das antocianinas. As amostras apresentaram menor valor de a^* , o que indica coloração vermelha menos intensa que a casca, como esperado e em função dos fatores anteriormente discutidos. Já para o parâmetro b^* , que indica coloração azul, os valores das amostras foram próximos aos da casca da jabuticaba.

4.3.2.8. *Atividade antioxidante*

A atividade antioxidante das amostras produzidas com goma arábica foi determinada por três métodos: ORAC, DDPH e Folin-Ciocalteu (que quantifica fenólicos totais), como recomendado atualmente, devido às diferenças entre as capacidades sequestrantes dos vários radicais. A Tabela 4.15 apresenta os resultados obtidos para estas determinações.

Foram observadas diferenças significativas ($P < 0,05$) entre as amostras. A amostra relativa ao ensaio 2 é a que possuía o menor teor de goma arábica, portanto o maior teor de extrato de jabuticaba, logo de antocianinas (Tabela 4.4) e foi também, como esperado, a que apresentou maior teor de fenólicos totais e de atividade antioxidante pelos métodos DPPH e ORAC. O contrário ocorreu com a amostra relativa ao ensaio 5, por ter a menor concentração de antocianinas e de fenólicos. As amostras relativas aos ensaios 9 e 11, inicialmente tinham o mesmo teor de goma arábica (20%) e de extrato, todavia, em função das condições de processo, o ensaio 9 apresentou maior teor de antocianinas (Tabela 4.4), de fenólicos, e, portanto, de atividade antioxidante pelos dois métodos utilizados nesta determinação (Tabela 4.15).

O extrato em pó obtido apresentou alta concentração de fenóis e excelente atividade antioxidante. De fato, Reynertson et al. (2006) estudaram a capacidade antioxidante e anti-inflamatória de vários compostos da jabuticaba e reportaram que o extrato metanólico demonstrou forte atividade contra o radical DPPH (IC_{50} de 35 $\mu\text{g/mL}$). Estes autores identificaram na jabuticaba os seguintes compostos fenólicos com propriedade antioxidante: jaboticabina, 2-O-(3,4-dihidrobenzoil)-2,4,6-ácido trihidroxifenil, pyranocianina B, quercetina, isoquercitrina, quercimeritrina, quercitrina, rutina, myricitrina, ácido cinnâmico, O- ácido coumarico, ácido gálico, ácido protocatechuico, metil protocatechuato, e ácido elágico.

Segundo Reynertson et al. (2006), dos compostos identificados na jabuticaba, a jaboticabina e o 2-O-(3,4-dihidrobenzoil)-2,4,6-ácido trihidroxifenil, significativamente inibiram a produção de quimiocina interleucina (IL)-8, produzida depois do tratamento de células com fumaça de cigarro e também foram ativos contra células cancerígenas do cólon (HCT116). Estes resultados denotam a importância de trabalhos como o presente, que buscam o desenvolvimento de produtos à base de jabuticaba, visando ampliar seu consumo.

A capacidade antioxidante se mostrou relativamente elevada, comparada a estudos referentes a outras frutas. Gonçalves (2008) relatou valores inferiores para frutas como cambuci, graviola e carambola, que apresentaram valores para Folin-Ciocalteu respectivamente, 26, 8,2 e 9,6 mg equivalente de catequina/g de amostra b.s; por DPPH, 202, 26 e 53 μmoles equivalentes de Trolox/g de amostra e pelo método ORAC, respectivamente, 13,4, 156 e 173 μmoles equivalentes de Trolox/ g de amostra. Todavia, é

importante frisar que o produto do presente estudo é um extrato, onde os compostos fenólicos estão concentrados.

Neste trabalho obtiveram-se valores maiores do que os reportados por Barczak e Kolodziejczyk (2011), que estudaram a secagem por atomização de extrato de groselha preta com maltodextrina, e obtiveram o maior valor (45 $\mu\text{moles/g}$) pelo método DPPH, quando utilizaram a temperatura de secagem de 150°C.

Silva *et al.* (2010) estudaram a atividade antioxidante do extrato alcoólico da casca da jabuticaba atomizado com diferentes concentrações de goma arábica e maltodextrina, através do ensaio ABTS^{•+}. Foi observado valores inferiores ao do presente trabalho em relação à atividade antioxidante para os extrato secos com 30% de goma arábica ($66,24 \pm 15,10 \mu\text{M Trolox/g}$); e em relação à polifenóis totais obteve-se $77,53 \pm 0,93 \text{ mg ácido gálico/100g}$ para mesma amostra.

Tabela 4.15 – Fenólicos totais (por Folin-Ciocalteu), e atividade antioxidante (DPPH e ORAC) de extrato em pó obtido do resíduo do despulpamento da jabuticaba.

Amostra	Folin-Ciocalteu (mg equivalente de catequina/g de pó do) jabuticaba)	DPPH (μmoles equivalentes de Trolox/g de pó)	ORAC (μmoles equivalentes de Trolox/g de pó)
02	31,85±0,03 ^A	317,46±2,21 ^A	1662,241±7,52 ^A
05	19,41±0,02 ^C	148,26±7,91 ^D	736,40±29,18 ^D
09	22,92±0,88 ^B	250,12±7,16 ^B	1257,28±82,22 ^B
11	20,23±0,98 ^C	193,26±7,48 ^C	1026,49±34,81 ^C

Ensaio 2 - 190°C/30/ 14% de goma; Ensaio 5- 150°C/30/ 26% de goma; Ensaio 9 - 138°C/44/ 20% de goma e Ensaio 11 - 170°C/20/ 20% de goma.

Letras diferentes em uma mesma coluna indicam que houve diferença significativa entre as amostras (P<0,05).

4.3.2.9. Estudo da estabilidade

Após 120 dias de armazenamento das amostras em dissecadores contendo soluções saturadas de MgCl₂ (UR de 32,8%), foi possível estimar a estabilidade das antocianinas das amostras atomizadas com goma arábica. As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam a cinética de degradação ao longo do tempo do teor de antocianinas e variação de $\ln(C_t/C_0)$, respectivamente.

Figura 4.5 - Cinética de degradação das antocianinas nas partículas produzidas com goma arábica

Figura 4.6 - Cinética de degradação das antocianinas nas partículas produzidas com goma arábica: variação de $\ln(C/C_0)$, ao longo do tempo

A Tabela 4.16 apresenta os valores calculados de k (constante de velocidade de reação), de $t_{1/2}$ (tempo de meia-vida) e de R^2 das amostras de extrato de jabuticaba secas por *spray drying* utilizando goma arábica como agente carreador.

Tabela 4.16- Parâmetros cinéticos da degradação das antocianinas nas amostras encapsuladas com goma arábica

Ensaio	Perda total de antocianinas (%)	Tempo (dias)	k (dias ⁻¹)	t _{1/2} (dias)	R ²
Goma 02	24,39	t < 30	0,0067	102,92	1,00
		30 < t < 90	0,0034	200,89	0,96
		90 < t < 120	0,0023	301,36	1,00
Goma 05	25,36	0 < t < 120	0,0026	266,59	0,99
Goma 09	47,82	t < 30	0,0011	627,24	1,00
		30 < t < 60	0,0034	203,56	1,00
		60 < t < 90	0,0026	261,89	1,00
		t > 90	0,0054	127,85	1,00
Goma 11	23,24	t < 30	0,0044	156,63	1,00
		30 < t < 60	0,0032	211,67	1,00
		t > 60	0,0023	301,36	0,89

Ensaio 2 - 190°C/30/ 14% de goma; Ensaio 5- 150°C/30/ 26% de goma; Ensaio 9 - 138°C/44/ 20% de goma e Ensaio 11 - 170°C/20/ 20% de goma.

A degradação das antocianinas presentes nas amostras Goma 02 e Goma 09 apresentaram três cinéticas de primeira ordem, a Goma 11 apresentou quatro cinéticas de primeira ordem e Goma 05 apenas uma cinética.

Para a Goma 02, a primeira foi até o tempo de 30 dias (primeiro ponto de análise) com velocidade de degradação maior, e a segunda até 90 dias com velocidade menor e a terceira até 120 dias com velocidade de degradação ainda menor.

Para a amostra Goma 09, a primeira cinética de primeira ordem foi até o tempo de 30 dias (primeiro ponto de análise) com velocidade de degradação menor, a segunda até 60 dias com velocidade de degradação maior, a terceira até 90 dias com velocidade menor que a obtida na segunda, e a quarta cinética até o tempo final com a maior velocidade de degradação dessa amostra.

Para a Goma 11, a primeira cinética de primeira ordem foi até o tempo de 30 dias com velocidade de degradação maior, apresentando velocidade de degradação menor na segunda até 60 dias e menor velocidade ainda na terceira após 60 dias.

A amostra que apresentou maior velocidade de degradação das antocianinas, durante os primeiros 30 dias e, conseqüentemente, menor tempo de meia-vida, foi a Goma 02, provavelmente por ter a menor concentração de goma arábica (14%), material que poderia proteger o pigmento. Outro fato que poderia explicar sua maior degradação é sua alta higroscopicidade (65,28 g água/100 g de pó). De fato, Cai e Corke (2000), ao secarem pigmentos extraídos do amarantho por *spray drying*, observaram que amostras com maior higroscopicidade apresentaram menor retenção das betacianinas, por adsorverem mais água e estarem mais susceptíveis às reações de degradação.

O produto que apresentou maior perda total de antocianinas (47,82%) foi a Goma 09, principalmente nos últimos 30 dias do experimento, onde apresentou grande velocidade de degradação do pigmento.

Tonon (2009), ao atomizar polpa de açaí com goma arábica, obteve valores semelhantes de constante de velocidade de degradação e conseqüentemente de tempo de meia-vida para os pós obtidos, e também

observou uma diminuição de k (dias^{-1}) no decorrer do tempo, assim como observado no presente trabalho, com exceção da Goma 09.

Ersus & Yurdagel (2007), ao estudarem a microencapsulação das antocianinas da cenoura preta com maltodextrina, mantendo os pós em temperatura de 25°C durante 64 dias, obtiveram valores de k de 0,0023, tempo de meia vida de 300 dias, chegando a 33% de perda da quantidade de antocianinas, valores próximos ao obtido no presente trabalho.

Em geral, os extratos oriundos da jabuticaba atomizados com goma arábica apresentaram menor perda de antocianinas no decorrer do tempo se comparado com os atomizados com maltodextrina, indicando que a goma se mostrou mais eficaz na proteção do pigmento contra a degradação.

4.4. Conclusões

Considerando-se os objetivos propostos e os resultados obtidos, pode-se concluir que é possível obter pigmentos em pó a partir do resíduo do despolpamento da jabuticaba, utilizando goma arábica como agente carreador e que estes são altamente solúveis, porém relativamente higroscópicos, que possuem tamanho, formato e umidade dentro do esperado para pós obtidos por esta técnica, quando se utiliza goma arábica como carreador.

Os pós apresentam boa retenção de antocianinas, que é relativamente estável, e atividade antioxidante, mostrando o grande potencial de uso deste resíduo como matéria prima para obtenção de um pigmento natural e com propriedade funcional – produto que atende aos anseios da indústria por novas fontes de baixo custo para obtenção de pigmentos naturais e dos consumidores por alimentos funcionais.

4.5. Referências

BAKOWSKA-BARCZAK, A.M.; KOŁODZIEJCZYK, P.P. Black currant polyphenols: Their storage stability and microencapsulation. **Industrial Crops and Products**, v.34 , p.1301-1309, 2011.

BAKOWSKA, A.M., KUCHARSKA, A.Z., OSZMIANSKI, J., The effects of heating, UV irradiation and storage on stability of anthocyanin-polyphenol copigment complex. **Food Chemistry** v. 81, p. 349–355, 2003.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2003.

BE MILLER, J.N.; WHISTLER, R.L. Carbohydrates. In: FENNEMA, O.R. **Food Chemistry**. New York, Marcel Dekker, p.157-224, 1996.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT – Food Science and Technology**, v.28, n.1, p.25-31, 1995.

CAI, Y.Z.; CORKE, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthus* betacyanin pigments. **Journal of Food Science**, v.65, n.6, p.1248-1252, 2000.

CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P.C.; RAMOS, A.M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.5, n.4, p.420-428, 2005.

COMUNIAN, T.A.; QUINTERO, E.S.M.; THOMAZINI, M.; BALIEIRO, J.C.C.; PICCONE, P.;PITTIA, P.; FAVARO-TRINDADE, C.S. 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.

DIB TAXI, C.M.; MENEZES, H.C., SANTOS, A.B.; GROSSO, C.R. Study of the microencapsulation of camu-camu (*Myrciaria dubia*) juice. **Journal of Microencapsulation**, v.20, n.4, p.443-448, 2003.

ENDO, E.; BORGES, S.V.; DAIUTO, E.R.; CEREDA, M.P.; AMORIM, E. Avaliação da vida de prateleira do suco de maracujá (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*) desidratado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.2, p.382-386, 2007.

ERSUS, S.; YURDAGEL, U. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray dryer. **Journal of Food Engineering**, v.80, n.3, p.805-812, 2007.

FAVARO-TRINDADE C.S., SANTANA A.S., MONTERREY-QUINTERO E.S., TRINDADE M.A., F.M. NETTO. The use of spray drying technology to reduce bitter taste of casein hydrolysate. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 336–340, 2010.

FAVARO-TRINDADE C.S., PINHO S.C., ROCHA, G.A. Revisão: Microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Braz. J. Food Technol.**, v. 11, n. 2, p. 103-112, 2008.

FRANCIS, F.J. Analysis of anthocyanins. In MARKAKIS, P. (Ed.). **Anthocyanins as Food Colors**, New York, Academic Press, p.182-205, 1982.

GONÇALVES, A.E.S.S. **Avaliação da capacidade antioxidante de frutas e polpas de frutas nativas e determinação dos teores de flavonóides e vitamina C**. São Paulo, 2008. 88p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo.

HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R.L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, p.1841-1856, 2005.

NETO, C.C. Cranberry and blueberry: evidence for protective effects against cancer and vascular diseases. **Mol. Nutrition Food Research**, v. 51, p. 652–664, 2007.

OU, B.; HAMPSCH-WOODILL, M.; PRIOR, R.L. Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.49, n.10, p.4619-4626, 2001.

PAPADAKIS, S.E.; GARDELI, C.; TZIA, C. Spray drying of raisin juice concentrate. **Drying Technology**, v.24, n.2, p.173-180, 2006.

PRIOR, R.L.; WU, X.; SCHAICH, K. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 53: 4290-4302, 2005.

RÉ, M.I. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology**, v.16, n.6, p.1195-1236, 1998.

REYNERTSON, K. A., WALLACE, A. M., ADACHI, S., GIL, R. R., YANG, H., BASILE, M. J., D'ARMIENTO, J., WEINSTEIN, I. B., & KENNELLY, E. J. (). Bioactive depsides and anthocyanins from jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*). **Journal of Natural Products**, 69, 8, p. 1228–1230, 2006.

ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I.; TALMON, Y. A scanning electron microscopy study of microencapsulation. **Journal of Food Science**, v.50, n.1, p.139-144, 1985.

SEERAM, N.P., MOMIN, R.A., NAIR, M.G., BOURQUIN, L.D., Cyclooxygenase inhibitory and antioxidant cyanidin glycosides in cherries and berries. **Phytomedicine**, v.8, p. 362–369. 2001.

SILVA, G.J.F.; CONSTANT, P.B.L.; FIGUEIREDO, R.W.; MOURA, S.M. Formulação e estabilidade de corantes de antocianinas extraídas das cascas de jabuticaba (*Myrciaria ssp.*). **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 21, n. 3, p.429-436, set. 2010.

SINGLETON, V.L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTOS, R.M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-ciocalteu reagent. **Methods of Enzymology**, v. 299, p.152-178, 1999.

SOOBRAATTEE, M.A., BAHORUN, T., ARUOM, O.I., Chemopreventive actions of polyphenolic compounds in cancer. **Biofactors**, v. 27, p. 19–35, 2006.

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

TONON, R.V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleracea* Mart) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v.88, n.3, p. 411-418, 2008.

TONON, R.V. **Secagem por atomização do suco de açai: influencia das variáveis do processo, qualidade e estabilidade do produto**. Campinas, 2009. 210p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

VALDUGA, E.; LIMA, L.; PRADO, R.; PADILHA, F.F.; TREICHEL, H. Extração, secagem por atomização e microencapsulamento de antocianinas do bagaço da uva “Isabel” (*Vitis Labrusca*). **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 5, p.1568-1574, 2008.

VARDIN, H.; YASAR, M. Optimisation of pomegranate (*Punica granatum* L.) juice spray drying as affected by temperature and maltodextrin content. **International Journal of Food Science & Technology**. V.47, p. 167-176, 2012.

ZANATTA, C.F.; CUEVAS, E.; BOBBIO, F.O.; WINTERHALTER, P.; MERCADANTE, A.Z. Determination of anthocyanins from camu-camu (*Myrciaria dúbia*) by HPCL-PDA, HPLC-MS and NMR. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, n.24, p.9531-9535, 2005.