UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

PATRÍCIA ARGEMIRA DA COSTA ARAÚJO

**Estudo da cinética de secagem de resíduo industrial de camu-
camu (*Myrciaria dubia*), caracterização e extração por líquido
pressurizado de seus compostos ativos**

PATRÍCIA ARGEMIRA DA COSTA ARAÚJO

**Estudo da cinética de secagem de resíduo industrial de camu-
camu (*Myrciaria dubia*), caracterização e extração por líquido
pressurizado de seus compostos ativos**

VERSÃO CORRIGIDA

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

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos

Orientadora: Profa. Dra. Rosemary Aparecida de Carvalho

Coorientadora: Profa. Dra. Denise Osiro

Pirassununga

2019

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A663e Araújo, Patrícia Argemira da Costa
Estudo da cinética de secagem de resíduo industrial de camu-camu (*Myrciaria dubia*), caracterização e extração por líquido pressurizado de seus compost / Patrícia Argemira da Costa Araújo ; orientador Profa. Dra. Rosemary Aparecida de Carvalho ; coorientador Profa. Dra. Denise Osiro. -- Pirassununga, 2019.
93 f.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo.

1. Subproduto. 2. Flavonoides. 3. Compostos fenólicos. 4. Atividade antioxidante. I. Carvalho, Profa. Dra. Rosemary Aparecida de , orient. II. Osiro, Profa. Dra. Denise, coorient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

A Deus, porque sem ele não teria chegado até aqui.

Aos meus pais por todos os conselhos, por serem meu exemplo de boa conduta e persistência e por acreditarem em mim, mesmo quando eu descreditei.

Ao meu esposo pelo amor, companheirismo, por me apoiar sempre e suportar minhas ausências.

A minha orientadora, Profa. Dra. Rosemary Aparecida de Carvalho, pela oportunidade, pelos ensinamentos, incentivo e compreensão.

A minha coorientadora, Profa. Dra. Denise Osiro, por estar sempre disponível a ajudar, pelo apoio e contribuição no trabalho.

A Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA) pela oportunidade e pelo acolhimento.

A todos os professores da FZEA que contribuíram para a minha formação e conhecimento e, especialmente, ao Prof. Dr. Paulo Sobral, a Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues e a Profa. Dra. Alessandra Lopes de Oliveira.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro (Processo: 2016/16250-4).

A Doce Fruta pela doação do resíduo industrial de camu-camu, fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos de laboratório do Departamento de Engenharia de Alimentos (ZEA) pela disponibilidade em ajudar sempre.

Aos colegas de laboratório pelo companheirismo, pela ajuda e por todos os bons momentos que compartilhamos.

*“Tudo aquilo que o homem ignora não existe para ele.
Por isso, o universo de cada um se resume ao
tamanho de seu saber.”*

Albert Einstein

RESUMO

ARAÚJO, P. A. C. **Estudo da cinética de secagem de resíduo industrial de camu-camu (*Myrciaria dubia*), caracterização e extração por líquido pressurizado de seus compostos ativos**. 2019. 93 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2019.

O camu-camu (*Myrciaria dubia*), fruto tropical nativo da região amazônica, é uma das fontes mais ricas de vitamina C, possui elevada capacidade antioxidante, compostos fenólicos, carotenoides e flavonoides. No entanto, devido a sua acidez e sabor amargo, o fruto é pouco consumido *in natura*, tem sido comercializado na forma de polpa, suco ou como suplemento de vitamina C. No processamento industrial o despulpamento gera um resíduo, constituído de casca, sementes e polpa residual, contendo elevadas concentrações de compostos ativos. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da temperatura de secagem na concentração de compostos ativos do resíduo industrial de camu-camu e avaliar a cinética de extração em diferentes condições de temperatura e tempo de extração, utilizando-se a técnica de extração por líquido pressurizado (PLE). O resíduo industrial de camu-camu foi submetido à secagem nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C. Os parâmetros dos modelos matemáticos de Henderson Pabis, Page, Page modificado, Lewis e Logarítmico foram ajustados aos dados experimentais de secagem. Os resíduos secos foram caracterizados em relação aos compostos ativos (compostos fenólicos totais, antocianinas, flavonoides e carotenoides), composição centesimal e de minerais. A cinética de extração dos compostos ativos do resíduo de camu-camu foi realizada por PLE em diferentes tempos de extração (1 a 30 minutos), nas temperaturas de 60 e 80°C, como solvente foi utilizada solução hidroalcoólica de etanol (80%). Os parâmetros do modelo de Peleg foram ajustados aos dados da cinética de extração. Para determinação da melhor condição de extração os extratos foram avaliados quanto ao conteúdo de compostos fenólicos totais, flavonoides e rendimento global. O extrato otimizado foi caracterizado em relação à atividade antioxidante pelos métodos de captura do radical DPPH●, redução do ferro (FRAP) e captura do radical peroxila (ORAC). O modelo de Page apresentou melhor ajuste dos dados experimentais de secagem, apresentando maiores valores de coeficiente de correlação (R^2) e menores valores de qui-quadrado reduzido (χ^2) e erro médio quadrático (RMSE). O resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem a 60 °C apresentou maior conteúdo de compostos fenólicos, flavonoides e antocianinas. O extrato obtido a temperatura de 80 °C por 10 minutos apresentou maior rendimento global e conteúdo de compostos fenólicos. O extrato obtido com a melhor condição de extração (80 °C por 10 minutos) apresentou atividade antioxidante igual a 4,29 mg/mL, 1031,83 µmol de trolox equivalente/100 g BS e 35,98 mmol de trolox equivalente/100 g BS, avaliada pelos métodos DPPH●, FRAP e ORAC, respectivamente.

Palavras-chave: subproduto, flavonoides, compostos fenólicos, atividade antioxidante.

ABSTRACT

ARAÚJO, P. A. C. **Study of drying kinetics of camu-camu (*Myrciaria dubia*) industrial byproduct, characterization and pressurized liquid extraction of its active compounds.** 2019. 93 f. M. Sc. Dissertation - Faculty of Animal Science and Food Engineering, University of São Paulo, Pirassununga, 2019.

Camu-camu (*Myrciaria dubia*), a tropical fruit native to the Amazon region, is one of the richest sources of vitamin C, has a high antioxidant capacity, phenolic compounds, carotenoids, and flavonoids. However, due to its acidity and bitter taste, the fruit is little consumed *in natura*, it has been commercialized in the form of pulp, juice or as vitamin C supplementation. In industrial processing, the pulp generates a residue, consisting of shell, seeds and residual pulp containing high concentrations of active compounds. The aim of this work was to evaluate the effect of the drying temperature on the concentration of active compounds of camu-camu industrial byproduct, and to evaluate the extraction kinetics as a function of temperature and extraction time, using the pressurized liquid extraction technique (PLE). The industrial camu-camu byproduct was dried at temperatures of 40, 50 and 60 °C. The parameters of the mathematical models of Henderson Pabis, Page, modified Page, Lewis and Logarithmic were adjusted to the experimental drying data. The dry residues were characterized in relation to the active compounds (total phenolic compounds, anthocyanins, flavonoids, and carotenoids), centesimal composition and minerals. The kinetics of extraction of the active compounds from the camu-camu byproduct were performed by PLE at different extraction times (1 to 30 minutes), at temperatures of 60 and 80 °C, as the solvent was used ethanol hydroalcohol solution (80%). Peleg model parameters were adjusted to the extraction kinetics data. In order to determine the best extraction condition, the extracts were evaluated for the content of total phenolic compounds, flavonoids, and global yield. The optimized extract was characterized in relation to the antioxidant activity by the methods of DPPH • radical capture, ferric reducing antioxidant power (FRAP) and oxygen radical absorbance capacity (ORAC). The Page model presented better adjustment of the experimental drying data, presenting higher values of correlation coefficient (R^2) and lower values of reduced chi-square (χ^2) and root mean square error (RMSE). The industrial residue of camu-camu dried at 60 °C showed higher content of phenolic compounds, flavonoids, and anthocyanin. The extract obtained at temperature of 80 °C for 10 minutes presented higher overall yield and phenolic content. The extract obtained with the best extraction condition (80 °C for 10 minutes) showed antioxidant activity equal to 4.29 mg / mL, 1031.83 μ mol trolox equivalent / 100 g BS and 35.98 mmol trolox equivalent / 100 g BS, evaluated by DPPH •, FRAP and ORAC methods, respectively.

Keywords: byproduct, flavonoids, phenolic compounds, antioxidant activity.

Lista de Tabelas

Tabela 1. Teores de ácido ascórbico no fruto, polpa, resíduo e casca de camu-camu.	20
Tabela 2. Conteúdo de compostos ativos na polpa, resíduo e casca de camu-camu	21
Tabela 3. Parâmetros de extração por líquido pressurizado (PLE) de resíduos de frutas.	26
Tabela 4. Conteúdo de compostos ativos e atividade antioxidante de extratos de resíduos de frutas obtidos por extração por líquido pressurizado (PLE).	27
Tabela 5. Modelos matemáticos utilizados para ajuste das curvas de secagem.	31
Tabela 6. Valores de R^2 (coeficiente de correlação), χ^2 (qui-quadrado reduzido) e RMSE (erro médio quadrático) dos modelos utilizados nos ajustes das curvas de secagem de resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60).	47
Tabela 7. Valores da constante de secagem (K) e constantes dos diferentes modelos utilizados (a , c e n) nos ajustes dos dados das curvas de secagem do resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C.	48
Tabela 8. Conteúdo de água, atividade de água (a_w) e pH do resíduo industrial de camu-camu <i>in natura</i> (RCCIN) e submetido a secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60).	50
Tabela 9. Luminosidade (L^*), croma a^* (a^*), croma b^* (b^*), croma C^* (C^*), ângulo de tonalidade ($^\circ$ hue) e diferença de cor (ΔE) do resíduo industrial de camu-camu <i>in natura</i> (RCCIN) e submetido a secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60).	52
Tabela 10. Composição centesimal do resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60).	53
Tabela 11. Composição de minerais do resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60).	54
Tabela 12. Conteúdo de compostos ativos: compostos fenólicos totais, flavonoides, antocianinas e carotenoides, em base seca, do resíduo industrial de camu-camu <i>in natura</i> (RCCIN) submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60).	59
Tabela 13. Valores de área e atribuição das bandas de absorção presentes nos espectros de FTIR de resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60).	65

Tabela 14. Conteúdo de compostos fenólicos totais do extrato de resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60), obtidos utilizando-se a técnica de extração por líquido pressurizado (PLE) nas temperaturas de 60 e 80 °C em diferentes tempos de extração.	69
Tabela 15. Conteúdo de flavonoides do extrato de resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60), obtidos utilizando-se a técnica de PLE nas temperaturas de 60 e 80 °C em diferentes tempos de extração.	71
Tabela 16. Rendimento global do extrato de resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60), obtidos utilizando-se a técnica de extração por líquido pressurizado (PLE) nas temperaturas de 60 e 80 °C em diferentes tempos de extração.	72
Tabela 17. Parâmetros de ajuste pelo modelo de Peleg dos dados experimentais da cinética de extração de compostos fenólicos do resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60), obtidos utilizando-se a técnica de PLE nas temperaturas de 60 e 80 °C em diferentes tempos de extração.	74
Tabela 18. Parâmetros de ajuste dos dados experimentais da cinética de extração de flavonoides do resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60), obtidos utilizando-se a técnica de PLE nas temperaturas de 60 e 80 °C em diferentes tempos de extração pelo modelo de Peleg.	75
Tabela 19. Parâmetros de ajuste dos dados experimentais de rendimento global da cinética de extração do resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60), obtidos utilizando-se a técnica de PLE nas temperaturas de 60 e 80 °C em diferentes tempos de extração pelo modelo de Peleg.	77
Tabela 20. Parâmetros de cor e pH do extrato otimizado do resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem na temperatura de 60 °C (RCC60), obtido utilizando-se a técnica de PLE na temperatura 80 °C.	79
Tabela 21. Atividade antioxidante avaliada pelos métodos DPPH●, FRAP e ORAC, e taninos do extrato otimizado do resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem na temperatura de 60 °C (RCC60), obtido utilizando-se a técnica de PLE na temperatura 80 °C.	82

Lista de Figuras

Figura 1. Frutos do camu-camu (<i>Myrciaria dúbia</i>): (a) inteiros e (b) fruto partido.	18
Figura 2. Camucamuzeiro (<i>Myrciaria dubia</i>) com frutos, em área inundada.	19
Figura 3. Fluxograma do processamento industrial do camu-camu.	29
Figura 4. Resíduo de camu-camu <i>in natura</i> , descongelado.	30
Figura 5. Cadinho de quartzo com resíduo seco de camu-camu.	33
Figura 6. Equipamento utilizado para extração por líquido pressurizado: A: ASE® 150, Dionex; B: reservatório de solvente; C: forno e célula de extração; D: manômetro controlador de pressão; E: painel para controle; F: frasco coletor de extrato.	38
Figura 7. Resíduo de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C.	44
Figura 8. Razão de umidade em função do tempo de secagem para resíduo de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C.	44
Figura 9. Ajustes dos parâmetros dos modelos matemáticos aos dados experimentais de razão de umidade em função do tempo para resíduo de camu-camu submetido à secagem na temperatura de 40 °C.	45
Figura 10. Ajustes dos parâmetros dos modelos matemáticos aos dados experimentais de razão de umidade em função do tempo para resíduo de camu-camu submetido à secagem na temperatura de 50 °C.	46
Figura 11. Ajustes dos parâmetros dos modelos matemáticos aos dados experimentais de razão de umidade em função do tempo para resíduo de camu-camu submetido à secagem na temperatura de 60 °C.	46
Figura 12. a) espectros de FTIR das amostras de resíduo industrial de camu-camu submetido a secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60) na região de 4000 a 400cm ⁻¹ . b) Espectro de FTIR com segunda derivada e análise de ajuste do sinal ("fitting") das bandas de absorbância da amostra RCC40 de 3700 a 2400 cm ⁻¹ . c) de 1800 a 800 cm ⁻¹	64
Figura 13. Exemplos de extratos hidroalcoólicos do resíduo de camu-camu obtidos a 80°C em diferentes tempos de extração utilizando-se a técnica de extração por líquido pressurizado (PLE). ..	66
Figura 14. Ajustes dos parâmetros do modelo de Peleg aos dados experimentais de compostos fenólicos em função do tempo de extração.	73

Figura 15. Ajustes dos parâmetros do modelo de Peleg aos dados experimentais de flavonoides em função do tempo de extração.....	75
Figura 16. Ajustes dos parâmetros do modelo de Peleg aos dados experimentais de rendimento em função do tempo de extração.....	76
Figura 17. Extrato do resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem na temperatura de 60 °C (RCC60), obtido utilizando-se a técnica de extração por líquido pressurizado (PLE) na temperatura 80 °C por 10 minutos.....	78

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Resíduos agroindustriais	17
2.2	Camu-camu	17
2.3	Compostos ativos do camu-camu e seu resíduo industrial.....	19
2.4	Secagem	22
2.5	Extração	23
2.5.1	Extração por líquido pressurizado	24
3	OBJETIVOS GERAIS.....	28
3.1	Objetivos específicos.....	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1	Materiais	29
4.2	Determinação da cinética de secagem do resíduo industrial de camu-camu.....	30
4.3	Modelagem matemática dos dados de cinética de secagem do resíduo industrial de camu-camu	31
4.4	Caracterização do resíduo industrial de camu-camu.....	32
4.4.1	pH	32
4.4.2	Conteúdo de água	32
4.4.3	Atividade de água	33
4.4.4	Parâmetros de cor	33
4.4.5	Composição centesimal	34
4.4.6	Conteúdo de minerais	34
4.5	Compostos ativos do resíduo industrial de camu-camu	34
4.5.1	Concentração de fenólicos totais	34
4.5.2	Concentração de flavonoides	35
4.5.3	Concentração de antocianinas	36
4.5.4	Concentração de carotenoides	36
4.6	Espectroscopia de FTIR	37
4.7	Extração de compostos ativos utilizando-se a técnica extração por líquido pressurizado (PLE)	37
4.7.1	Cinética de extração do resíduo industrial de camu-camu	38
4.7.2	Rendimento global dos extratos de camu-camu.....	39

4.7.3	Modelagem matemática dos dados de cinética extração do resíduo industrial de camu-camu	39
4.8	Potencial antioxidante	40
4.8.1	Atividade antioxidante pelo método de captura do radical livre DPPH●.....	40
4.8.2	Atividade antioxidante pelo método de redução do ferro (FRAP).....	41
4.8.3	Atividade antioxidante pelo método de captura do radical peroxila (ORAC)	41
4.9	Concentração de taninos	42
4.10	Análise estatística.....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	Cinética de secagem do resíduo industrial de camu-camu	43
5.2	Modelagem matemática dos dados de cinética de secagem do resíduo industrial de camu-camu	44
5.3	Caracterização do resíduo industrial de camu-camu <i>in natura</i> e submetido à secagem em diferentes temperaturas	48
5.3.1	pH	48
5.3.2	Conteúdo de água	49
5.3.3	Atividade de água.....	49
5.3.4	Parâmetros de cor	50
5.3.5	Composição centesimal	52
5.3.6	Conteúdo de minerais	53
5.4	Compostos ativos do resíduo industrial de camu-camu	55
5.4.1	Concentração de fenólicos totais	55
5.4.2	Concentração de flavonoides	56
5.4.3	Concentração de antocianinas	57
5.4.4	Concentração de carotenoides	58
5.4.5	Espectroscopia de FTIR	59
5.5	Cinética de extração do resíduo industrial de camu-camu	66
5.5.1	Conteúdo de compostos fenólicos totais dos extratos de camu-camu.....	66
5.5.2	Conteúdo de flavonoides dos extratos de camu-camu	70
5.5.3	Rendimento global dos extratos de camu-camu.....	71
5.5.4	Modelagem matemática dos dados de cinética de extração do resíduo industrial de camu-camu.....	72
5.6	Caracterização do extrato de camu-camu	77

5.6.1	pH do extrato de camu-camu	78
5.6.2	Parâmetros de cor do extrato de camu-camu	78
5.6.3	Atividade antioxidante pelo método de captura do radical livre DPPH•	79
5.6.4	Atividade antioxidante pelo método de redução do ferro (FRAP)	81
5.6.5	Atividade antioxidante pelo método de captura do radical peroxila ORAC	81
5.6.6	Taninos	81
6	CONCLUSÕES	83
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

1 INTRODUÇÃO

Um dos setores de maior destaque no Brasil é a fruticultura devido a grande variedade de frutas produzidas em diferentes regiões do país (SEBRAE, 2015). Grande parte da produção de frutas no Brasil é processada, principalmente para a obtenção e comercialização de sucos, néctares e polpas (SEBRAE, 2015). O processamento industrial de frutas gera grandes volumes de resíduos sólidos, estes resíduos agroindustriais aumentam a produção de lixo orgânico e seu tratamento inadequado pode levar a graves problemas ambientais (HAAS et al., 2017). Em contrapartida, os resíduos agroindustriais de frutas e vegetais são boas fontes de compostos ativos, por esta razão sua exploração e aproveitamento na alimentação é um campo promissor que necessita de investigação científica para aplicação destes resíduos (SCHIEBER; STINTZING; CARLE, 2001).

Os compostos ativos são considerados metabolitos secundários e são classificados como compostos não nutricionais, no entanto, são indispensáveis para a promoção da saúde humana (PATIL et al., 2009). Os compostos ativos provenientes de frutas e vegetais possuem elevada capacidade antioxidante e são importantes para prevenir o estresse oxidativo e evitar doenças crônicas (BARBA et al., 2017). Têm potencial para prevenir doenças, como câncer, doenças cardíacas e diabetes (PATIL et al., 2009).

O Camu-camu (*Myrciaria dubia*) é um fruto tropical nativo da região amazônica (AKTER et al., 2011). Está entre as fontes mais ricas de vitamina C, além de ser fonte promissoras de diversos compostos ativos, podendo ser utilizado como um alimento funcional (AKTER et al., 2011). Além da vitamina C, os principais compostos ativos presentes no camu-camu são os compostos fenólicos, antocianinas, flavonoides e carotenoides (CHIRINOS et al., 2010). É um dos poucos frutos da região amazônica que tem sido explorado com propósitos comerciais (AGUIAR; SOUZA, 2016). No Brasil, o fruto ainda é pouco conhecido, mas tem sido muito procurado pelo mercado internacional, principalmente pelos japoneses, americanos e europeus (YUYAMA, 2011).

Devido ao seu sabor ácido, o camu-camu é pouco consumido *in natura*, tem sido processado e consumido principalmente na forma de suco, polpa congelada e concentrados (AGUIAR; SOUZA, 2016). Seu processamento resulta na geração de quantidades consideráveis de resíduos, constituído de casca, sementes e polpa residual. Myoda et al. (2010) relatam que os compostos ativos dos frutos estão, na sua maioria, concentrados principalmente na casca e sementes. Diversos autores tem reportado a elevada concentração de compostos ativos do resíduo de camu-camu, como vitamina C

(CORREA et al., 2011; FRACASSETTI et al., 2013; NEVES et al., 2015), compostos fenólicos (DE AZEVÊDO et al., 2014; FRACASSETTI et al., 2013; MYODA et al., 2010; NEVES et al., 2015), flavonoides, antocianinas e carotenoides (DE AZEVÊDO et al., 2014; NEVES et al., 2015). Assim, o aproveitamento das cascas e sementes como alimentos funcionais e aditivos alimentares podem ser benéficas para a indústria processadora do fruto (KANESHIMA et al., 2016). No entanto, há poucos estudos na literatura sobre a recuperação e preservação dos compostos ativos presentes no resíduo industrial de camu-camu.

O uso de técnicas de extração avançadas e ambientalmente limpas permite a obtenção dos compostos ativos de interesse com uso de processos de extração mais eficientes e também minimiza o uso de solventes orgânicos tóxicos (HAYES, 2012). No entanto, parâmetros de extração como temperatura, pressão, solventes, entre outros, devem ser testados para estudar sua influência no resultado do processo de extração empregado (HAYES, 2012).

A extração por líquido pressurizado é uma técnica na qual a amostra é submetida à temperatura e pressão controladas na presença de solventes líquidos (SANAGI et al., 2005). É uma técnica interessante porque permite realizar uma extração rápida consumindo pouco solvente (SANTOS; VEGGI; MEIRELES, 2012). Apresenta também como vantagens, tempo de extração reduzido e o uso de solventes classificados como Geralmente Reconhecidos como Seguros (GRAS) (HERRERO et al., 2013). A maioria dos trabalhos na literatura realiza a extração de compostos ativos de diferentes matrizes utilizando extração convencional. O método de extração por líquido pressurizado se mostra como uma opção promissora para extração de compostos ativos de camu-camu.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduos agroindustriais

A fruticultura é um setor do agronegócio que tem elevada relevância para a economia brasileira e coloca o Brasil em terceiro lugar na produção de frutas no mundo (SEBRAE, 2015). Em 2013, o Brasil produziu 43,6 milhões de toneladas de frutas, sendo que 23,8 milhões de toneladas foram processadas pela indústria (SEBRAE, 2015). Devido ao aumento da produção neste setor o processamento de frutas resulta em quantidades consideravelmente altas de subprodutos (SCHIEBER; STINTZING; CARLE, 2001).

Os resíduos agroindustriais, provenientes do processamento industrial de alimentos, representam uma grande preocupação para o setor, por sua disposição inadequada pode levar a sérios impactos ambientais e prejuízos econômicos (HAAS et al., 2017). O descarte destes subprodutos representa um problema crescente, uma vez que, o material vegetal possui características favoráveis à deterioração microbiana, limitando assim sua exploração adicional (SCHIEBER; STINTZING; CARLE, 2001). Além disto, as indústrias de processamento geralmente enfrentam problemas de espaço, regulamentação, além de outros fatores econômicos, que podem dificultar o descarte adequado destes resíduos. Por vezes, o processamento de resíduos é considerado de valor insignificante quando comparado ao fruto processado, principalmente para micro e pequenas empresas (BANERJEE et al., 2017). As estratégias para reutilização dos resíduos agroindustriais atualmente são limitadas à sua utilização como adubo e na alimentação animal (PLAZZOTTA; MANZOCCO; NICOLI, 2017).

No entanto, os resíduos industriais de frutas e vegetais podem apresentar um conteúdo muito alto de compostos ativos (KOWALSKA et al., 2017). No processamento industrial do camu-camu o subproduto é gerado em grande escala (KANESHIMA et al., 2013). A valorização destes resíduos e subprodutos da indústria de alimentos pode contribuir para uma cadeia alimentar sustentável do ponto de vista ambiental e econômico (KOWALSKA et al., 2017).

2.2 Camu-camu

O Camu-camu (*Myrciaria dubia*) é um fruto típico da região amazônica que pertence à família *Myrtaceae* (AKTER et al., 2011). O fruto (Figura 1), também conhecido como caçari ou araçá d'água, possui de 1,0 a 3,2 cm de diâmetro, pele fina e brilhante que varia de verde-pálido a vermelho escuro

ou até mesmo roxo escuro, quando maduro (RODRIGUES et al., 2001). Possui mesocarpo carnoso, esbranquiçado e de sabor cítrico (YUYAMA, 2011). Sua polpa é succulenta e extremamente ácida, contendo em seu interior uma a quatro sementes por fruto (RODRIGUES et al., 2001).

Figura 1. Frutos do camu-camu (*Myrciaria dúbia*): (a) inteiros e (b) fruto partido.

(a): (YUYAMA, 2011). (b): Fonte: The Most Popular Superfood-Camu camu. Living green newflash, 23 mar. 2014. Disponível em: <http://living-green-newflash.com/popular-superfood-camu-camu/>. Acesso em 23/10/2018.

O camu-camu é um fruto sazonal, o camucamuzeiro tem período de colheita que varia de dezembro a maio (RODRIGUES et al., 2001). O fruto era utilizado pelos índios como isca para pesca, porém o interesse em seu consumo se deu devido à elevada concentração de vitamina C (MAEDA; ANDRADE, 2003). É encontrado no Estado do Pará (Rios Tocantins e Trombetas), na Amazônia Central (Manaus e Manacapuru), em Roraima e no Peru (SMIDERLE; SOUSA, 2008). O seu cultivo está sendo introduzido também no interior do estado de São Paulo, principalmente na região do Vale do Ribeira, Iguape, Registro (YUYAMA, 2011), Mirandópolis e na região do baixo Tietê, que por serem regiões de mangues com clima quente e úmido, possuem condições adequadas para o crescimento do fruto, semelhantes às encontradas na Amazônia (ZANATTA, 2004).

É um fruto silvestre que ocorre naturalmente em regiões alagadas ou periodicamente alagadas (Figura 2) como as margens de rios, lagos e planícies inundadas na bacia do rio Amazonas (MAEDA; ANDRADE, 2003). Estas áreas possuem baixo valor comercial, dessa forma, o camu-camu é também uma interessante fonte de renda para agricultores da região amazônica por apresentar baixo custo de cultivo (CORREA et al., 2011).

Figura 2. Camucamuzeiro (*Myrciaria dubia*) com frutos, em área inundada.

Fonte: Camu-Camu Raintree Health. Disponível em: <http://www.raintree-health.com/camu-camu-powder-myrciaria-dubia/>. Acesso em 27/12/2018.

Os principais mercados de exportação do camu-camu tem sido o Japão, a União Europeia e os Estados Unidos, na forma de polpa congelada, extrato seco e suco (FUJITA et al., 2013), oferecendo assim um grande potencial para exportação. Devido ao seu elevado conteúdo de vitamina C, o fruto tem sido utilizado também na produção de concentrados e suplementos desta vitamina (CORREA et al., 2011).

Em razão do seu elevado conteúdo de vitamina C, observa-se um aumento na demanda de camu-camu no mercado de produtos naturais (CHIRINOS et al., 2010). O fruto tem um grande potencial como alimento funcional, pois é uma importante fonte de compostos ativos (AKTER et al., 2011). Esta entre as frutas mais ricas em vitamina C, além de possuir compostos antioxidantes, β -caroteno e compostos fenólicos (AKTER et al., 2011; CHIRINOS et al., 2010). Além disso, o camu-camu é também uma fonte de minerais como potássio, ferro, cálcio e fósforo, e fonte de vários tipos de aminoácidos (ZAPATA; DUFOUR, 1993).

O processamento do fruto gera cerca de 38 a 40% de resíduo industrial constituído de cascas e sementes (VILLACHICA, 1996). A caracterização do resíduo de camu-camu tem sido relatada na literatura por alguns autores (FRACASSETTI et al., 2013; KANESHIMA, 2015; KANESHIMA et al., 2016; MYODA et al., 2010).

2.3 Compostos ativos do camu-camu e seu resíduo industrial

O camu-camu é um fruto com potencial funcional devido principalmente a seu elevado conteúdo de vitamina C e elevada atividade antioxidante (NEVES et al., 2015). Segundo Chirinos et

al. (2010) o elevado conteúdo de vitamina C, a presença de antocianinas e outros compostos fenólicos contribuem com a capacidade antioxidante do fruto. A vitamina C está presente em concentrações relevantes em todas as partes do fruto, o que pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Teores de ácido ascórbico no fruto, polpa, resíduo e casca de camu-camu.

Amostra	Características da amostra	Ácido ascórbico (mg/ 100g)	Referência
Fruto	Fresco*	2010 ± 65	Chirinos et al. (2010)
	<i>in natura</i> * - Fruto maduro	1150	Aguiar; Souza (2016)
Polpa	Congelada**	15030 ± 20	Fujita et al. (2013)
	Secagem em spray drier	3510 ± 970	Fracassetti et al. (2013)
	<i>in natura</i> *	3092 ± 35	Maeda et al. (2006)
Casca	Secagem a vácuo (48°C; 72 horas) – Fruto maduro	1641 ± 364	Villanueva-Tiburcio; Condezo-Hoyos; Asquieri (2010)
Resíduo (casca e semente)	Secagem em secador de bandeja a 50°C e 4 m/s	820 ± 30	De Azevêdo et al. (2014)
	Secagem em leito fluidizado a 45 - 55°C	9040 ± 950	Fracassetti et al. (2013)

* valores expressos em 100 g de matéria fresca, **Valores expressos em 100g matéria seca.

Alguns autores relatam que o resíduo do camu-camu possui maior concentração de compostos ativos que a polpa. Correa et al. (2011) encontraram maior teor de vitamina C na casca (2496 mg/100g) quando comparada com a polpa (1451 mg/100g) do fruto maduro. Neves et al. (2015) analisaram a polpa e a casca de camu-camu em diferentes estágios de maturação e encontraram valores superiores de carotenoides, flavonoides, antocianinas e vitamina C na casca do fruto. Myoda et al. (2010) estudaram extratos de casca e sementes de camu-camu e observaram que o teor de compostos fenólicos foi superior no extrato das sementes (369,4 mg/g) em relação ao

extrato da casca (203,8 mg/g), mostrando-se ainda três vezes maior que o conteúdo fenólico observado no resíduo de acerola (94,6 mg/g) por Cabral De Oliveira et al. (2009).

A elevada concentração de compostos fenólicos presentes no camu-camu também contribui com a atividade antioxidante do fruto (CHIRINOS et al., 2010), reduzem o estresse oxidativo e podem inibir ou retardar várias doenças, como as cardiovasculares e câncer (AKTER et al., 2011). Diversos autores têm reportado as propriedades funcionais do camu-camu, como a sua ação antioxidante (MYODA et al., 2010; NEVES et al., 2015), atividade antimicrobiana (AKTER et al., 2011; FUJITA et al., 2015; MYODA et al., 2010), atividade anti-inflamatória (YAZAWA et al., 2011), efeito imunológico (YUNIS-AGUINAGA et al., 2016), combate ao colesterol (SCHWERTZ et al., 2012) combate ao diabetes e a hipertensão (FUJITA et al., 2015).

Os compostos ativos estão presentes em concentrações relevantes no fruto e no resíduo de camu-camu, o que pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2. Conteúdo de compostos ativos na polpa, resíduo e casca de camu-camu

Amostra	Características da amostra	Compostos ativos	Referência
Polpa	<i>in natura</i> * - Fruto maduro	Fenólicos: 1280 Carotenoides: 0,147	Aguiar; Souza (2016)
	Congelada**	Fenólicos: 8160 ± 650 Proantocianidinas: 7220 ± 200	Fujita et al. (2013)
	Secagem em spray drier	Antocianinas: 19,63 ± 0,60 Flavonoides: 3,05 ± 0,07	Fracassetti et al. (2013)
		Fenólicos: 1843,6 ± 1,9	
Resíduo (casca e semente)	Secagem em secador de bandeja a 50°C e 4 m/s	Proantocianidinas: 23,8 ± 0,5 Antocianinas: 50 ± 10 Carotenoides: 1082,4 ± 1,8	De Azevêdo et al. (2014)
	Secagem em leito fluidizado a 45 - 55°C	Proantocianidinas: 64,19 ± 0,55 Flavonoides: 6,68 ± 0,16	Fracassetti et al. (2013)

(Continua)

Tabela 2. Conteúdo de compostos ativos na polpa, resíduo e casca de camu-camu.

(Conclusão)			
Amostra	Características da amostra	Compostos ativos	Referência
Casca	<i>in natura</i> *	Fenólicos: 1344,72 ± 118,76	Maeda et al. (2006)
		Antocianinas 181,38 ± 10,78	
		Flavonoides: 143, 27 ± 8,08	
	Secagem a vácuo (48°C ± 2; 72 horas) – Fruto maduro	Fenólicos: 602 ± 48	Villanueva-Tiburcio; Condezo-Hoyos; Asquieri (2010)
		Antocianinas: ND	

* valores expressos em 100 g de matéria fresca, **Valores expressos em 100g matéria seca, ND: Não detectada. Ácido ascórbico e ácido dehidroascórbico (mg/100g), fenólicos (mg equivalentes de ácido gálico/100g), proantocianidinas (mg equivalentes de tanino quebracho/100g), antocianinas (mg de cianidina 3-glicosídeo/100g), flavonoides (mg rutina/100g), Carotenoides: (mg β-caroteno /100g).

2.4 Secagem

A secagem é um processo importante e tradicional no processamento de alimentos que objetiva a redução da água líquida para níveis em que as reações químicas, enzimáticas, de deterioração e ação microbiana são minimizadas (AKPINAR; BICER, 2005). O processo de secagem aplicado a alimentos contribui para o aumento da vida de prateleira, facilidade no transporte e armazenamento dos produtos (COLESTINO, 2010). O princípio básico consiste na aplicação de calor por condução, convecção ou radiação para forçar a água a vaporizar, enquanto ar forçado é aplicado para propiciar a remoção de vapor (SAGAR; SURESH KUMAR, 2010). Os métodos de secagem mais comumente empregados são secagem convectiva com ar quente, secagem em micro-ondas, secagem a vácuo, desidratação osmótica e liofilização (KROKIDA; MAROULIS, 2001).

A secagem convectiva com ar quente é o método mais frequentemente utilizado para secagem de alimentos (KROKIDA; MAROULIS, 2001). Neste processo o sólido a ser seco é submetido a uma corrente contínua de ar quente resultando na evaporação da umidade (RATTI, 2001). Os fenômenos subjacentes a este processo são complexos, envolvendo o transporte simultâneo de massa e energia (RATTI, 2001).

Apesar das vantagens, os métodos e condições de secagem podem influenciar na composição de compostos ativos do produto por causar oxidação e, conseqüentemente, perda de propriedades nutricionais (AZEVEDO, 2015). Assim, é necessário a otimização dos parâmetros de secagem a fim

de se reduzir as perdas nutricionais. Além disto, o conhecimento da cinética de secagem do produto é importante no projeto, simulação e otimização dos processos de secagem (SENADEERA et al., 2003).

A secagem é uma das possíveis alternativas de aproveitamento de resíduos de frutas, pois, viabiliza a diversificação de produtos, permite prolongar o período de armazenamento, dispensando a refrigeração, e reduz, significativamente, as perdas nos períodos de safra (NÓBREGA et al., 2015). De Azevêdo et al. (2014) realizaram a secagem de resíduo de camu-camu, utilizando os processos de secagem com ar quente e liofilização, e verificaram concentrações significativas de compostos ativos no resíduo seco, adicionalmente, os resíduos apresentaram propriedades antioxidantes, antimicrobianas e atividade enzimática. Fracassetti et al. (2013) realizaram a secagem de resíduo de camu-camu em leite fluidizado (45-55°C), o resíduo seco demonstrou ser excelente fonte de compostos ativos, sugerindo o processo de desidratação como uma boa alternativa para obtenção de resíduo em pó com elevado potencial nutricional. Da Silva; Pinedo; Kieckbusch (2005) estudaram a cinética de secagem de camu-camu em secador de bandeja (50,60 e 70°C) e verificaram quantidades consideráveis de ácido ascórbico no fruto seco, além de otimizar os parâmetros de secagem. Apesar das possíveis perdas que podem ocorrer durante os processos de secagem, o valor alimentício do produto se concentra devido à perda de água (COLESTINO, 2010). Assim, a secagem é essencial para o processamento de novos produtos alimentícios com elevado valor nutricional (SOUSA et al., 2015).

2.5 Extração

A extração é a etapa principal para recuperação e isolamento de fitoquímicos e compostos ativos de matrizes vegetais (STALIKAS, 2007). O processo de extração é influenciado pela natureza química dos componentes da amostra, o método utilizado, o tamanho da partícula a ser extraída e a presença de substâncias interferentes, além de outros fatores, como pH, temperatura, relação volume de solvente/volume de amostra e intervalo de tempo (STALIKAS, 2007).

Os solventes também desempenham um papel importante no processo de extração. Para a escolha do solvente a ser utilizado no processo de extração, a polaridade do composto a ser extraído é o fator mais importante a ser considerado, pois é importante considerar a afinidade molecular entre o solvente e o soluto (AZMIR et al., 2013). A interação intermolecular entre solvente e moléculas de

soluto determina a solubilidade mútua (OROIAN; ESCRICHE, 2015). Outros fatores também devem ser considerados, como a transferência de massa, o uso de co-solventes, a segurança ambiental, a toxicidade humana e a viabilidade financeira (AZMIR et al., 2013). Em princípio, um solvente ideal deve ter as seguintes características: alta capacidade de separação do soluto, dissolver o componente específico, ser quimicamente estável, renovável e ter baixa viscosidade para facilitar o bombeamento e o transporte (OROIAN; ESCRICHE, 2015).

Diferentes solventes têm sido utilizados na extração de compostos ativos de frutas. Kajdzanoska; Petreska; Stefova, (2011) realizaram a extração de compostos fenólicos de morango utilizando como solventes acetona e metanol. Machado et al. (2015) utilizaram água e etanol para extração de compostos ativos de resíduo de amora. Paes et al. (2014) realizaram a extração de compostos fenólicos de resíduo de mirtilo utilizando etanol, acetona e água acidificada como solventes.

Entre a variedade de álcoois utilizados nos processos de extração, o etanol é mais preferível por ser um solvente de baixo custo e de grau alimentício, possui o status “GRAS” (geralmente reconhecido como seguro de acordo com a *American Food and Drug Administration*) podendo ser utilizado na indústria alimentícia (OROIAN; ESCRICHE, 2015). Além disto, o etanol possui boa afinidade com compostos fenólicos (AZMIR et al., 2013).

Os métodos convencionais de extração baseiam-se na capacidade de extração de diferentes solventes e na aplicação de calor para obter compostos ativos de diferentes matrizes vegetais (AZMIR et al., 2013). Soxhlet, percolação e maceração são os principais métodos convencionais de extração sólido líquido empregados para extração de compostos ativos de materiais vegetais. No entanto, esses métodos demandam tempo e apresentam elevado consumo de solvente (KAUFMANN; CHRISTEN, 2002).

2.5.1 Extração por líquido pressurizado

Na extração por líquido pressurizado (PLE, *pressurized liquid extraction*) a amostra é submetida à temperatura e pressão controladas, na presença de solventes líquidos, para uma extração mais eficiente de analitos da amostra (SANAGI et al., 2005). Neste método, uma amostra sólida é colocada em um cartucho de amostra, o qual é preenchido com um solvente, e usado para extrair estaticamente a amostra sob temperatura e pressão controladas por curto período de tempo.

Após o tempo de extração gás comprimido é usado para purgar o extrato da amostra e da célula em um recipiente de coleta (RICHTER et al., 1996).

A vantagem deste método de extração é que o solvente quando pressurizado permanece em estado líquido mesmo atingindo o seu ponto de ebulição, permitindo assim o uso de altas temperaturas, o que não é possível obter com os métodos de extração convencionais conduzidos à pressão atmosférica (FREITAS et al., 2008). O uso de temperaturas mais altas aumenta a capacidade dos solventes em solubilizar os analitos aumentando a taxa de difusão (RICHTER et al., 1996). Temperaturas mais altas também diminuem a viscosidade do solvente, permitindo assim uma melhor penetração nas partículas da matriz e favorecendo a extração (RICHTER et al., 1996).

Devido ao baixo consumo de solventes orgânicos, a PLE é uma técnica que favorece minimização dos impactos ambientais e prevenção da poluição (HAYES, 2012). Além disto, o curto período de tempo necessário para as extrações favorece a automatização do processo, permitindo reter a amostra em um ambiente com pouco oxigênio e isento de luz, sendo assim um processo com grande potencial para ser aplicado na indústria nutracêutica (STALIKAS, 2007).

Na literatura diferentes métodos têm sido comparados para extração de compostos ativos de diferentes matrizes vegetais. Santos; Veggi; Meireles (2012) estudando compostos fenólicos da casca de jabuticaba observaram concentrações superiores de antocianinas e compostos fenólicos, em extratos obtidos utilizando-se a técnica de PLE, quando comparadas com o método de extração LPSE (*Low Pressure Solvent Extraction*). Viganó et al. (2016) estudaram a extração de compostos ativos de casca de maracujá por três métodos diferentes, Soxhlet, maceração e PLE, e observaram que PLE foi o método mais eficiente em termos de conteúdo fenólico ($3,186 \pm 0,025$ mg GAE /g de casca seca) e capacidade antioxidante (3,28 mg TE/g de casca seca).

A técnica de PLE é altamente dependente de variáveis como tempo, temperatura, polaridade do solvente e porcentagem de solvente e amostra utilizada (FREITAS et al., 2008). Os parâmetros de extração devem ser testados para estudar a influência dos mesmos no resultado do processo de extração empregado (HAYES, 2012). A Tabela 3 apresenta parâmetros de extração utilizados por alguns autores.

Tabela 3. Parâmetros de extração por líquido pressurizado (PLE) de resíduos de frutas.

Amostra	Temperatura de extração	Solvente	Tempo de extração	Referência
Casca de jabuticaba	40 – 120 °C	Etanol 99,5%	3 – 15 min	Santos; Veggi; Meireles (2012)
		- Água		
		- Etanol 100%		
		- Etanol e água 50%		
Resíduo de mirtilo	40°C	- Etanol 50% e água acidificada (pH 2)	15 min.	Paes et al. (2014)
		- Acetona 100%		
		- Água acidificada (pH 2)		
		- Água		
		- Etanol 100%		
Resíduo de amora	60, 80 e 100°C	- Etanol e água 50%	30 min.	Machado et al. (2015)
		- Água (acidificada pH 2,5)		
		- Etanol 99,5%		
		- Etanol 50% e água (acidificada pH 2)		
Resíduo de juçara	40, 60 e 80°C	- Água destilada	NI	Garcia-Mendoza et al., (2017)
		- Água acidificada (pH 2)		
		- Etanol e água 50%		
Resíduo de mirtilo, amora e grumixama	80 °C	- Etanol e água 70%	30 min.	Machado; Pereira; Barbero (2017)
		- Água acidificada (pH 2)		
		- Etanol 100%		
		- Etanol e água 50%		
Resíduo de uva	40, 60, 80 e 100 °C	- Etanol 50% e água acidificada (pH 2)	40 min. e 4 horas	Pereira et al. (2019)
		- Água acidificada (pH 2)		

NI: Não informado

A extração PLE tem sido reportada na literatura como um bom método para recuperação de compostos ativos de resíduos de frutas. A Tabela 4 apresenta o conteúdo de compostos ativos e atividade antioxidante, obtidos por alguns autores, após a extração por líquido pressurizado.

Tabela 4. Conteúdo de compostos ativos e atividade antioxidante de extratos de resíduos de frutas obtidos por extração por líquido pressurizado (PLE).

Amostra	Fenólicos totais (mg AGE/g)	Antocianinas (mg Cy-3- glc/g)	DPPH (μmol TE/g)	FRAP (μmol TE/g)	ORAC (μmol TE/g)	Referência
Casca de jabuticaba**	2,8-18,7	0,6 – 2,5	-	-	-	Santos; Veggi; Meireles (2012)
Resíduo de mirtilo	85-102	-	1242-1867	-	-	Paes et al. (2014)
Resíduo de amora*	1,93-7,36	0,38 – 1,40	12,25-76,03	-	-	Machado et al. (2015)
Resíduo de mirtilo**	2,08-7,84	1,02-2,82	17,63-76,90	37,03-136,68	-	
Resíduo de amora**	2,47-8,54	1,07-2,58	18,04-60,75	49,94-82,80	-	Machado; Pereira; Barbero (2017)
Resíduo de grumixama**	2,26-11,89	0,1-0,97	16,49-128,41	38,63-195,74	-	
Resíduo de juçara**	10,4- 51,4	-	46000-119500	-	283-1273	Garcia-Mendoza et al. (2017)
Resíduo de uva**	14,16-65,68	-	-	391,7-1452,0	268,86-772,11	Pereira et al. (2019)

* valores expressos em grama de matéria fresca; **Valores expressos em grama matéria seca; AGE: ácido gálico equivalente; Cy-3-glc: cianidina-3-glicosídeo; TE: trolox equivalente.

3 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar o efeito da temperatura de secagem na concentração de compostos ativos do resíduo industrial de camu-camu e avaliar a cinética de extração em diferentes condições de temperatura e tempo de extração utilizando-se a técnica de extração por líquido pressurizado.

3.1 Objetivos específicos

- Estudar a cinética de secagem do resíduo industrial de camu-camu para otimização dos parâmetros de secagem e obtenção de mistura em pó;
- Caracterizar o resíduo antes e após a secagem para avaliar o efeito da temperatura nos principais compostos ativos (compostos fenólicos totais, antocianinas, flavonoides e carotenoides) e propriedades físico químicas (pH, umidade, atividade de água e cor);
- Determinar a composição centesimal do resíduo seco de camu-camu (carboidratos, cinzas, lipídeos, proteínas e fibra bruta);
- Determinar a composição de minerais do resíduo seco de camu-camu (enxofre, fósforo, boro cálcio, potássio, magnésio, cobre, ferro, zinco e manganês);
- Avaliar a cinética de extração em função do tempo e temperatura na extração de compostos fenólicos totais, flavonoides e rendimento global da extração do resíduo seco de camu-camu, utilizando o método PLE para otimização dos parâmetros de extração;
- Caracterizar o extrato obtido quanto ao conteúdo de compostos fenólicos totais, atividade antioxidante, taninos, pH e cor.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O resíduo industrial de camu-camu (*Myrciaria dubia*) foi doado pela indústria Doce Fruta (São Pedro do Turvo, SP, Brazil). O resíduo (constituído de casca, sementes e polpa residual) é o subproduto gerado no processo industrial de despulpamento do fruto para produção e comercialização de camu-camu em pó. Os frutos utilizados pela indústria foram colhidos de plantações localizadas em Iguape (SP) e Vitória do Xingu (PA). Na indústria foram realizadas as etapas de despulpamento e prensagem do fruto, sendo que, os frutos não receberam nenhum tipo de tratamento térmico durante o processamento, o resíduo gerado no processo foi embalado em saco plástico, armazenado em tambores e mantido congelado até o momento do transporte (Figura 3). O resíduo foi transportado em caminhão refrigerado, após o recebimento foi imediatamente fracionado em sacos plásticos e armazenado em freezer a -18 °C.

Figura 3. Fluxograma do processamento industrial do camu-camu.

Fonte: Própria autoria.

4.2 Determinação da cinética de secagem do resíduo industrial de camu-camu

O resíduo industrial de camu-camu (Figura 4) foi previamente descongelado por 24 horas ($25^{\circ}\text{C} \pm 3$), na ausência de luz. Em seguida o resíduo foi homogeneizado, colocado em bandejas de alumínio (25 cm de diâmetro), mantendo-se a espessura da camada de resíduo na bandeja constante (6 mm), sendo estes submetidos à secagem nas temperaturas de 40, 50 e 60 $^{\circ}\text{C}$ em estufa com ventilação forçada de ar (Marconi, MA 035/5, SP, BR). Os ensaios foram realizados em triplicata. A perda de massa do sistema (resíduo + bandeja) durante a secagem foi determinada em balança semi-analítica ($\pm 0,01$ g, OHAUS, ARD110, Switzerland, USA) em intervalos de 10 minutos durante a primeira hora, após este período foram realizadas pesagens em intervalos de 20 minutos até que o sistema atingisse massa constante. Os resíduos submetidos à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 $^{\circ}\text{C}$ (RCC60) foram triturados (mixer Oster, FPSTHB2610R-017, CN) e a granulometria padronizada (Mesh 16). O resíduo seco foi armazenado em freezer (-18°C) na ausência de luz.

Figura 4. Resíduo de camu-camu *in natura*, descongelado.

Fonte: Própria autoria.

A razão de umidade nas diferentes temperaturas estudadas foi determinada utilizando-se a Equação 1 (AKPINAR; BICER; YILDIZ, 2003), e as curvas de secagem foram traçadas com o valor da razão de umidade em função do tempo de secagem.

$$RU = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} \quad (1)$$

Onde: RU é a razão de umidade, X (g de água/ g de resíduo) é a umidade do resíduo em qualquer ponto da secagem, X_i (g de água/ g de resíduo) é umidade inicial do resíduo *in natura* e X_e (g de água/ g de resíduo) é umidade de equilíbrio final do resíduo seco.

4.3 Modelagem matemática dos dados de cinética de secagem do resíduo industrial de camu-camu

Os parâmetros dos modelos matemáticos descritos na Tabela 5 foram ajustados aos dados experimentais (razão de umidade em função do tempo), por análise de regressão não-linear, utilizando-se o software OriginPro versão 9.0

Tabela 5. Modelos matemáticos utilizados para ajuste das curvas de secagem.

Modelo	Modelo	Referência
Henderson Pabis	$RU = a \exp(-kt)$	(HENDERSON; PABIS, 1961)
Page	$RU = \exp(-kt^n)$	(PAGE, 1949)
Page modificado	$RU = \exp(-(kt)^n)$	(OVERHULTS et al., 1973)
Lewis	$RU = \exp(-kt)$	(LEWIS, 1921)
Logarítmico	$RU = a \exp(-kt) + c$	(YAGCIOGLU, A DEGIRMENCIOGLU, A CAGATAY, 1999)

Onde: RU é a razão de umidade, t é tempo de secagem (min), k é constante de secagem (min^{-1}), a , c e n são constantes dos modelos.

Para determinar o modelo que melhor descreve o processo de secagem, os ajustes foram avaliados utilizando-se o coeficiente de correlação (R^2), adicionalmente foram calculados os valores de qui-quadrado reduzido (χ^2 , SARSAVADIA et al., 1999) e erro médio quadrático (RMSE, ROSSELLÓ et al., 1992) de acordo com as Equações 2 e 3.

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (RU_{\text{exp},i} - RU_{\text{pre},i})^2}{N-n} \quad (2)$$

$$\text{RMSE} = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\text{RU}_{\text{exp},i} - \text{RU}_{\text{pre},i})^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

Onde: $\text{RU}_{\text{exp},i}$ é a razão de umidade determinada experimentalmente, $\text{RU}_{\text{pre},i}$ é razão de umidade determinada utilizando-se o respectivo modelo matemático, N é o número de observações e n é o número constantes.

4.4 Caracterização do resíduo industrial de camu-camu

4.4.1 pH

Os valores de pH dos resíduos de camu-camu *in natura* (RCCIN) e submetidos a secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60), foram determinados de acordo com a metodologia AOAC (2005), em triplicata. Amostras (10 g) foram dispersas em água destilada (100 mL), mantidas sob agitação em *shaker* (Marconi, MA 420, SP, BR) por 30 minutos a 25 °C ($\pm 0,1$ °C). Em seguida as dispersões foram mantidas em repouso por 10 minutos. O pH foi determinado utilizando-se um pHmetro WTW 3210 (WTW Com., Weilheim, Alemanha).

4.4.2 Conteúdo de água

O conteúdo de água dos resíduos de camu-camu, RCCIN, RCC40, RCC50 e RCC60, foi determinado de acordo com a AOAC (1998), em triplicata. Amostras do resíduo de camu-camu *in natura* e seco (1,0 g) foram submetidas à secagem em estufa (Fanem, 515/4A, SP, BR) a 105°C, até a massa constante. O conteúdo de água das amostras foi calculado utilizando-se a Equação 4.

$$\text{CA} = \frac{M_i - M_f}{M_i} 100 \quad (4)$$

Onde: CA é o conteúdo de água das amostras expressa em g de água/100g de resíduo. M_i é a massa inicial da amostra antes da secagem e M_f é a massa final da amostra após a secagem.

4.4.3 Atividade de água

A atividade de água dos resíduos de camu-camu, RCCIN, RCC40, RCC50 e RCC60, foi determinada em triplicata, utilizando-se um determinador de atividade de água Aqualab (Decagon Devices, Pullman, WA, EUA).

4.4.4 Parâmetros de cor

Os parâmetros de cor, luminosidade (L^*), chroma a^* (a^*) e chroma b^* (b^*), foram determinados utilizando-se um colorímetro Miniscan XE (HunterLab, Virginia, USA), com iluminante D65 e abertura de 10° de acordo com o proposto por Vásquez-parra; Ochoa-martínez; Bustos-parra (2013). Amostras dos resíduos de camu-camu, RCCIN, RCC40, RCC50 e RCC60, foram colocadas em cadinho de quartzo (Figura 5). As análises foram realizadas em triplicata.

Figura 5. Cadinho de quartzo com resíduo seco de camu-camu.

Fonte: Própria autoria.

Os parâmetros C^* (chroma), h^* (ângulo de tonalidade) e ΔE^* (diferença de cor) dos resíduos de camu-camu secos em relação ao resíduo *in natura* foram determinados de acordo com o proposto por Hunterlab ([200?]) utilizando-se as Equações 5, 6 e 7, respectivamente.

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (5)$$

$$h^* = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (6)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}} \quad (7)$$

4.4.5 Composição centesimal

A composição centesimal dos resíduos de camu-camu, RCC40, RCC50 e RCC60, foi determinada no Laboratório de Bromatologia (FZEA/USP, Departamento de Zootecnia, Pirassununga, SP). Os resíduos foram caracterizados em relação a cinzas, lipídeos e proteína de acordo com AOAC (2005) com adaptações de Silva; Queiroz (2008). As cinzas foram determinadas após incineração da amostra em mufla (500 a 600 °C) até a combustão total da matéria orgânica. O conteúdo de lipídeos foi determinado por extração de gordura pelo método Soxhlet, utilizando-se éter de petróleo (Synth, 100%) como solvente. A determinação de nitrogênio total foi realizada pelo método de Micro-Kjeldahl e o resultado expresso em proteína bruta (fator de conversão igual a 6,25). O conteúdo de fibra bruta foi determinado de acordo com Van Soest (1967). Todas as análises foram realizadas em triplicata. O conteúdo de carboidratos foi determinado por diferença.

4.4.6 Conteúdo de minerais

O conteúdo de minerais dos resíduos de camu-camu, RCC40, RCC50 e RCC60, foi determinado no Laboratório de Solos (FZEA/USP, Ciências Agrárias, Pirassununga, SP). Os compostos: enxofre, fósforo e boro foram analisados utilizando um espectrofotômetro colorimétrico (Femto, 600 Soft, Brasil). O conteúdo de potássio das amostras foi analisado utilizando um fotômetro de chama (Micronal, B462, Brasil). Os compostos: cálcio, magnésio, cobre, ferro, zinco e manganês foram analisados utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica (Varian, Fast Sequential AA240FS, Estados Unidos) (NOGUEIRA; SOUZA, 2005). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.5 Compostos ativos do resíduo industrial de camu-camu

4.5.1 Concentração de fenólicos totais

A concentração de compostos fenólicos totais foi determinada pelo método da capacidade de redução de Folin-Ciocalteu de acordo com Singleton; Orthofer; Lamuela-Raventós (1998). Para a determinação da concentração de fenólicos totais, as amostras dos resíduos de camu-camu (RCCIN,

RCC40, RCC50 e RCC60) foram submetidas a extração de acordo com o proposto por Fracassetti et al. (2013). Amostras (1,0 g do resíduo) foram dispersas em 25 mL de metanol (50%) e mantida sob agitação (vórtex IKA, V1, Alemanha) por 2 minutos, em seguida as dispersões foram mantidas em banho ultrassônico (Unique, USC-1400A, BR) por 15 minutos e centrifugadas (3000 rpm, 4°C, centrífuga Eppendorf, 5430R, Alemanha) por 15 minutos. Solução do reagente de Folin-Ciocalteu (2,5 mL) foi adicionada a alíquotas dos extratos (0,5 mL). Após 3 minutos, 2 mL de solução de carbonato de sódio (7,5%) foram adicionados. A solução foi homogeneizada (20 segundos, agitador vórtex, IKA, V1, Alemanha) sendo em seguida mantida em repouso por 2 horas na ausência de luz. As absorbâncias foram determinadas utilizando-se um espectrofotômetro Spectrum One (Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA) à 760 nm. A curva de calibração (padrão externo) foi elaborada utilizando-se ácido gálico como padrão (concentrações entre 0 e 0,0640 mg ácido gálico/mL). A análise foi realizada em triplicata. Os resultados foram expressos em mg ácido gálico equivalente (GAE)/100g de resíduo em base seca.

4.5.2 Concentração de flavonoides

A determinação da concentração de flavonoides foi realizada de acordo com adaptações de Neves et al., (2015) em triplicata. As amostras (0,5 g) dos resíduos de camu-camu (RCCIN, RCC40, RCC50 e RCC60) foram dispersas em 20 mL de metanol e homogeneizadas em agitador tipo vórtex (IKA, V1, Alemanha) por um período de 1 minuto. Em seguida as dispersões foram armazenadas na ausência de luz e sob refrigeração (5 °C) por 24 horas, após este período as mesmas foram filtradas em papel de filtro (Nalgon, 3 micras, 80 g/m²). Solução de cloreto de alumínio (2 mL, 5% em metanol) foi adicionada às alíquotas dos extratos (3 mL), sendo a solução homogeneizada (agitador vórtex IKA-V1, DE) e em seguida mantida em repouso por 30 minutos na ausência de luz. Após este período as absorbâncias foram determinadas utilizando-se um espectrofotômetro Spectrum One (Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA) no comprimento de onda de 441 nm utilizando-se como branco 3 mL dos extratos, acrescido do 2 mL de metanol. A curva de calibração foi elaborada utilizando-se quercetina como padrão (concentrações entre 2 e 20 µg/mL). Os resultados foram expressos em mg de quercetina/100g de resíduo em base seca.

4.5.3 Concentração de antocianinas

O conteúdo total de antocianinas dos resíduos de camu-camu, RCCIN, RCC40, RCC50 e RCC60, foi determinado de acordo com Francis (1982). Para a determinação da concentração de antocianinas foram preparados extratos de acordo com a metodologia proposta por Almeida et al. (2016). Amostras (1 g de resíduo de camu-camu) foram dispersos em 30 mL de solução (85:15) de etanol (95 %) e HCL (1,5 mol/L) e homogeneizadas por 2 minutos à 5000 rpm (Turrax T-25 Digital, IKA Labortechnik, Frankfurt, Germany). As soluções foram diluídas (50 ml) em solução 85 (etanol):15 (HCL) e mantidas em repouso durante 12 horas sob refrigeração (5 °C) na ausência de luz. Após este período as soluções foram filtradas em papel de filtro (Nalgon, 3 micras, 80 g/m²). A absorbância das amostras foi determinada a 535 nm utilizando-se um espectrofotômetro Spectrum One (Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA). A análise foi realizada em triplicata. O conteúdo total de antocianinas foi determinado de acordo com a Equação 8 (FULEKI; FRANCIS, 1968). Os resultados foram expressos em mg /100g de resíduo em base seca.

$$\text{Antocianinas totais} \left(\frac{\text{mg}}{100\text{g}} \right) = \frac{\text{Absorbância} * \text{Fator de diluição}}{98,2} \quad (8)$$

4.5.4 Concentração de carotenoides

O conteúdo carotenoides dos resíduos de camu-camu, RCCIN, RCC40, RCC50 e RCC60, foi determinado de acordo Neves et al. (2015). Amostras de resíduo (0,2 g) foram dispersas em 10 mL de solução de hexano:acetona (6:4), sendo estas dispersões mantidas sob agitação (1 minuto) em agitador vórtex (IKA, V1, Alemanha). As dispersões foram mantidas em repouso por 9 minutos, sendo em seguida filtradas em papel filtro (Nalgon, 3 micras, 80 g/m²). Para a determinação da concentração de carotenóides totais, as absorbâncias dos extratos foram determinadas em um espectrofotômetro Spectrum One (Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA) a 450 nm. A curva de calibração foi elaborada utilizando-se β-caroteno como padrão (Sigma Life Science, concentrações entre 0 e 4,0 µg/mL). A análise foi realizada em triplicata. Os resultados foram expressos em mg equivalente de β caroteno/100g de resíduo em base seca.

4.6 Espectroscopia de FTIR

As amostras dos resíduos de camu-camu, RCC40, RCC50 e RCC60, foram analisadas em um espectrômetro de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR) (Vertex 70, Bruker, Alemanha). A análise foi realizada utilizando-se acessório de reflectância total atenuada (ATR), com aquisição de 32 scans e com resolução de 4 cm^{-1} . As análises, qualitativas e quantitativas, dos resíduos foram realizadas a partir dos espectros de FTIR utilizando o software OriginPro 9 de acordo com as etapas propostas por Baker et al. (2014): ajuste da linha de base e obtenção da segunda derivada; aplicação de filtros para redução de ruído (Savitsky-Golay com polinômio de segunda ordem e janela de 10 e 20 pontos); deconvolução com ajuste do sinal ("curve-fitting") e determinação das áreas das bandas de absorção para quantificação dos principais componentes bioquímicos presentes nas amostras.

4.7 Extração de compostos ativos utilizando-se a técnica extração por líquido pressurizado (PLE)

A extração por líquido pressurizado (PLE) dos compostos ativos dos resíduos de camu-camu RCC40, RCC50 e RCC60 foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Alta Pressão e Produtos Naturais (FZEA/USP, Departamento de Engenharia de Alimentos, Pirassununga, SP), utilizando-se o equipamento ASE® 150 (Dionex, Figura 6). Como solvente foi utilizada solução hidroalcoólica de etanol (80%, Synth, Brasil).

A solução hidroalcoólica foi caracterizada utilizando-se o método de titulação Karl Fisher Ca 2e-84 (AOCS, 2009) para determinação do conteúdo de água presente no mesmo, utilizando titulador (Metrohm, 787 KF Titrino, Herisan, Suíça). Adicionalmente foi determinada a densidade do solvente utilizado na extração utilizando densímetro (APS3, Reino Unido).

Figura 6. Equipamento utilizado para extração por líquido pressurizado: A: ASE® 150, Dionex; B: reservatório de solvente; C: forno e célula de extração; D: manômetro controlador de pressão; E: painel para controle; F: frasco coletor de extrato.

Fonte: Própria autoria.

4.7.1 Cinética de extração do resíduo industrial de camu-camu

As extrações foram realizadas em triplicata utilizando-se célula de extração com volume de 100 mL (28,5 mm de diâmetro e 157 mm de comprimento) mantendo-se a razão amostra:solvente igual a 1:3 (m/m). A pressão, durante as extrações, foi mantida constante em 10,0 MPa, sendo utilizado apenas um ciclo de extração. A cinética de extração foi avaliada em diferentes temperaturas (60 e 80°C) e tempos de extração (1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos). Os extratos obtidos foram armazenados em frasco âmbar. O rendimento global de extração foi determinado e os extratos caracterizados em relação às concentrações de compostos fenólicos totais e flavonoides, de acordo com as metodologias descritas nos itens 4.5.1 e 4.5.2, respectivamente.

4.7.2 Rendimento global dos extratos de camu-camu

O rendimento global da extração foi determinado em triplicata de acordo com metodologia adaptada de Machado et al., (2015). Amostras (1,0 g) dos extratos foram pesadas e secas em estufa (Fanem, 515/4A, SP, BR) à 105 °C até massa constante. O rendimento global (%) foi determinado utilizando-se a Equação 9.

$$R = \frac{m_{\text{ext}}}{m_{\text{res}}} 100 \quad (9)$$

Onde: R (%) é o rendimento da extração em porcentagem; m_{ext} é a massa de extrato seco (g) em base seca e m_{res} a massa de resíduo (g) alimentada na célula de extração.

4.7.3 Modelagem matemática dos dados de cinética extração do resíduo industrial de camu-camu

Os parâmetros do modelo matemático descrito por Peleg (1988) (Equação 10) foram ajustados aos dados experimentais (Compostos fenólicos totais, flavonoides e rendimento global em função do tempo de extração), utilizando-se o software SAS (Versão 9.2, SAS, Inc.) e o método de ajuste não linear de Marquardt com um nível de significância de 5%.

$$C_t = \frac{t}{(K_1 + K_2 (t))} \quad (10)$$

Onde $C(t)$ é a concentração do analito: compostos fenólicos totais (mg AGE/100 g de resíduo seco BS), flavonoides (mg CE/100 g de resíduo seco BS) ou rendimento global (g de extrato seco/100 g de resíduo) em cada tempo; t é o tempo de extração em minutos; K_1 é a constante de velocidade de Peleg (100 g de resíduo seco BS min/mg do analito) e K_2 é a constante de capacidade de Peleg (100 g de resíduo seco BS/mg do analito).

A constante de velocidade de Peleg (K_1) relaciona-se com a taxa de extração (B_0) no início da extração, ou seja, em $t = 0$, de acordo com a Equação 11.

$$B_0 = \frac{1}{K_1} \quad (11)$$

Onde B_0 é a taxa de extração (mg do analito/100 g de resíduo seco BS min).

A constante de capacidade de Peleg (K_2) relaciona-se com o rendimento máximo da extração ($C_{máx}$) de acordo com a Equação 12.

$$C_{máx} = \frac{1}{K_2} \quad (12)$$

Onde $C_{máx}$ é o rendimento máximo da extração (mg de analito/100 g de resíduo seco BS)

O desempenho do modelo foi avaliado através do cálculo do desvio relativo médio (DMR) utilizando-se a (Equação 13).

$$DMR = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |(\text{exp}_i - \text{calc}_i)/\text{exp}_i| \cdot 100 \quad (13)$$

Onde n é o número total de dados experimentais; exp_i são os valores determinados experimentalmente; pre_i são os valores determinados pelo modelo.

4.8 Potencial antioxidante

A extração foi otimizada em relação ao conteúdo de compostos fenólicos totais, conteúdo de flavonoides e rendimento global. Sendo o extrato com as maiores concentrações destes compostos caracterizados em relação à atividade antioxidante pelos métodos de captura do radical DPPH•, redução do ferro (FRAP) e captura do radical peroxila (ORAC), foi determinado também o conteúdo de taninos, pH e cor dos extratos.

4.8.1 Atividade antioxidante pelo método de captura do radical livre DPPH•

A atividade antioxidante dos extratos foi determinada pelo método de captura do radical livre DPPH• (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) proposto por Brand-Williams; Cuvelier; Berset, (1995). Foram realizadas seis diluições de cada extrato (20, 40, 60, 80 100 e 120 µL/ 10 mL) em solução hidroalcoólica de etanol 80% (m/m, marca do etanol). As alíquotas dos extratos diluídos (0,1 mL) foram adicionadas de solução etanólica de DPPH• (3,9 mL, 6×10^{-5} M), sendo as soluções homogeneizadas (20 segundos, agitador vórtex, IKA, V1, Alemanha). A absorbância foi determinada em espectrofotômetro Spectrum One (Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA) a 515 nm após o tempo de

reação (previamente estabelecido para cada extrato) com o radical DPPH●. A análise foi realizada em triplicata. Os resultados foram expressos em EC₅₀, que corresponde a concentração necessária para a redução da absorbância do radical DPPH● em 50%.

4.8.2 Atividade antioxidante pelo método de redução do ferro (FRAP)

A atividade antioxidante dos extratos foi determinada também pelo método de redução de íons do ferro (FRAP) de acordo com Benzie; Strain, (1996). Para preparação do reagente FRAP foram utilizados 25 mL de tampão acetato (300 mM), 2,5 mL de FeCl₃ (20 mM) e 2,5 mL de solução 2,4,6-tris(2-piridil)-s-triazina (10 mM de 2,4,6-tris(2-piridil)-s-triazina em 40mM HCl). Aos extratos (100 µL) foi adicionado de reagente de FRAP (3 mL), em seguida a solução foi mantida a 37°C em banho termostático (MA 127, Marconi, Piracicaba, SP, Brasil) por um período de 30 minutos. A absorbância das soluções foi determinada em espectrofotômetro Spectrum One (Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA) a 593 nm. A determinação da atividade antioxidante foi determinada utilizando-se padrão externo utilizando-se o trolox como padrão (concentrações entre 0 e 25 µmol de trolox/g). A análise foi realizada em triplicata. Os resultados foram expressos em µmol de trolox equivalente/100 g de amostra em base seca.

4.8.3 Atividade antioxidante pelo método de captura do radical peroxila (ORAC)

A atividade antioxidante dos extratos foi determinada pelo método de captura do radical peroxila (ORAC) de acordo com Ou; Hampsch-Woodill; Prior, (2001). Foi preparada solução de fluoresceína (81 nM) em tampão fosfato (75 mM; pH: 7,4). Em uma microplaca, contendo 96 células, foram adicionados 150 µL da solução de fluoresceína e 25 µL de extratos previamente diluído para cada extrato (as diluições foram determinadas em testes preliminares). A microplaca foi incubada (37°C, 10 minutos) em um fluorímetro (FLUOstar OPTIMA, BMG Labtech, Offenburg, Alemanha). Após a incubação, foram adicionados 25 µL de solução de AAPH (2,2'-azobis(2-amidinopropano) dihidrocloreto, 152 mM) em cada célula. A leitura foi realizada em no comprimento de onda de emissão de 528 nm (comprimento de onda de excitação de 485 nm) em intervalo de 1 minuto por um período de 120 minutos. A curva de calibração foi elaborada utilizando-se trolox como padrão (concentrações entre 8 e 96 µM) preparado com tampão fosfato (75 mM; pH: 7,4). A análise foi

realizada em triplicata. Os resultados foram expressos em mmol de Trolox Equivalente/100 g de amostra em base seca.

4.9 Concentração de taninos

A concentração de taninos foi determinada de acordo com a metodologia proposta por Burns (1963). Foi preparada solução de HCl (8% em metanol) e solução de vanilina (4% em metanol), sendo em seguida preparada solução HCl:vanilina (50:50). Alíquotas dos extratos (1 mL) foram adicionados de 5 mL de solução 50:50 HCl (8%):Vanilina (4%). A transmitância foi determinada em espectrofotômetro (UV/VIS Spectrometer, Perkin-Elmer, Lambda 35, UK) a 500 nm. A curva de calibração foi elaborada utilizando-se catequina como padrão (concentrações de 0 a 0,2856 mg/mL). A análise foi realizada em triplicata. Os resultados foram expressos em mg equivalente de catequina/100 g de amostra em base seca.

4.10 Análise estatística

As análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o software SAS (Versão 9.2, SAS, Inc.). A diferença entre as médias foi determinada pelo teste de Duncan com intervalo de confiança de 95%.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Cinética de secagem do resíduo industrial de camu-camu

Na Figura 7 pode-se observar o resíduo industrial de camu-camu após a secagem, nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60), moagem e padronização da granulometria (Mesh 16). Em relação à razão de umidade, verificou-se redução exponencial em função do tempo de secagem (Figura 8) nas três temperaturas avaliadas sendo observado um período de redução mais rápida e constante no início do processo de secagem (0 a 60 min). Este comportamento está relacionado ao maior conteúdo de água do material no início da secagem, pois a taxa de secagem é proporcional à diferença no conteúdo de umidade do material e a umidade de equilíbrio do ar de secagem (AVHAD; MARCHETTI, 2016). Goula; Thymiatidis; Kaderides (2016) também observaram que a taxa de secagem reduziu continuamente com o tempo, ocorrendo principalmente no início do período da secagem, para resíduo de uva seco em secador de bandejas (60, 65, 70, 75, 80 e 85 °C). Resultados similares foram observados por Nóbrega et al. (2015) para resíduo de acerola submetido à secagem em secador de bandejas (60, 70 e 80 °C). Vega-Gálvez et al. (2014) também observaram redução exponencial da razão de umidade em função do tempo para secagem de groselha em secador convectivo (60, 70, 80 e 90 °C).

Conforme esperado o aumento da temperatura de secagem resultou na redução do tempo necessário para atingir o equilíbrio (Figura 8), os resíduos submetidos a secagem nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C apresentaram tempos de secagem igual a 13, 9 e 7,3 horas, respectivamente. Segundo Goula; Thymiatidis; Kaderides (2016) o aumento temperatura do ar de secagem eleva a taxa de transferência de calor do ar ao produto, resultando na aceleração da migração da água do produto e perda de vapor, reduzindo assim o tempo necessário para atingir o equilíbrio. Goula; Thymiatidis; Kaderides (2016) observaram que o tempo de secagem praticamente dobrou quando a temperatura foi reduzida de 75 para 60 °C para secagem de resíduo de uva em secador de bandejas. Da Silva; Pinedo; Kieckbusch (2005) também observaram redução do tempo de secagem em função do aumento da temperatura na secagem de camu-camu em secador de bandeja (50, 60 e 70 °C). Comportamento semelhante foi observado por Haas et al. (2017) para secagem de resíduo de uva em secador convectivo (45, 55 e 65 °C).

Figura 7. Resíduo de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C.

Fonte: Própria autoria.

Figura 8. Razão de umidade em função do tempo de secagem para resíduo de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C.

5.2 Modelagem matemática dos dados de cinética de secagem do resíduo industrial de camu-camu

Nas Figuras 9 a 11 pode-se observar as curvas de secagem com os respectivos ajustes matemáticos aos dados de razão de umidade em função do tempo de secagem para os resíduos de camu-camu submetidos à secagem nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C. De maneira geral, observou-se que os parâmetros dos modelos matemáticos avaliados se ajustaram aos dados, independente da temperatura de secagem, sendo verificados coeficientes de correlação (R^2) entre 0,992 a 0,999

(Tabela 6). A qualidade dos ajustes foi também avaliada pelos valores de x^2 e RMSE. Estes valores indicam o desvio entre os valores preditos pelo modelo e os dados experimentais, sendo que, quanto menor o valor de x^2 e RMSE, melhor o ajuste do modelo aos dados experimentais (AVHAD; MARCHETTI, 2016; GUNHAN et al., 2005). Observou-se que o modelo de Page apresentou maiores valores de R^2 e menores valores de x^2 e RMSE, indicando o melhor ajuste. Da Silva; Pinedo; Kieckbusch (2005) observaram que o modelo de Page apresentou melhor ajuste para dados experimentais de secagem de camu-camu (fruto fatiado) submetidos à secagem nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C em secador de bandeja. O mesmo foi observado por Simal et al. (2005) para secagem de kiwi em secador convectivo (30 a 90 °C), Haas et al., (2017) para secagem de resíduo de uva roxa em secador convectivo (45 a 65 °C), Santos et al. (2010) para secagem de carambola em secador de bandejas a 50, 60 e 70 °C e Henríquez et al. (2014) para secagem de resíduo de maçã em secador de tambor duplo (120 °C).

Figura 9. Ajustes dos parâmetros dos modelos matemáticos aos dados experimentais de razão de umidade em função do tempo para resíduo de camu-camu submetido à secagem na temperatura de 40 °C.

Figura 10. Ajustes dos parâmetros dos modelos matemáticos aos dados experimentais de razão de umidade em função do tempo para resíduo de camu-camu submetido à secagem na temperatura de 50 °C.

Figura 11. Ajustes dos parâmetros dos modelos matemáticos aos dados experimentais de razão de umidade em função do tempo para resíduo de camu-camu submetido à secagem na temperatura de 60 °C.

Tabela 6. Valores de R^2 (coeficiente de correlação), x^2 (qui-quadrado reduzido) e RMSE (erro médio quadrático) dos modelos utilizados nos ajustes das curvas de secagem de resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60).

Modelo	Resíduo								
	RCC40			RCC50			RCC60		
	R^2	x^2	RMSE	R^2	x^2	RMSE	R^2	x^2	RMSE
Handerson Pabis	0,995	4,94E-6	0,0182	0,996	7,97E-4	0,0700	0,997	3,98E-3	0,1090
Page	0,999	8,03E-8	0,0065	0,999	6,40E-4	0,0663	0,999	3,41E-3	0,1049
Page modificado	0,999	1,77E-6	0,0141	0,999	1,41E-3	0,0808	0,999	5,94E-3	0,1205
Lewis	0,992	1,32E-5	0,0234	0,995	8,26E-4	0,0713	0,998	3,93E-3	0,1098
Logarítmico	0,995	3,94E-6	0,0173	0,996	7,30E-4	0,0691	0,998	3,64E-3	0,1078

Na Tabela 7 pode-se observar os valores da constante de secagem (K) e constantes dos modelos de ajuste (a , c e n) para secagem do resíduo de camu-camu em diferentes temperaturas (RCC40, RCC50 e RCC60). Considerando-se o modelo de Page, que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, observou-se aumento da constante de secagem (K) e da constante do modelo (n) com o aumento da temperatura. A constante de secagem (K) representa a velocidade de difusão da água no material (EL-AOUAR; AZOUBEL; MURR, 2003). Nos processos de secagem, dois mecanismos distintos de transporte ocorrem simultaneamente, envolvendo transferência de calor do meio de secagem para o material alimentício e transporte de água do interior do sólido para sua superfície por difusão (na forma de líquido ou vapor) e, eventualmente, para o ar através da evaporação (SABAREZ, 2017). Dessa forma, o aumento da constante K, que representa a velocidade de difusão da água no material, é diretamente proporcional ao aumento da temperatura de secagem (VEGA-GÁLVEZ et al., 2014). Da Silva; Pinedo; Kieckbusch (2005) também observaram aumento de K, para o modelo de Page, com aumento da temperatura de secagem de camu-camu (fruto fatiado) a 50, 60 e 70 °C em secador de bandeja. Resultado semelhante foi observado por Simal et al. (2005) e Contreras et al. (2008) para secagem de kiwi (30 a 90 °C) e maçã (30 e 50 °C) em secador convectivo, respectivamente. Azzouz et al. (2002) observaram aumento dos valores de K e n para secagem de uva em secador convectivo (50 a 70 °C), os autores relataram que a temperatura do ar

teve maior efeito sobre a constante K , enquanto que a constante n foi afetada principalmente pela velocidade do ar de secagem e o teor inicial de água do produto.

Tabela 7. Valores dos parâmetros dos modelos ajustados aos dados experimentais, constante de secagem (K) e constantes dos diferentes modelos utilizados (a , c e n), das curvas de secagem do resíduo industrial de camu-camu nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C.

Modelo	Constantes	Temperatura		
		40 °C	50 °C	60 °C
Handerson	K	0,60554	0,90867	1,11766
Pabis	a	0,93929	0,96287	0,98561
Page	K	0,71587	0,96743	1,13103
	n	0,83988	0,87316	0,92405
Page modificado	K	0,67167	0,96279	1,14252
	n	0,83989	0,87316	0,92406
Lewis	K	0,65752	0,95425	1,1378
	K	0,62699	0,93655	1,13874
Logarítmico	a	0,93712	0,96014	0,98323
	c	0,00833	0,00801	0,00549

Onde: K é constante de secagem (min^{-1}) para todos os modelos, a e c são constantes do modelo Logarítmico, n é constante do modelo de Page e Page modificado e a é constante do modelo de Handerson Pabis.

5.3 Caracterização do resíduo industrial de camu-camu *in natura* e submetido à secagem em diferentes temperaturas

5.3.1 pH

Os resultados obtidos para o pH dos resíduos de camu-camu (RCCIN, RCC40, RCC50 e RCC60) podem ser observados na Tabela 8. Os resíduos apresentaram valores reduzidos de pH, podendo ser classificados como muito ácidos. Segundo Gava; Da Silva e Frias, (2009) os alimentos podem ser classificados em pouco ácidos ($\text{pH} > 4,5$), ácidos ($\text{pH} 4 - 4,5$) e muito ácidos ($\text{pH} < 4,0$). Os resultados obtidos para os valores de pH dos resíduos (*in natura* e secos) foram superiores ao observado por Freitas et al. (2016) para polpa de camu-camu de diferentes genótipos do fruto (1,44 a 2,06), e por Fujita et al. (2013) para polpa congelada de camu-camu (2,62). No entanto foram inferiores aos valores observados por De Azevêdo et al. (2014) para resíduo de camu-camu fresco e seco (a ar quente) a 80°C (4,2 e 3,8, respectivamente), e semelhantes ao observado por Silva;

Duarte; Barrozo (2016) para resíduo de acerola fresco (3,2). A variação nos valores de pH está associada ao estágio de maturação do fruto. Segundo (NOGUEIRA et al., 2002) o aumento do pH está diretamente relacionado com o decréscimo da acidez ocorrida com o avanço da maturação. Durante o amadurecimento ocorre o decréscimo no conteúdo de ácidos orgânicos e, conseqüentemente, aumento dos valores de pH. Este comportamento foi observado por Alezandro et al. (2013) ao analisar o pH de jabuticaba em diferentes estágios de maturação.

5.3.2 Conteúdo de água

O resíduo de camu-camu *in natura* (RCCIN) apresentou elevado conteúdo de água, enquanto que, para os resíduos submetidos a secagem em diferentes temperaturas (RCC40, RCC50 e RCC60) foi observada redução significativa do conteúdo de água (Tabela 8). A redução do conteúdo de água das amostras é vantajosa, pois contribui para prolongar a vida útil do produto, sendo a secagem um método efetivo de preservação (AKPINAR; BICER; YILDIZ, 2003). No processo de secagem ocorre a transferência simultânea de calor e massa, resultando na redução do conteúdo de água dos produtos alimentícios (AKPINAR; BICER; YILDIZ, 2003). Dessa forma, a secagem previne o desenvolvimento de microrganismos responsáveis pela deterioração dos alimentos e reduz muitas reações deletérias relacionadas à umidade. Além disso, reduz o volume, minimizando os custos de embalagem, armazenamento e transporte (DAK; SAGAR; JHA, 2014).

O aumento da temperatura de secagem provocou redução nos valores do conteúdo de água do resíduo seco. O menor ($p < 0,05$) conteúdo de água foi observado para o resíduo seco a 60 °C (Tabela 8). Os resultados obtidos foram inferiores ao observado por Da Silva; Pinedo; Kieckbusch (2005), os autores realizaram a secagem de camu-camu (fruto fatiado) em secador de bandeja e observaram conteúdo de água igual a 10,05 e 8,30 g/100g para resíduo seco a 50 e 60 °C, respectivamente. De Azevêdo et al. (2014) realizaram a secagem de resíduo de camu-camu em secador de bandejas (50 e 80°C) e observaram conteúdo de água igual a 5,9 % para ambas as temperaturas de secagem.

5.3.3 Atividade de água

Semelhante ao observado para o conteúdo de água, o aumento da temperatura de secagem provocou a redução dos valores de atividade de água (Tabela 8). Os resíduos secos (RCC40, RCC50

e RCC60) apresentaram atividade de água reduzida ($<0,3$), o menor valor foi observado para o resíduo seco a 60 °C (0,184). Em alimentos com baixa atividade de água as moléculas de água presentes estão fortemente ligadas, assim, não podem ser utilizadas como solvente dos componentes presentes no alimento, o que reduz a velocidade das reações, químicas e enzimáticas e inibe o crescimento de microorganismos (COLESTINO, 2010). A secagem de frutas e outros vegetais, e consequentemente a redução da atividade de água, é um meio importante de aumentar a resistência à degradação, além de facilitar seu manuseio e processamento (MADAMBA; DRISCOLL; BUCKLE, 1996). Resultado semelhante ao obtido neste trabalho foi observado por De Azevêdo et al. (2014), os autores realizaram a secagem de resíduo de camu-camu em secador de bandeja (50 e 80°C) e observaram atividade de água de 0,268 e 0,183 respectivamente. Nóbrega et al. (2015) realizaram a secagem de resíduo de acerola em secador de bandejas e observaram valores de atividade de água igual a 0,224 e 0,216 para secagem a 60 e 70 °C, respectivamente.

Tabela 8. Conteúdo de água, atividade de água (a_w) e pH do resíduo industrial de camu-camu *in natura* (RCCIN) e submetido a secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60).

Resíduo	pH	Conteúdo de água (g/100g de resíduo)	Atividade de água
RCCIN	3,0	83,82 $\pm$ 0,16 ^a	0,989 $\pm$ 0,001 ^a
RCC40	2,8	9,42 $\pm$ 0,06 ^b	0,279 $\pm$ 0,004 ^b
RCC50	2,8	8,47 $\pm$ 0,10 ^c	0,213 $\pm$ 0,002 ^c
RCC60	2,9	6,54 $\pm$ 0,33 ^d	0,184 $\pm$ 0,002 ^d

Letras minúsculas na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) pelo teste de Duncan.

5.3.4 Parâmetros de cor

Pode-se verificar (Tabela 9) que o processo de secagem provocou aumento nos valores do parâmetro luminosidade (L^*) dos resíduos. As alterações de cor, que ocorrem durante a secagem de frutas, devem-se tanto a reações enzimáticas como não enzimáticas que ocorrem durante o processo (SABAREZ, 2017). Os parâmetros do processo podem afetar significativamente a cinética de degradação da cor durante a secagem (KROKIDA; MAROULIS, 2001). Além disto, podem ser resultantes dos processos de oxidação de compostos fenólicos durante o processo de secagem (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013). De Azevêdo et al. (2014) também observaram que os valores

de luminosidade (L^*) aumentaram de 51,8 para 65,3 e 58,9, para secagem de resíduo de camu-camu a ar quente, a 50 e 80°C, respectivamente. Comportamento semelhante também foi observado para secagem de frutas por outros autores. Samoticha; Wojdyło; Lech (2016) observaram aumento da luminosidade para frutos de arônia submetidos à secagem convectiva (50°C). Horuz et al. (2017) observaram aumento dos valores de L^* para cereja submetida à secagem em forno convencional (50, 60 e 70 °C). Fujita et al. (2013) observaram aumento da luminosidade (L^*) e chroma (C^*) para polpa de camu-camu submetida a secagem em leito de jorro (60-110 °C).

Observou-se também que os resíduos, RCCIN, RCC40, RCC50 e RCC60, apresentaram valores positivos para os parâmetros a^* e b^* (Tabela 9), indicando tendência às cores vermelho e amarelo, respectivamente. Valores maiores de b^* podem ser associados à presença de carotenoides nos resíduos. Os carotenoides são pigmentos de coloração característica amarela, laranja e vermelha, presentes nas frutas e vegetais (SILVA et al., 2010). Os resíduos, RCCIN, RCC40, RCC50 e RCC60, apresentaram cor marrom claro.

O processo de secagem provocou também aumento dos valores de chroma C^* (Tabela 9), ou seja, aumento da intensidade da cor do resíduo de camu-camu. O chroma (C^*) é um atributo quantitativo de cor, é utilizado para determinar o grau de diferença de um matiz em comparação a uma cor cinza com a mesma leveza. Quanto mais altos os valores de chroma, maior a intensidade da cor das amostras percebidas a olho nu (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013). Resultado semelhante foi obtido por De Azevêdo et al. (2014), os autores observaram que os valores de chroma C^* aumentaram de 22,7 para 26,0 e 27,2, para resíduo de camu-camu seco (a ar quente) a 50 e 80°C, respectivamente.

Observou-se que não houve diferença significativa entre os valores de ângulo de tonalidade (Tabela 9) dos resíduos RCCIN, RCC40, RCC50 e RCC60. Os mesmos apresentaram uma tendência as tonalidades vermelha e amarela (0-90°). O ângulo de tonalidade (°hue) é considerado um atributo qualitativo de cor, está relacionado às diferenças de absorbância em diferentes comprimentos de onda, e é o atributo responsável por caracterizar a cor dos produtos (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013). Um ângulo de 0 ou 360° representa o tom vermelho, enquanto os ângulos 90°, 180° e 270° representam o tom amarelo, verde e azul, respectivamente (BARREIRO; MILANO; SANDOVAL, 1997). De Azevêdo et al. (2014) realizaram a secagem de resíduo de camu-camu, em secador de

bandejas, a 50 e 80 °C, e observaram ângulo de tonalidade igual a 88,67° e 88,71°, 178,63° para resíduo seco a 50 e 80 °C e fresco, respectivamente.

Os resíduos secos, RCC40, RCC50 e RCC60, apresentaram valores elevados para diferença de cor quando comparados ao resíduo *in natura* (Tabela 9). Segundo Adekunle et al. (2010) a diferença de cor pode ser denominada como muito distinta quando seu valor for maior que 3. Portanto, as diferenças de cor entre o resíduo de camu-camu *in natura* (RCCIN) e os resíduos secos (RCC40, RCC50 e RCC60) podem ser classificadas como uma cor muito distinta ($\Delta E > 3$). De Azevêdo et al. (2014) realizaram a secagem a ar quente de resíduo de camu-camu a 50 e 80 °C e também observaram uma diferença de cor muito distinta (21,4 e 22,3, respectivamente) quando comparada ao resíduo fresco.

Tabela 9. Luminosidade (L^*), croma a^* (a^*), croma b^* (b^*), croma C^* (C^*), ângulo de tonalidade ($^\circ\text{hue}$) e diferença de cor (ΔE) do resíduo industrial de camu-camu *in natura* (RCCIN) e submetido a secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60).

Resíduo	L^*	a^*	b^*	C^*	$^\circ\text{hue}$	ΔE
RCCIN	51,80 $\pm$ 0,02 ^c	11,22 $\pm$ 0,03 ^c	23,14 $\pm$ 0,07 ^b	25,72 $\pm$ 0,07 ^b	25,87 $\pm$ 0,02 ^a	NA
RCC40	59,19 $\pm$ 0,17 ^a	11,74 $\pm$ 0,02 ^b	25,96 $\pm$ 0,09 ^a	28,49 $\pm$ 0,09 ^a	24,33 $\pm$ 0,05 ^a	7,92 $\pm$ 0,16 ^a
RCC50	56,59 $\pm$ 0,20 ^b	12,11 $\pm$ 0,09 ^a	26,77 $\pm$ 1,76 ^a	29,38 $\pm$ 1,65 ^a	24,38 $\pm$ 1,22 ^a	6,18 $\pm$ 1,03 ^b
RCC60	59,28 $\pm$ 0,09 ^a	11,73 $\pm$ 0,05 ^b	25,18 $\pm$ 0,04 ^a	27,78 $\pm$ 0,06 ^a	24,98 $\pm$ 0,05 ^a	7,77 $\pm$ 0,07 ^a

Letras minúsculas na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) pelo teste de Duncan. NA: não se aplica.

5.3.5 Composição centesimal

De maneira geral, os resíduos apresentaram elevado conteúdo de carboidratos, seguido de fibra bruta e proteínas (Tabela 10). Não foi observada diferença significativa ($p > 0,05$) no conteúdo de proteína e lipídios para diferentes temperaturas de secagem. De maneira geral, os resíduos de frutas possuem elevado conteúdo de carboidratos e são fonte rica em fibras alimentares que estão presentes principalmente nas cascas dos frutos (BANERJEE et al., 2017). O alto teor de água e baixo teor de proteínas são também características intrínsecas dos resíduos de frutas (PLAZZOTTA; MANZOCCO; NICOLI, 2017). Além disto, as frutas possuem baixo teor de lipídios, estes estão presentes principalmente nas sementes dos frutos (KAMEL; KAKUDA, 1994).

O conteúdo de proteínas obtido foi superior ao observado por Azevedo (2015) para resíduo de camu-camu seco em secador de bandejas a 50 e 80 °C (5,53 e 5,27 %, respectivamente), sendo o

conteúdo de lipídios similar ao obtido pelos autores para resíduo de camu-camu seco a 80 °C (3,73 %). O conteúdo de lipídios foi superior ao observado por Storck et al. (2015) para resíduo de acerola seco a 50 °C (1,24%) e inferior ao conteúdo proteína e cinzas (8,3 e 2,03 %, respectivamente) observado pelos autores. Aguiar; Souza, (2016) analisaram frutos frescos de camu-camu e também observaram elevado conteúdo de carboidratos, seguido de fibras e proteínas (8,6, 2,4 e 0,71%, respectivamente). Freitas et al. (2016) observaram elevado conteúdo de carboidratos em polpa de camu-camu de diferentes genótipos do fruto (6,37 a 11,68%). Maeda et al. (2006) analisaram polpa de camu-camu e observaram 4,47, 0,29 e 0,05% de açúcares totais, proteína e lipídios, respectivamente. No entanto, os valores reportados por estes autores são inferiores aos obtidos no presente estudo devido ao elevado conteúdo de água das amostras analisadas (fruto fresco e polpa). Além disto, a composição centesimal das frutas em geral pode variar em função da época de colheita, estágio de maturação, clima (temperatura e umidade do ar), exposição solar, localização da fruta na planta e manejo pós-colheita (SOUZA et al., 2014). As condições do solo, como pH e tipo, e a fertilização também são fatores que podem influenciar na variação da composição das frutas (DAVIS, 2009).

Tabela 10. Composição centesimal do resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60).

	Resíduo		
	RCC40	RCC50	RCC60
Carboidratos (%)	72,1 ± 0,5 ^{ab}	71,2 ± 0,4 ^b	73,1 ± 0,2 ^a
Fibra bruta (%)	14,4 ± 0,6 ^{ab}	15,3 ± 0,1 ^a	13,6 ± 0,0 ^b
Proteínas (%)	7,8 ± 0,0 ^a	7,8 ± 0,0 ^a	7,7 ± 0,11 ^a
Lipídios (%)	4,0 ± 0,0 ^a	4,0 ± 0,2 ^a	4,2 ± 0,0 ^a
Cinzas (%)	1,6 ± 0,0 ^b	1,7 ± 0,1 ^b	1,5 ± 0,0 ^a

Letras minúsculas na mesma linha indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) pelo teste de Duncan. Resultados expressos em g/100g em base seca. Teor de carboidratos determinado por diferença.

5.3.6 Conteúdo de minerais

Os resíduos, independente da temperatura de secagem, apresentaram concentrações elevadas de minerais (Tabela 11). Nitrogênio, potássio e magnésio foram os componentes encontrados em maior quantidade nos resíduos secos. Os minerais estão envolvidos em diversas funções como composição dos ossos, sistema hormonal e estruturação de enzimas

(GHARIBZAHEDI; JAFARI, 2017). De maneira geral as frutas são fontes alimentares importantes de minerais (MARLES, 2017). No entanto, o conteúdo de minerais presentes nos frutos pode variar, sendo afetado por diversos fatores, como estado de maturação, tipo e condições do solo, fertilização, irrigação e clima (TAHVONEN, 1993). Segundo Berto et al. (2015), os frutos nativos da Amazônia são boa fonte de minerais, os autores analisaram casca e sementes de 10 espécies de diferentes frutos (bacuri-azedo, biribá, cubiu, ingá-açu, pajurá, piquiá, sapota, sorvinha, umari e uxi) e observaram elevado conteúdo de minerais. Zapata; Dufour (1993) analisaram frutos de camu-camu maduros e relataram que potássio, fósforo, enxofre foram os minerais encontrados em maior quantidade nos frutos (0,711, 0,295 e 0,132 g/kg, respectivamente). Sancho et al. (2015) analisaram resíduo de acerola e observaram quantidades consideráveis de potássio, cálcio, fósforo e magnésio (6,79, 2,58, 1,86 e 1,02 g/kg, respectivamente), os autores relataram também que o teor de minerais presentes no resíduo foi superior encontrado na polpa do fruto. Souza et al. (2014) analisaram a composição de minerais de cinco diferentes tipos de frutas (amora, framboesa, morango, mirtilo e cereja) e observaram que os frutos se mostraram como boa fonte de ferro (12,8, 10,6, 10,0, 12,4 e 11,60 mg/kg, respectivamente). O conteúdo de cálcio, magnésio e zinco dos resíduos de camu-camu (RCC 40, RCC50 e RCC60) foi superior ao observado por Aguiar; Souza (2015) para polpa de camu-camu liofilizada e inferior ao conteúdo de potássio e ferro observado pelos autores para a mesma amostra.

Tabela 11. Composição de minerais do resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60).

	Resíduo		
	RCC40	RCC50	RCC60
Nitrogênio (g/kg)	9,27 ± 0,09 ^a	14,26 ± 0,06 ^b	14,03 ± 0,08 ^c
Potássio (g/kg)	4,47 ± 0,15 ^a	4,47 ± 0,06 ^a	5,45 ± 0,20 ^b
Magnésio (g/kg)	3,41 ± 0,13 ^a	3,30 ± 0,08 ^a	3,34 ± 0,20 ^a
Enxofre (g/kg)	1,34 ± 0,02 ^a	1,13 ± 0,03 ^a	1,34 ± 0,20 ^a

(Continua)

Tabela 11. Composição de minerais do resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60).

(Conclusão)

	Resíduo		
	RCC40	RCC50	RCC60
Cálcio (g/kg)	1,27 ± 0,04 ^a	1,05 ± 0,05 ^b	1,00 ± 0,12 ^b
Fósforo (g/kg)	0,81 ± 0,06 ^a	0,99 ± 0,02 ^b	0,94 ± 0,02 ^b
Zinco (mg/kg)	93,60 ± 6,35 ^a	29,30 ± 0,28 ^b	29,40 ± 0,30 ^b
Manganês (mg/kg)	57,10 ± 6,15 ^a	69,50 ± 2,40 ^b	67,40 ± 4,00 ^{ab}
Cobre (mg/kg)	24,60 ± 1,45 ^a	13,40 ± 0,70 ^b	18,10 ± 0,44 ^c
Ferro (mg/kg)	17,10 ± 2,03 ^a	18,50 ± 0,45 ^a	10,60 ± 1,70 ^b
Boro (mg/kg)	8,98 ± 0,98 ^a	7,54 ± 0,15 ^{ab}	7,21 ± 0,31 ^b

Letras minúsculas na mesma linha indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) pelo teste de Duncan.

5.4 Compostos ativos do resíduo industrial de camu-camu

5.4.1 Concentração de fenólicos totais

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos para o conteúdo de compostos ativos dos resíduos de camu-camu (RCCIN, RCC40, RCC50 e RCC60). O processo de secagem provocou redução significativa ($p < 0,05$) do conteúdo de compostos fenólicos totais do resíduo de camu-camu. Os resíduos secos a 40, 50 e 60 °C apresentaram menor ($p < 0,05$) conteúdo de compostos fenólicos quando comparados ao resíduo *in natura*. Bennett et al. (2011) avaliaram a influencia do método de secagem sobre compostos fenólicos de uva e observaram que os compostos fenólicos presentes nas frutas frescas são suscetíveis degradação durante os processos de secagem, podendo também levar a reações de condensação intermoleculares e reduzir sua detecção pelo ensaio de Folin-Ciocalteu.

O resíduo seco a 60 °C apresentou maior ($p < 0,05$) conteúdo de compostos fenólicos (5691,35 mg AGE/100g) quando comparado aos resíduos secos em temperaturas menores (40 e 50 °C) (Tabela 12), com a vantagem de exigir menor tempo de secagem. Segundo Wojdyło et al. (2014), a exposição à temperatura por tempos prolongados pode resultar em processos oxidativos irreversíveis resultando na degradação dos compostos fenólicos do material em estudo. No entanto, segundo Barba et al. (2017) os efeitos do tratamento térmico sobre compostos ativos nem sempre é negativo,

o emprego de temperatura pode romper as paredes celulares, tornando estes compostos ativos mais biodisponíveis. Comportamento semelhante foi observado por Samoticha; Wojdyło; Lech, (2016), para secagem de frutos de arônia, os autores observaram maior conteúdo de compostos fenólicos nos frutos secos à 70°C quando comparado com o mesmo fruto seco a 50°C. Os autores associam tal comportamento à redução do tempo necessário para secagem em maior temperatura. Os resultados obtidos são comparáveis ao observado por Nóbrega et al. (2015), que analisaram resíduo de acerola fresco, seco (a ar quente) a 60, 70 e 80 °C e observaram conteúdo de compostos fenólicos igual a 10286, 2843, 2952 e 3172 mg AGE /100g, respectivamente.

O elevado conteúdo de compostos fenólicos presentes no camu-camu tem sido reportado na literatura por diversos autores. Fracassetti et al. (2013) analisaram resíduo de camu-camu seco em leite fluidizado (45-55 °C) e observaram conteúdo significativo de compostos fenólicos (4007,95 mg/100g), sendo superior ao conteúdo observado pelos autores para a polpa do fruto. Neves et al. (2017) analisaram frutos fresco de camu-camu e observaram 12420,12 mg AGE/100g. De Souza Schmidt Gonçalves; Lajolo; Genovese (2010) reportaram que o conteúdo de compostos fenólicos de frutos frescos de camu-camu foi de 29000 mg de catequina equivalente/100g, sendo ainda 10 vezes superior ao conteúdo observado pelos autores para outras frutas nativas brasileiras, como tucumã e uxi. Neves et al. (2015) analisaram a casca de camu-camu fresco e observaram 11944,66 mg AGE/100g.

O efeito do processo de secagem sobre compostos ativos de camu-camu também foi estudado por De Azevêdo et al. (2014), os autores realizaram a secagem a ar quente de resíduo de camu-camu e observaram que o conteúdo de compostos fenólicos reduziu de 3738,0 mg AGE/100g no resíduo fresco para 1843,6 e 1349,4 mg AGE/100g no resíduo seco a 50 e 80 °C, respectivamente. De maneira similar, Fujita et al. (2013) realizaram a secagem da polpa de camu-camu e observaram que o conteúdo de compostos fenólicos do reduziu de 81,6 mg AGE/100g na polpa fresca para 54,7 e 46,9 mg AGE/100g na polpa seca a 60 e 80 °C, respectivamente.

5.4.2 Concentração de flavonoides

O processo de secagem provocou redução no conteúdo de flavonoides do resíduo de camu-camu (Tabela 12). Após a secagem, os resíduos (RCC40, RCC50 e RCC60) apresentaram menor ($p < 0,05$) conteúdo de flavonoides quando comparados ao resíduo *in natura* (RCCIN). No entanto, de

maneira similar ao observado para compostos fenólicos, o resíduo seco a 60 °C apresentou maior ($p<0,05$) conteúdo de flavonoides quando comparado aos resíduos secos a 40 e 50 °C, indicando que o menor tempo de exposição à temperatura (7,3 horas) resultou em menor ($p<0,05$) degradação destes compostos ativos. Wojdyło et al. (2014) realizaram a secagem de cerejas em secador convectivo (50, 60 e 70 °C) e também observaram que os frutos secos em maior temperatura apresentaram maior conteúdo de flavonoides. Os autores associam tal resultado a menor taxa de degradação de compostos ativos em decorrência da redução do tempo de secagem em maior temperatura.

Os resultados obtidos para o conteúdo de flavonoides do resíduo *in natura* (RCCIN) foi inferior ao observado por Gonçalves; Lajolo; Genovese (2010) (40 mg de quercetina equivalente/100g) e superior ao observado por Rufino et al. (2010) (20,1 mg/100g) para frutos fresco de camu-camu. O conteúdo de flavonoides dos resíduos secos em diferentes temperaturas variou de 17,93 a 27,20 mg de quercetina equivalente/100g, sendo inferior ao observado por Abe; Lajolo; Genovese (2012) para frutos de camu-camu liofilizado (31 mg de quercetina equivalente/100g). Os flavonoides são um dos principais compostos ativos amplamente distribuídos nas frutas (HAMINIUK et al., 2012). Sua distribuição nos vegetais depende de vários fatores, incluindo variação e grau de exposição à luz (GENOVESE et al., 2008). Segundo Neves et al. (2015) o estágio de maturação dos frutos também pode influenciar no conteúdo de flavonoides presente, os autores analisaram a casca de camu-camu e observaram que o conteúdo de flavonoides variou de 38,96 a 60,75 mg de quercetina equivalente/100g durante o amadurecimento do fruto. Adicionalmente, Genovese et al. (2008) estudaram os compostos ativos de camu-camu e relataram que os flavonoides presentes em maior quantidade no camu-camu são as antocianinas.

5.4.3 Concentração de antocianinas

Os resultados observados para o conteúdo de antocianinas dos resíduos de camu-camu (RCCIN, RCC40, RCC50 e RCC60) podem ser observados na Tabela 12. O processo de secagem provocou impacto similar ao observado para o conteúdo de compostos fenólicos e flavonoides do resíduo, ou seja, após a secagem o resíduo de camu-camu apresentou conteúdo de antocianinas inferior quando comparado ao resíduo *in natura*. No entanto, a maior temperatura de secagem (60 °C)

provocou menor ($p<0,05$) redução no conteúdo de antocianinas quando comparado aos resíduos secos em temperaturas menores (40 e 50 °C).

Após a secagem, a redução do conteúdo de antocianinas pode estar associada a processos de degradação, pois estas possuem uma elevada labilidade e são afetadas principalmente por fatores como oxigênio, luz e especialmente pH e temperatura (SADILOVA; STINTZING; CARLE, 2006). O aumento da temperatura em pH entre 2 e 4 (faixa de pH dos resíduos estudados) induz a hidrólise de ligações glicosídicas, presentes nas antocianinas, o que pode provocar a perda de cor (SHIOZER; BARATA, 2007). A elevada instabilidade e tendência à degradação térmica das antocianinas também foi relatada por Nóbrega et al. (2015). Os autores estudaram a secagem de resíduo de acerola e também observaram que o processo de secagem reduziu significativamente o conteúdo de antocianinas do resíduo fresco (798,5 mg/100g) e que o resíduo seco em maior temperatura (80 °C) apresentou maior conteúdo de antocianinas (290,9 mg/100g) quando comparado ao resíduo seco a 60 e 70 °C (259,7 e 256,8 mg/100, respectivamente) devido ao menor tempo de exposição à temperatura.

Os resultados obtidos neste estudo foram superiores ao observado por Fracassetti et al. (2013) para casca de camu-camu submetida à secagem em leite fluidizado a 45-55 °C (0,67 mg/100g) e inferior ao observado por Abe; Lajolo; Genovese (2012) para frutos de camu-camu liofilizado (28 mg/100g). Segundo Neves et al. (2015), o conteúdo de antocianinas também pode variar em função do estágio de maturação do fruto. Os autores observaram que durante o amadurecimento o conteúdo de antocianinas da casca de camu-camu variou de 7,37 a 170 mg/100g.

5.4.4 Concentração de carotenoides

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados obtidos para o conteúdo de carotenoides dos resíduos de camu-camu (RCCIN, RCC40, RCC50 e RCC60). Após a secagem os resíduos apresentaram menor ($p<0,05$) conteúdo de carotenoides. No entanto, não foi observada diferença significativa ($p>0,05$) no conteúdo de carotenoides do resíduo seco em diferentes temperaturas. A redução no conteúdo de carotenoides do resíduo após a secagem é explicado pela instabilidade dos carotenóides ao emprego de temperatura e reações de oxidação, que estão inevitavelmente envolvidas nas operações de secagem (NÓBREGA et al., 2015).

De Azevêdo et al. (2014), estudaram o efeito da secagem a ar quente de resíduo de camu-camu e observaram que o conteúdo de carotenoides reduziu de 5,69 mg/100g no resíduo fresco para 1,08 e 0,75 mg/100g no resíduo seco a 50 e 80 °C, respectivamente. De maneira similar, Nóbrega et al. (2015) observaram que o conteúdo de carotenoides do resíduo de acerola fresco reduziu de 8,99 mg/100g para 5,38, 5,00 e 5,49 mg/100g para o resíduo seco a 60, 70 e 80 °C respectivamente.

Os resultados obtidos neste estudo são inferiores ao observado por Chirinos et al. (2010) para frutos fresco de camu-camu (52,6 mg/100g) e superiores ao observado por Rufino et al. (2010) para frutos frescos de camu-camu (0,4 mg/100g) expressos em peso de amostra fresca. Outros fatores como estágio de maturação e local de cultivo também podem afetar o conteúdo de carotenoides dos frutos. Neves et al. (2015) observaram que o conteúdo de carotenoides diminuiu de 5,5 para 1,0 mg/100g durante o amadurecimento do fruto. Zanatta; Mercadante (2007) observaram que o conteúdo de carotenoides na casca de camu-camu foi igual a 0,073 e 0,142 para frutos cultivados nas cidades de Iguape e Mirandópolis, respectivamente.

Tabela 12. Conteúdo de compostos ativos: compostos fenólicos totais, flavonoides, antocianinas e carotenoides, em base seca, do resíduo industrial de camu-camu *in natura* (RCCIN) submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60).

Amostra	Compostos fenólicos (mg AGE /100g)	Flavonoides (mg eq. de quercetina/100g)	Antocianinas (mg/100g)	Carotenoides (mg eq. β caroteno/100g BS)
RCCIN	10011,06 ± 585,26 ^a	32,28 ± 3,13 ^a	21,10 ± 0,94 ^a	14,34 ± 0,72 ^a
RCC40	3673,26 ± 122,30 ^c	17,93 ± 1,38 ^c	12,60 ± 0,19 ^d	7,57 ± 0,62 ^b
RCC50	4341,36 ± 183,84 ^c	20,56 ± 2,90 ^c	14,20 ± 0,28 ^c	7,56 ± 0,39 ^b
RCC60	5691,35 ± 254,70 ^b	27,20 ± 2,49 ^b	16,35 ± 0,44 ^b	7,13 ± 0,14 ^b

AGE: ácido gálico equivalente. Letras minúsculas na mesma coluna indicam diferenças significativas (p<0,05) pelo teste de Duncan. Resultados expressos em base seca.

5.4.5 Espectroscopia de FTIR

A Figura 12a apresenta os espectros de FTIR dos resíduos de camu-camu submetidos à secagem, RCC40, RCC50 e RCC60. Estes espectros podem ser divididos em duas regiões para melhor discussão: o intervalo espectral entre 3700 a 2400 cm⁻¹, onde predominam as vibrações de

estiramento de ligações simples O-H, N-H e C-H, e entre 800 a 1800 cm^{-1} , que se caracteriza pela complexidade com diversas vibrações de estiramento e de deformação angular, sendo denominado de região de impressão digital (BAKER et al., 2014).

A banda larga observada entre 3700 e 2400 cm^{-1} apresenta predominantemente ligações O-H atribuída principalmente a carboidratos, ácidos carboxílicos e água residual (HE; RODRIGUEZ-SAONA; GIUSTI, 2015). No intervalo de comprimentos de onda de 3500 a 3200 cm^{-1} apresentam bandas de absorção referentes a vibrações de estiramento O-H e N-H (ligações de hidrogênio) característica de carboidratos, proteínas, álcoois e compostos fenólicos. A região espectral entre 2960 a 2840 cm^{-1} apresenta vibrações de estiramento simétrico e assimétrico CH_2 e CH_3 referentes a lipídeos, proteínas, carboidratos e ácidos nucleicos (TÜRKER-KAYA; HUCK, 2017).

Não se observa dados relevantes sobre a composição química das amostras na região entre comprimentos de onda de 2500 e 1800 cm^{-1} , esta região apresenta apenas bandas de absorção referentes a CO_2 (ABBAS et al., 2017).

A região espectral entre os comprimentos de onda de 1800 e 800 cm^{-1} apresenta grande quantidade de informações sobre as amostras analisadas. A região de impressão digital apresenta muitas bandas específicas das estruturas moleculares presentes na composição da amostra, frequentemente sobrepostas umas às outras (TÜRKER-KAYA; HUCK, 2017). As bandas observadas na região entre 1500 e 900 cm^{-1} são também características de açúcares (como por exemplo, sacarose e frutose) e ácidos orgânicos (SHAH et al., 2010).

O pico em 1724 cm^{-1} é devido ao estiramento C=O de ésteres presentes em fosfolipídios, celulose, pectina e hemicelulose (XU; WANG, 2014). O pico observado em 1625 cm^{-1} corresponde a vibrações de estiramento C=C características de compostos fenólicos (TÜRKER-KAYA; HUCK, 2017). Os picos na região espectral entre 1650 e 1680 podem estar relacionados ao ácido ascórbico devido à presença de grupos C=C e C=O (YANG; IRUDAYARAJ, 2002).

A região entre 1200 a 900 cm^{-1} é predominante de vibrações de estiramento C-O-C e O-H, característica de celulose e hemicelulose (ZHANG et al., 2015), e ligações simétrica de estiramento alifático, CH_2 , O-H e C-O de polissacarídeos constituintes de parede celular (TÜRKER-KAYA; HUCK, 2017). Abrange também as ligações C-OH, C-C e C-H características de pectina (KACURÁKOVÁ et al., 2000) e ligações C-O, C-C e C-C-O de celulose, hemicelulose e lignina (XU; WANG, 2014). O pico

em 1030 cm^{-1} é devido à vibrações de estiramento C-O-C que é também atribuído aos polissacarídeos (REDDY et al., 2017).

A estrutura química dos compostos fenólicos caracteriza-se por possuir um ou mais anéis aromáticos, com a presença de pelo menos uma hidroxila em um ou mais anéis. Abbas et al. (2017) relata sinais característicos de compostos fenólicos nos espectros de FTIR: os anéis aromáticos apresentam duas ou três bandas devido às vibrações de estiramento do anel C=C na região entre 1625 a 1430 cm^{-1} (maior intensidade em torno de 1500 cm^{-1}), as vibrações de deformação OH podem ser encontradas na região entre 1410 a 1260 cm^{-1} , as vibrações de estiramento de C-O dos fenóis podem apresentar bandas em 1260 a 1180 cm^{-1} . Bandas de deformação C-O-H de fenóis aparecem entre 1382 e 1317 cm^{-1} .

A deconvolução e o ajuste dos sinais de absorção ("curve-fitting") nos intervalos de região espectral de 3700 a 2400 cm^{-1} e de 800 a 1800 cm^{-1} (Figuras 12b e 12c, respectivamente) foram realizados para determinação quantitativa e qualitativa dos principais componentes presentes na amostra. A Tabela 13 ilustra os valores de área dos picos de absorção presentes nos espectros de FTIR dos resíduos CCR40, CCR50 e CCR60, e também sugere as possíveis vibrações responsáveis por cada sinal.

Observou-se uma pequena redução da área dos picos de absorção com o aumento da temperatura de secagem em praticamente toda a região espectral das amostras (Tabela 13), o que indica que o aumento da temperatura resultou na redução de compostos voláteis presentes na amostra. Franco; Shibamoto (2000) analisaram frutos de camu-camu e identificaram mais de 30 compostos voláteis, sendo o d-limoneno e o α -pineno os compostos mais abundantes. Quijano; Pino (2007), aplicando diferentes técnicas de extração, identificaram 138 compostos voláteis presentes no camu-camu, sendo o limoneno o principal composto encontrado, seguido pelo α -pineno.

Segundo Morar et al. (2017), os óleos essenciais, como o limoneno, apresentam bandas de IR características como as vibrações de estiramento $-\text{CH}_2$ em 2853 e 2923 cm^{-1} , vibração de estiramento $=\text{C-H}$ em 3008 cm^{-1} , de vibração de estiramento C=O muito intensa em $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$, vibrações angular C-H em $\sim 1466\text{ cm}^{-1}$, vibrações de estiramento C-C em $\sim 1097\text{ cm}^{-1}$ e C-O em 1161 cm^{-1} .

A redução da área dos picos de absorção com aumento da temperatura de secagem está também relacionada à redução da quantidade de água presente nas amostras. Conforme

mencionado, o aumento da temperatura de secagem provocou redução dos valores de atividade de água e conteúdo de água das amostras (Tabela 8), indicando a redução de água livre e ligada em ligações de hidrogênio. Essa perda de água também contribui para a redução da banda larga centrada em 3300 cm^{-1} nos espectros de FTIR de CCR50 e CCR60, respectivamente (Figura 12). Essa banda larga e intensa é devida as vibrações de estiramento (ν) O-H e N-H ligados (ligações de hidrogênios), atribuída principalmente a proteínas, ácidos nucleicos e carboidratos e, em menor intensidade, a álcoois, ácidos, ésteres, água e compostos fenólicos (LARGO-GOSENS et al., 2014; WILSON et al., 2000).

Na Tabela 13 as bandas entre $936\text{ a }926\text{ cm}^{-1}$, em $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ e entre $3635\text{ a }3127\text{ cm}^{-1}$ apresentam uma contínua diminuição de suas áreas com o aumento da temperatura de secagem. Como essas bandas também apresentam contribuição de vibrações O-H da água, isto, portanto, demonstra a perda de umidade em função do aumento da temperatura de secagem.

Na figura 12, os espectros apresentam sinais com contribuição das vibrações referentes aos compostos fenólicos, como de estiramento C-O-C em $1096\text{ a }1091\text{ cm}^{-1}$. A estrutura química dos compostos fenólicos caracteriza-se por possuírem um ou mais anéis aromáticos, com a presença de pelo menos uma hidroxila em um ou mais anéis. Abbas et al. (2017) e Heneczowski et al. (2001) relatam sinais característicos de compostos fenólicos nos espectros de FTIR: os anéis aromáticos apresentam duas ou três bandas devido às vibrações de estiramento do anel C=C na região entre $1645\text{ a }1430\text{ cm}^{-1}$ (maior intensidade em torno de 1500 cm^{-1}), as vibrações de deformação OH pode ser encontrada na região entre $1410\text{ a }1260\text{ cm}^{-1}$, as vibrações de estiramento de C-O dos fenóis pode apresentar bandas $1260\text{ a }1180\text{ cm}^{-1}$, bandas de deformação C-O-H de fenóis aparecem entre $1382\text{ e }1317\text{ cm}^{-1}$.

Nos espectros de FTIR das amostras de resíduo industrial de camu-camu (figura 12) as bandas características de óleos essenciais são as vibrações de estiramento $-\text{CH}_2$ e $=\text{C-H}$ entre $3058\text{ a }2849\text{ cm}^{-1}$, vibração de estiramento C=O em $\sim 1726\text{ cm}^{-1}$, vibrações angular C-H em $\sim 1446\text{ cm}^{-1}$, vibrações de estiramento C-C entre $1096\text{ a }1091\text{ cm}^{-1}$ e C-O em 1151 cm^{-1} . Em seus estudos Quijano e Pino et al. (2011) observaram que os óleos essenciais estão entre os compostos voláteis mais presentes no fruto de camu-camu e isto é confirmado nos resultados da tabela 13, visto a diminuição das áreas de suas bandas características em função do aumento da temperatura de secagem.

Na figura 12a e 12b, a região espectral entre 3058 a 2849 cm^{-1} apresenta vibrações de $\nu(\text{C-H})$ simétrico e assimétrico atribuídas principalmente à lipídios (LÓPEZ-SANCHEZ; AYORA-CAÑADA; MOLINA-DÍAZ, 2010; TALARI et al., 2017), e, em menor intensidade, aos carboidratos, ácidos nucleicos e proteína (TÜRKER-KAYA; HUCK, 2017) e também as lignina (XU; WANG, 2014), 2015), cera (HEREDIA-GUERRERO et al., 2014); e óleos essenciais (MORAR et al., 2017).

Por fim, a partir dos espectros de FTIR de resíduo industrial de camu-camu (figura 12) foram calculados os valores de área total absoluta de 556,45 para CCR40, de 533,66 para CCR50 e de 530,29 para CCR60. Considerando a área de CCR40 como referência de 100%, calcula-se a redução de área de 4,10% para a amostra CCR50 e de 4,70% para a amostra CCR60. Portanto, observando os espectros de FTIR, a maior perda de compostos voláteis ocorreu quando se aumenta a temperatura de secagem de 40 para 50°C e muito pouco variou no aumento de 50 para 60°C.

Figura 12. a) espectros de FTIR das amostras de resíduo industrial de camu-camu submetido a secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60) na região de 4000 a 400 cm^{-1} . b) Espectro de FTIR com segunda derivada e análise de ajuste do sinal ("fitting") das bandas de absorbância da amostra RCC40 de 3700 a 2400 cm^{-1} . c) de 1800 a 800 cm^{-1}

Tabela 13. Valores de área e atribuição das bandas de absorção presentes nos espectros de FTIR de resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60).

Região (cm ⁻¹)	RCC40 Área	RCC50 Área	RCC60 Área	Atribuição	
				Grupo Funcional	Substância
893 a 875	7,62	5,05	5,03	$\nu(\text{N-H})$; $\nu(\text{C-O})$	Proteína; ligação glicosídica de hemicelulose ¹ ;
936 a 926	5,06	4,78	4,34	$\delta(\text{C-H})$ e (O-H)	Celulose, hemicelulose ¹ ;
1015 a 1023	86,06	82,48	88,91	$\nu(\text{C-O})$; $\nu(\text{C-C})$; $\delta(\text{O-C-H})$	Celulose, hemicelulose; lignina ¹ ; pectina; glicogênio ⁵
1096 a 1091	40,76	43,43	35,97	$\nu_a(\text{C-O-C})$	Celulose, hemicelulose; lignina ¹ ; pectina; glicogênio ⁵ ; óleos essenciais ⁶
				$\nu_s(\text{PO}_2^-)$	Polissacarídeos; ácidos nucleicos ⁴
				$\nu(\text{C-C})$	Óleos essenciais ⁶ .
				$\nu(\text{C-OH})$	Compostos fenólicos ^{3,4,7}
1106 a 1104	0,67	0,54	0,54	$\nu_s(\text{P-O-C})$; $\nu_s(\text{C-O-C})$	Carboidratos ⁵ ;
~1151	4,78	4,81	4,95	$\nu_a(\text{C-O-C})$	Celulose, hemicelulose ¹ ; óleos essenciais ⁶
~1200	0,33	0,32	0,24	$\delta(\text{C-O-H})$	Celulose, hemicelulose ¹ ; compostos fenólicos ^{3,4,7}
~1222	36,78	35,09	36,32	$\nu(\text{C-O})$	Lignina; Xilana ² ; compostos fenólicos ^{4,7}
				$\delta(\text{C-O-H})$	Celulose, hemicelulose ¹ ; compostos fenólicos ^{3,4,7}
				$\nu(\text{C=N e N-H})$	Amida IV de proteínas
~1310	10,23	9,01	7,86	$\nu(\text{C-N})$	Amida III de proteínas ⁴ ;
				$\nu(\text{C-O})$	lignina; Xilana ² ; compostos fenólicos ^{4,7}
1366 a 1362	26,66	26,08	26,66	$\delta\text{C-H})$	Celulose e hemicelulose ² ;
				$\delta(\text{C-O-H})$ de fenóis	Compostos fenólicos ^{3,4,7}
~1446	10,08	9,23	9,46	$\nu(\text{C-C})$ de aromático	Compostos fenólicos ^{3,4,7}
				$\delta_a(\text{CH}_2)$; $\delta_a(\text{CH}_3)$	Polissacarídeos, lipídios e proteínas ² ; óleos essenciais ⁶
~1536	7,48	6,23	6,44	$\nu(\text{C=N})$; $\nu(\text{N-H})$	Amida II de Proteína ²
~1604	20,46	18,97	18,65	$\nu(\text{C=O})$ de aromáticos;	Lignina e alcalóide ² ; compostos fenólicos ^{3,4,7}
1667 a 1663	21,99	21,40	20,36	$\nu(\text{C=O})$;	Amida I de proteína; alcalóide; pectina, água associada a celulose ² ou lignina ^{1,2} ; compostos fenólicos ^{3,4,7}
~1726	14,62	13,73	12,81	$\nu(\text{C=O})$	Fosfolipídio; pectina; lignina; cutina ^{2,3} ; Hemicelulose ^{1,2} ; compostos fenólicos ^{3,4,7} ; óleos essenciais ⁶
2659 a 2630	15,68	12,83	15,12	$\nu(\text{N-H})$ de NH_3^+	Principalmente proteínas ⁴
3058 a 2849	64,67	62,18	59,04	$\nu_s(\text{C-H})$; $\nu_a(\text{C-H})$	Principalmente de lipídios e menor contribuição de carboidratos, proteínas e ác. nucleicos ² ; lignina ¹ ; cera ³ ; óleos essenciais ⁶
3635 a 3127	182,52	177,5	177,59	$\nu(\text{O-H})$ e $\nu(\text{N-H})$ associada e livre	Água; lignina ¹ ; carboidratos, proteínas (amida A e B); ácido nucleicos ⁴ , alcoóis e compostos fenólicos ² ; cutina ³ ; alcoóis e ácidos voláteis
Área total =	556,45	533,66	530,29	ν = vibração de estiramento; δ = vibração angular; a = assimétrico; s = simétrico Ref.:1) Xu & Wang (2015); 2) Türker-Kaya, 2017; 3) Heredia-Guerrero et al., 2014; 4) Abbas et al., 2017; 5) Movasaghi et al., 2008; 5) Largo-Gosens et al., 2018; 6) Morar et al. 2017; 7) Heneczowski et al. 2001.	
% Área total =	100	95,90	95,30		
% Área total reduzida =	0	4,10	4,70		

5.5 Cinética de extração do resíduo industrial de camu-camu

5.5.1 Conteúdo de compostos fenólicos totais dos extratos de camu-camu

A solução hidroalcoólica preparada com etanol e utilizada para extração de compostos ativos apresentou conteúdo de água igual a $20 \pm 0,8 \%$ e densidade igual a $0,84 \pm 0,00 \text{ kg/m}^3$. A Figura 13 ilustra os extratos de camu-camu obtidos por PLE a 80°C , em diferentes tempos de extração (1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos) a partir do resíduo de camu-camu seco à 60°C (RCC60). De maneira geral, os extratos obtidos a 80°C apresentaram conteúdo de compostos fenólicos totais significativamente superiores aos observados aos extratos obtidos a 60°C (Tabela 14).

Figura 13. Exemplos de extratos hidroalcoólicos do resíduo de camu-camu obtidos a 80°C em diferentes tempos de extração utilizando-se a técnica de extração por líquido pressurizado (PLE).

Fonte: Própria autoria.

Segundo Mustafa; Turner (2011) na extração utilizando-se a técnica de PLE, o aumento da temperatura e a pressão elevada, favorecem a difusão, isto é, a transferência de massa da molécula para o solvente, o que aumenta o rendimento da extração, favorecendo a redução do tempo e consumo de solvente. Além disso, o uso de altas temperaturas aumenta a eficiência da extração, uma vez que ajuda a interrupção das interações da matriz-soluto da amostra, causadas pelas forças de Van der Waals, ligação de hidrogênio e interação dipolo (RICHTER et al., 1996). A energia térmica pode superar as interações coesivas (soluto-soluto) e adesivas (matriz de soluto) diminuindo a energia de ativação necessária para o processo de dessorção (RICHTER et al., 1996). O aumento da temperatura também reduz a viscosidade e a tensão superficial do solvente, aumentando assim sua penetração dentro da partícula da matriz e permitindo que os solutos se dissolvam mais rapidamente no solvente, o que resulta em um processo de extração aprimorado (MUSTAFA; TURNER, 2011). Adicionalmente, o uso de pressão elevada à alta temperatura e redução da tensão superficial do

solvente ajuda a forçar o solvente dentro do poro da matriz, a entrar em contato com o soluto e extraí-lo (MUSTAFA; TURNER, 2011).

O efeito da temperatura (30, 45 e 60 °C) na extração de compostos fenólicos totais por PLE também foi estudado por Viganó et al. (2016), para casca de maracujá, os autores observaram maior conteúdo de compostos fenólicos para os extratos obtidos na temperatura de 60 °C. De maneira similar, Spigno; Tramelli; De Faveri (2007) estudaram extração convencional de compostos fenólicos de uva, em *shaker* com controle de temperatura, e observaram aumento significativo do conteúdo de compostos fenólicos com aumento da temperatura de extração de 45 para 60 °C. De outro modo, De Araújo Padilha et al. (2018) realizaram a extração de compostos fenólicos de resíduo de camu-camu utilizando o método de extração em sistemas aquosos bifásicos com variação de temperatura (30-60 °C) e conseguiram boa recuperação de compostos fenólicos do resíduo de camu camu a 30 °C. O conteúdo de compostos fenólicos observado nos extratos obtidos neste estudo foi inferior ao reportado por Myoda et al. (2010), os autores realizaram extração convencional de compostos fenólicos de camu-camu utilizando acetona aquosa (50%) à temperatura ambiente e observaram 36940 e 20380 mg AGE/100g na casca e sementes do fruto, respectivamente.

Adicionalmente, para os extratos obtidos em maior temperatura (80 °C), observou-se aumento da taxa de extração dos compostos fenólicos totais com o aumento do tempo de extração (1 - 10 minutos), quando utilizado o resíduo de camu-camu RCC60. No entanto, após 10 minutos de extração não houve aumento significativo ($p < 0,05$) no conteúdo de compostos fenólicos dos extratos e observou-se uma tendência ao estado estacionário.

Santos; Veggi; Meireles (2012) também estudaram a cinética do tempo de extração (3 a 15 min) de compostos fenólicos de casca de jabuticaba, a 80°C, utilizando o método PLE. Os autores observaram aumento do conteúdo de compostos fenólicos com o aumento do tempo de extração e que os extratos obtidos em maior tempo estático (15 minutos) apresentaram maior conteúdo de compostos fenólicos.

Davidov-Pardo; Arozarena; Marín-Arroyo (2011) estudaram a cinética de extração (5-60 min), de alguns compostos fenólicos (catequina, epicatequina e procianidina B1 e B2) e atividade antioxidante de sementes de uva a 60, 90 e 120 °C, utilizando solvente hidroalcoólico à pressão atmosférica. Os autores observaram aumento do conteúdo de procianidina B1, B2 e atividade antioxidante com aumento da temperatura de extração (60 -120 °C), e uma tendência ao estado

estacionário no conteúdo de catequina e procianidina B1 após 5 minutos de extração. No entanto, o conteúdo de compostos fenólicos obtido no presente estudo foi inferior ao observado por Fidelis et al. (2018) para extração convencional de sementes de camu-camu a 45 °C por 45 minutos, utilizando-se etanol como solvente (aproximadamente 6000 mg AGE/100g).

Tabela 14. Conteúdo de compostos fenólicos totais do extrato de resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60), obtidos utilizando-se a técnica de extração por líquido pressurizado (PLE) nas temperaturas de 60 e 80 °C em diferentes tempos de extração.

Tempo de extração (min)	Temperatura de extração (°C)					
	60	80	60	80	60	80
	RCC40	RCC40	RCC50	RCC50	RCC60	RCC60
1	1991,43 ± 146,98 ^{c,C}	2525,35 ± 223,59 ^{b,B}	2385,75 ± 191,95 ^{c,B}	2726,30 ± 36,59 ^{d,AB}	2467,42 ± 165,81 ^{e,B}	2882,93 ± 289,07 ^{e,A}
3	2283,60 ± 170,41 ^{b,D}	2786,15 ± 275,86 ^{ab,BC}	2477,38 ± 161,38 ^{c,CD}	3064,55 ± 149,61 ^{c,AB}	2607,02 ± 95,26 ^{de,CD}	3205,82 ± 194,02 ^{cde,A}
5	2374,70 ± 95,90 ^{ab,C}	2745,32 ± 216,86 ^{ab,B}	2598,03 ± 127,24 ^{bc,BC}	3033,66 ± 36,40 ^{c,A}	2723,75 ± 96,39 ^{cd,B}	3105,33 ± 209,49 ^{de,A}
10	2463,51 ± 205,78 ^{ab,BC}	2914,79 ± 226,99 ^{ab,B}	2773,97 ± 135,68 ^{ab,BC}	3269,94 ± 58,57 ^{b,A}	2830,78 ± 175,75 ^{bcd,B}	3374,61 ± 234,05 ^{abcd,A}
15	2449,34 ± 137,60 ^{ab,C}	2886,68 ± 165,15 ^{ab,B}	2726,94 ± 146,21 ^{ab,B}	3358,70 ± 40,37 ^{ab,A}	2879,69 ± 83,68 ^{abc,B}	3504,34 ± 95,91 ^{abc,A}
20	2526,91 ± 145,53 ^{ab,E}	2987,83 ± 92,85 ^{a,CD}	2784,85 ± 135,73 ^{ab,D}	3484,77 ± 110,38 ^{a,B}	3114,89 ± 143,04 ^{a,C}	3776,49 ± 122,55 ^{a,A}
25	2692,39 ± 205,67 ^{a,B}	3007,03 ± 331,01 ^{a,B}	2898,17 ± 71,79 ^{a,B}	3487,93 ± 129,06 ^{a,A}	2933,72 ± 145,16 ^{abc,B}	3448,28 ± 155,28 ^{abcd,A}
30	2611,84 ± 185,26 ^{a,C}	3059,29 ± 180,87 ^{a,B}	2850,63 ± 23,09 ^{ab,BC}	3542,63 ± 144,71 ^{a,A}	3038,25 ± 168,97 ^{ab,B}	3687,80 ± 162,13 ^{ab,A}

Letras minúsculas na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os tempos de extração. Letras maiúsculas na mesma linha indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as temperaturas de extração e de secagem dos resíduos pelo teste de Duncan. Resultados expressos em mg de ácido gálico equivalente/100g em base seca.

5.5.2 Conteúdo de flavonoides dos extratos de camu-camu

O aumento do tempo de extração não provocou aumento significativo no conteúdo de flavonoides dos extratos de camu-camu nas diferentes temperaturas de extração estudadas (Tabela 15), exceto para os extratos obtidos a 60 °C utilizando o resíduo seco RCC60, onde observou-se maior ($p<0,05$) conteúdo de flavonoides para os extratos obtidos em tempos superiores a 1 minuto de extração. No entanto, para os resíduos RCC40 e RCC60 o aumento da temperatura de extração provocou a redução significativa ($p<0,05$) no conteúdo de flavonoides dos extratos.

Okiyama et al. (2018) estudando a extração de flavonoides de casca de sementes de cacau por PLE também observaram redução do conteúdo de flavonoides nos extratos com o aumento da temperatura de 60 para 75 e 90°C após 40 minutos de extração, os autores associam esta degradação à termo sensibilidade dos flavonoides. De forma similar Machado et al. (2015) realizaram a extração por líquido pressurizado de compostos ativos de resíduo de amora a 60, 80 e 100 °C e observaram que o aumento da temperatura resultou em redução do conteúdo de antocianinas dos extratos. Resultado semelhante foi obtido por Garcia-Mendoza et al. (2017), ou autores realizaram a extração de resíduo de juçara por PLE a 40, 60 e 80 °C e observaram redução do conteúdo de antocianinas com aumento da temperatura de extração. Oancea et al. (2017) estudaram o efeito da temperatura (100 a 160 °C) sobre extratos de cerejas obtidos por extração convencional com etanol (70%) e observaram degradação dos flavonoides, indicando que estes são compostos termo sensíveis, sendo seu processo de degradação acelerado com o aumento da temperatura.

Tabela 15. Conteúdo de flavonoides do extrato de resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60), obtidos utilizando-se a técnica de PLE nas temperaturas de 60 e 80 °C em diferentes tempos de extração.

Tempo de extração (min)	Temperatura de extração (°C)					
	60	80	60	80	60	80
	RCC40	RCC40	RCC50	RCC50	RCC60	RCC60
1	11,44 ± 0,66 ^{b,C}	6,36 ± 2,74 ^{a,D}	14,09 ± 1,16 ^{a,BC}	15,83 ± 0,93 ^{a,AB}	18,97 ± 1,68 ^{b,A}	17,21 ± 1,96 ^{a,AB}
3	12,21 ± 1,39 ^{ab,D}	5,37 ± 1,20 ^{a,E}	14,72 ± 0,95 ^{a,C}	14,87 ± 2,02 ^{a,C}	20,49 ± 0,63 ^{ab,A}	17,91 ± 0,77 ^{a,B}
5	12,88 ± 2,12 ^{ab,B}	3,96 ± 1,44 ^{a,C}	14,83 ± 1,55 ^{a,B}	13,02 ± 1,36 ^{a,B}	21,57 ± 0,43 ^{ab,A}	13,99 ± 3,73 ^{a,B}
10	12,23 ± 1,48 ^{ab,B}	3,53 ± 1,66 ^{a,C}	15,60 ± 2,19 ^{a,B}	12,29 ± 3,59 ^{a,B}	22,68 ± 0,64 ^{a,A}	15,20 ± 2,06 ^{a,B}
15	12,97 ± 2,14 ^{ab,B}	3,34 ± 1,14 ^{a,C}	16,13 ± 2,16 ^{a,B}	12,60 ± 3,17 ^{a,B}	22,04 ± 1,45 ^{a,A}	16,22 ± 1,52 ^{a,B}
20	12,63 ± 1,66 ^{ab,B}	2,44 ± 1,58 ^{a,C}	14,76 ± 2,51 ^{a,B}	11,55 ± 5,56 ^{a,B}	21,97 ± 1,79 ^{a,A}	14,59 ± 1,15 ^{a,B}
25	13,99 ± 2,44 ^{a,BC}	2,70 ± 1,51 ^{a,D}	15,75 ± 2,21 ^{a,B}	9,90 ± 3,84 ^{a,C}	21,70 ± 2,43 ^{a,A}	15,15 ± 2,27 ^{a,B}
30	12,88 ± 2,80 ^{ab,B}	3,13 ± 2,72 ^{a,C}	16,29 ± 2,00 ^{a,AB}	10,38 ± 7,38 ^{a,B}	22,91 ± 1,29 ^{a,A}	16,12 ± 2,03 ^{a,AB}

Letras minúsculas na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os tempos de extração. Letras maiúsculas na mesma linha indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as temperaturas de extração e de secagem dos resíduos pelo teste de Duncan. Resultados expressos em mg de quercetina equivalente/100g em base seca.

5.5.3 Rendimento global dos extratos de camu-camu

A Tabela 16 apresenta os resultados para o rendimento global dos extratos obtidos em diferentes tempos e temperaturas de extração. De maneira geral, observou-se que o aumento na temperatura de extração, de 60 para 80 °C, provocou aumento no rendimento da extração. Conforme mencionado anteriormente, a temperatura é um parâmetro importante nos processos de extração, seu aumento pode ser vantajoso por favorecer a transferência de massa do soluto para o solvente, aumentando a taxa de extração nos processos utilizando-se o método PLE (WIJNGAARD et al., 2012). Resultado semelhante foi observado por Santos; Veggi; Meireles (2012). Para extração por líquido pressurizado de casca de jabuticaba, os autores observaram que o aumento da temperatura de 60 para 80 °C provocou aumento do rendimento global dos extratos de 7,1 para 12,8 %, respectivamente.

Além disto, após 10 minutos de extração não se verificou aumento significativo ($p < 0,05$) do rendimento global dos extratos e observou-se uma tendência ao estado estacionário. No entanto, observou-se que, para os extratos obtidos utilizando o resíduo seco RCC60 e temperatura de extração de 60 °C, não houve influência significativa ($p > 0,05$) do aumento do tempo de extração sobre o rendimento global após 3 minutos de extração.

O resultado obtido neste estudo foi superior ao observado por Paes et al. (2014). Para extração por líquido pressurizado de resíduo de mirtilo liofilizado utilizando-se como solvente solução hidro alcoólica de etanol (50%), os autores observaram rendimento global igual a 5,4 %. Cunha-Santos et al. (2018) analisaram o rendimento, em relação ao conteúdo de ácido ascórbico, de extrato de camu-camu (casca e sementes separadamente) obtido por extração por líquido pressurizado utilizando-se água como solvente, a 70 °C. Os autores relataram que os extratos obtidos por PLE apresentaram alto rendimento e associam este resultado ao emprego de alta temperatura sobre pressão. Além disto, os autores relataram que a PLE uma técnica promissora para extração de ácido ascórbico por dispensar a utilização de solventes tóxicos e consequentemente evitar geração de resíduos tóxicos.

Tabela 16. Rendimento global do extrato de resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60), obtidos utilizando-se a técnica de extração por líquido pressurizado (PLE) nas temperaturas de 60 e 80 °C em diferentes tempos de extração.

Tempo de extração (min)	Temperatura de extração (°C)					
	60	80	60	80	60	80
	RCC40	RCC40	RCC50	RCC50	RCC60	RCC60
1	12,13 ± 0,79 ^{d,B}	14,75 ± 1,07 ^{c,A}	12,76 ± 0,19 ^{c,B}	14,68 ± 0,64 ^{d,A}	12,90 ± 0,25 ^{b,B}	15,59 ± 0,98 ^{c,A}
3	13,82 ± 0,32 ^{c,C}	15,19 ± 0,47 ^{bc,AB}	13,42 ± 0,96 ^{bc,C}	15,69 ± 0,54 ^{cd,AB}	14,44 ± 0,81 ^{a,BC}	16,31 ± 0,92 ^{bc,A}
5	14,21 ± 0,21 ^{bc,C}	15,57 ± 0,62 ^{bc,AB}	13,52 ± 1,00 ^{bc,C}	16,19 ± 0,82 ^{bc,A}	14,39 ± 0,19 ^{a,BC}	16,30 ± 0,90 ^{bc,A}
10	14,68 ± 0,42 ^{abc,B}	15,88 ± 0,45 ^{ab,A}	14,42 ± 0,52 ^{ab,B}	16,45 ± 0,57 ^{abc,A}	14,73 ± 0,14 ^{a,B}	16,64 ± 0,43 ^{abc,A}
15	15,00 ± 0,13 ^{ab,B}	16,16 ± 0,59 ^{ab,A}	14,95 ± 0,25 ^{a,B}	16,74 ± 0,87 ^{abc,A}	15,12 ± 0,22 ^{a,B}	17,04 ± 0,38 ^{ab,A}
20	14,83 ± 0,51 ^{ab,C}	16,00 ± 0,23 ^{ab,B}	14,86 ± 0,67 ^{a,C}	17,54 ± 0,73 ^{a,A}	15,36 ± 0,16 ^{a,BC}	17,38 ± 0,23 ^{ab,A}
25	15,02 ± 0,51 ^{ab,CD}	16,20 ± 0,33 ^{ab,BC}	14,94 ± 0,62 ^{a,CD}	17,49 ± 0,69 ^{ab,A}	14,59 ± 1,17 ^{a,D}	17,17 ± 0,28 ^{ab,AB}
30	15,37 ± 0,30 ^{a,C}	16,71 ± 0,47 ^{ab,B}	15,24 ± 0,33 ^{a,C}	17,63 ± 0,72 ^{a,A}	15,29 ± 0,07 ^{a,C}	17,58 ± 0,31 ^{a,A}

Letras minúsculas na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os tempos de extração. Letras maiúsculas na mesma linha indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as temperaturas de extração e de secagem dos resíduos pelo teste de Duncan. Resultados expressos em porcentagem (%).

5.5.4 Modelagem matemática dos dados de cinética de extração do resíduo industrial de camu-camu

A Figura 14 ilustra o ajuste do modelo de Peleg (1998) aos dados experimentais de compostos fenólicos em função do tempo de extração. Os parâmetros do modelo de Peleg (1988) (K_1 , K_2 , $C_{máx}$ e B_0) ajustado aos dados experimentais, coeficiente de correlação (R_2) e desvio relativo

médio (DMR) para extração de compostos fenólicos estão apresentados na Tabela 17. De maneira geral observou-se que o modelo de Peleg se ajustou bem aos dados de compostos fenólicos totais, apresentando altos valores de R^2 (0,9986 a 0,9985) e baixos valores de DMR (0,146 a 0,272). O valor da constante de velocidade (K_1) reduziu com o aumento da temperatura de extração para a amostra RCC40 e aumentou para a amostra RCC50. O valor da constante de capacidade (K_2) reduziu com o aumento da temperatura de extração para todas as amostras utilizadas. Consequentemente os valores para extração máxima ($C_{m\acute{a}x}$) foram maiores em maior temperatura. Pereira et al. (2019) analisaram a extração de compostos fenólicos de resíduo de uva utilizando o método PLE em diferentes temperaturas (40 a 100 °C) e observaram maior conteúdo de compostos fenólicos para temperaturas maiores, indicando que o aumento da temperatura pode favorecer a extração dos compostos fenólicos presentes na amostra. A taxa de extração (B_0) aumentou com aumento da temperatura, exceto para a amostra RCC50, em que foi observada a redução deste valor. A diminuição nas constantes K_1 e K_2 e o aumento nos valores de $C_{m\acute{a}x}$ e B_0 implicam que a extração de compostos fenólicos foi acelerada com o aumento da temperatura. Um valor K_1 mais baixo indica uma taxa mais rápida do processo (GHAFOOR et al., 2014), enquanto que o menor valor de K_2 indica rendimento máximo (NEVIANI et al., 2018). Neviani et al. (2018), estudando o ajuste do modelo de Peleg aos dados experimentais da extração de compostos fenólicos de resíduo de azeitona, também observaram a redução das constantes K_1 e K_2 com aumento da temperatura de extração.

Figura 14. Ajustes dos parâmetros do modelo de Peleg aos dados experimentais de compostos fenólicos em função do tempo de extração.

Tabela 17. Parâmetros de ajuste pelo modelo de Peleg dos dados experimentais da cinética de extração de compostos fenólicos do resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60), obtidos utilizando-se a técnica de PLE nas temperaturas de 60 e 80 °C em diferentes tempos de extração.

Amostra	Temperatura de extração	R ²	DMR	K ₁	K ₂	C _{máx}	B ₀
RCC40	60 °C	0,9992	0,204	0,00012 ± 2E-5	0,00039 ± 6E-6	2564,10	8130,08
	80 °C	0,9995	0,146	0,00007 ± 1E-5	0,00034 ± 4E-6	2985,07	14925,37
RCC50	60 °C	0,9993	0,180	0,00006 ± 2E-5	0,00034 ± 5E-6	2915,45	15625,00
	80 °C	0,9987	0,266	0,00009 ± 2E-5	0,00029 ± 5E-6	3448,28	10752,69
RCC60	60 °C	0,9989	0,259	0,00008 ± 2E-5	0,00034 ± 6E-6	2976,19	11904,76
	80 °C	0,9986	0,272	0,00008 ± 2E-5	0,00028 ± 5E-5	3584,23	12195,12

K₁: constante de velocidade de Peleg (100g de resíduo seco BS min/mg AGE); K₂: constante de capacidade de Peleg (100g resíduo seco BS/mg AGE); C_{máx}: extração máxima (mg AGE/100g de resíduo seco BS); B₀: taxa de extração (mg AGE/100g de resíduo seco BS min); R²: coeficiente de correlação; DMR: desvio médio relativo.

A Figura 15 ilustra o ajuste do modelo de Peleg (1998) aos dados experimentais de flavonoides em função do tempo de extração. Observou-se que o modelo de Peleg se ajustou bem aos dados experimentais de flavonoides, os valores de R² variaram de 0,9732 a 0,9996 (Tabela 18). Os ajustes apresentaram também reduzidos valores de DMR (Tabela 18) indicando um bom ajuste dos dados ao modelo. Observou-se aumento das constantes K₁ e K₂ com o aumento da temperatura de extração, e consequentemente redução dos valores de C_{máx} e B₀, provavelmente porque o aumento da temperatura de extração provocou degradação dos flavonoides presentes na amostra, conforme valores apresentados na Tabela 18. Okiyama et al. (2018) realizaram ajuste matemático pelo modelo de Peleg do conteúdo de flavonoides de casca de sementes de cacau, utilizando o método de extração PLE. No entanto, os autores observaram redução das constantes K₁ e K₂ com o aumento da temperatura (60, 75 e 90 °C), os valores reduziram de 2,1 para 0,9 e de 0,39 para 0,22, para K₁ e K₂, respectivamente. Além disto, os autores também observaram aumento dos valores de C_{máx} com aumento da temperatura.

Figura 15. Ajustes dos parâmetros do modelo de Peleg aos dados experimentais de flavonoides em função do tempo de extração.

Tabela 18. Parâmetros de ajuste dos dados experimentais da cinética de extração de flavonoides do resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60), obtidos utilizando-se a técnica de PLE nas temperaturas de 60 e 80 °C em diferentes tempos de extração pelo modelo de Peleg.

Amostra	Temperatura de extração	R ²	DMR	K ₁	K ₂	C _{máx}	B ₀
RCC40	60 °C	0,9987	0,205	0,0116 ± 4,4E-3	0,0765 ± 1,4E-3	13,07	86,21
	80 °C	0,9732	1,089	-0,1530 ± 3,4E-2	0,3060 ± 2,7E-2	3,27	-6,54
RCC50	60 °C	0,9986	0,256	0,0129 ± 3,6E-3	0,0538 ± 1,0E-3	18,59	77,52
	80 °C	0,9914	0,640	-0,0220 ± 6,1E-3	0,0837 ± 3,6E-3	11,95	-45,45
RCC60	60 °C	0,9996	0,136	0,0086 ± 1,6E-3	0,0446 ± 4,8E-4	22,42	116,28
	80 °C	0,9957	0,435	-0,0080 ± 4,8E-3	0,0652 ± 2,2E-3	15,34	-125,00

K₁: constante de velocidade de Peleg (100g de resíduo seco BS min/mg CE); K₂: constante de capacidade de Peleg (100g resíduo seco BS/mg CE); C_{máx}: extração máxima (mg CE/100g de resíduo seco BS); B₀: taxa de extração (mg CE/100g de resíduo seco BS min); R²: coeficiente de correlação; DMR: desvio médio relativo.

A Figura 16 ilustra o ajuste do modelo de Peleg (1998) aos dados experimentais de rendimento em função do tempo de extração. O modelo de Peleg se ajustou bem aos dados experimentais de rendimento, apresentando altos valores de R² e reduzidos valores de DMR (Tabela 19). Quanto aos parâmetros do processo, as constantes K₁ e K₂ reduziram com o aumento da temperatura de extração, conseqüentemente observou-se aumento dos parâmetros C_{máx} e B₀, indicando um maior rendimento da extração em maior temperatura. Outros estudos na literatura

também têm utilizado o modelo de Peleg para ajuste dos dados de cinética de extração de compostos ativos de resíduos industriais. Alessandro et al. (2013) utilizaram o modelo de Peleg para ajuste dos parâmetros aos dados de extração de antocianinas e compostos fenólicos de resíduos de arônia obtidos pelo método de extração assistida por ultrassom, os autores relataram que modelo de Peleg foi uma ferramenta eficiente para controlar o processo de extração e avaliar o efeito dos principais parâmetros do processo na eficiência da extração. Poojary; Passamonti (2015) utilizaram o modelo de Peleg para ajuste dos parâmetros aos dados de extração convencional de licopeno de resíduo de tomate, no entanto, os autores observaram redução das constantes K_1 e K_2 com aumento da temperatura de extração (de 30 para 50 °C) e consequentemente aumento do rendimento da extração.

Figura 16. Ajustes dos parâmetros do modelo de Peleg aos dados experimentais de rendimento em função do tempo de extração.

Tabela 19. Parâmetros de ajuste dos dados experimentais de rendimento global da cinética de extração do resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem nas temperaturas de 40 (RCC40), 50 (RCC50) e 60 °C (RCC60), obtidos utilizando-se a técnica de PLE nas temperaturas de 60 e 80 °C em diferentes tempos de extração pelo modelo de Peleg.

Amostra	Temperatura de extração	R ²	DMR	K ₁	K ₂	C _{máx}	B ₀
RCC40	60 °C	0,9999	0,077	0,0172 ± 1,4E-3	0,0660 ± 3,9E-4	15,15	58,14
	80 °C	0,9997	0,118	0,0071 ± 1,7E-3	0,0617 ± 5,7E-4	16,21	141,44
RCC50	60 °C	0,9997	0,114	0,0126 ± 1,9E-3	0,0668 ± 5,6E-4	14,97	79,37
	80 °C	0,9994	0,197	0,0117 ± 2,5E-3	0,0579 ± 7,5E-4	17,27	85,47
RCC60	60 °C	0,9998	0,112	0,0132 ± 1,7E-3	0,0656 ± 5,0E-4	15,24	75,76
	80 °C	0,9993	0,187	0,0101 ± 2,5E-3	0,0582 ± 7,9E-4	17,18	99,01

K₁: constante de velocidade de Peleg (100 g de resíduo min/g de extrato seco); K₂: constante de capacidade de Peleg (100 g de resíduo/g de extrato seco); C_{máx}: extração máxima (g de extrato seco/100 g de resíduo); B₀: taxa de extração (g de extrato seco/100 g de resíduo min); R²: coeficiente de correlação; DMR: desvio médio relativo.

5.6 Caracterização do extrato de camu-camu

O resíduo de camu-camu submetido à secagem na temperatura de 60 °C (RCC60) apresentou maior conteúdo de compostos ativos (compostos fenólicos, flavonoides e antocianinas), portanto a secagem a 60 °C foi definida como a temperatura de secagem do resíduo de camu-camu.

Em relação aos parâmetros de extração, a temperatura foi definida a 80 °C porque os extratos obtidos a esta temperatura apresentaram maior conteúdo de compostos fenólicos e maior rendimento global. De maneira similar, o tempo de extração foi definido a 10 minutos por ser o menor tempo em que se observou maior conteúdo de compostos fenólicos, sem diferença significativa para extração realizada em tempos maiores (15-30 minutos). A aparência final do extrato de camu-camu otimizado pode ser observada na Figura 17.

Figura 17. Extrato do resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem na temperatura de 60 °C (RCC60), obtido utilizando-se a técnica de extração por líquido pressurizado (PLE) na temperatura 80 °C por 10 minutos.

Fonte: Própria autoria.

5.6.1 pH do extrato de camu-camu

O resultado obtido para pH do extrato de camu-camu está apresentado na Tabela 20. O resultado observado é característico de um produto com pH ácido ($<4,5$). Conforme mencionado, o fruto de camu-camu possui elevada acidez, por isso é pouco consumido *in natura*, o fato de o extrato apresentar pH superior ao observado para os resíduos secos (Tabela 8) é vantajoso do ponto de vista tecnológico e comercial. O resultado obtido foi superior ao observado por Concenção et al. (2014), para extrato de mirtilo obtido por extração convencional utilizando-se como solvente solução hidroalcoolica de etanol 70% acidificado (pH 2,0) os autores observaram pH igual a 3,27. De maneira similar, Grigio et al. (2017) relataram valores inferiores de pH para casca, polpa e fruto integral de camu-camu (3,16, 3,09 e 3,09, respectivamente). Além disto, os autores observaram pH igual a 3,93 para a sementes de camu-camu e relataram que as sementes possuem menor acidez quando comparadas as demais partes do fruto.

5.6.2 Parâmetros de cor do extrato de camu-camu

Observou-se que o extrato de camu-camu apresentou reduzida luminosidade e valores positivos para os parâmetros a^* e b^* (Tabela 20), apresentando coloração marrom escuro. Conforme mencionado anteriormente, valores positivos de b^* podem ser associados à presença de carotenoides nos extratos, pois os mesmos apresentam coloração característica amarela, laranja e vermelha (SILVA et al., 2010). O extrato apresentou baixo valor de chroma (C^* igual a 4,30) indicando

uma baixa intensidade de cor, pois, quanto mais altos os valores de croma, maior a intensidade da cor das amostras percebidas a olho nu (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013). O ângulo de tonalidade ($^{\circ}$ hue) calculado foi igual a $39,70^{\circ}$, mostrando uma tendência as tonalidades vermelha e amarela ($0-90^{\circ}$) na amostra. Segundo Barreiro; Milano; Sandoval (1997) ângulos de tonalidade de $0, 90^{\circ}, 180^{\circ}$ e 270° representam o tom vermelho, amarelo, verde e azul, respectivamente. A cor é um importante atributo de qualidade avaliado pelos consumidores e é fundamental para a aceitação do produto (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013), dessa forma, a caracterização do extrato de camu-camu em relação à cor final é importante do ponto de vista tecnológico, podendo influenciar na sua aplicação.

Tabela 20. Parâmetros de cor e pH do extrato otimizado do resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem na temperatura de 60°C (RCC60), obtido utilizando-se a técnica de PLE na temperatura 80°C .

pH	Parâmetros de cor		
	L*	a*	b*
3,6	$2,77 \pm 0,25$	$2,74 \pm 0,34$	$3,3 \pm 0,44$

5.6.3 Atividade antioxidante pelo método de captura do radical livre DPPH●

A atividade antioxidante do extrato de camu-camu foi avaliada por três métodos diferentes, captura do radical livre DPPH●, redução de íons ferro (FRAP) e captura do radical peroxila (ORAC). O extrato de camu-camu obtido por extração por líquido pressurizado a 80°C por 10 min a partir do resíduo seco (RCC60) apresentou elevada atividade antioxidante pelos três métodos analisados (Tabela 21). A solução hidroalcoólica de etanol 80% se mostrou como uma boa opção de solvente para obtenção de um extrato com elevada atividade antioxidante. Entre os principais fatores que podem influenciar a atividade antioxidante dos extratos estão o tipo e polaridade do solvente utilizado nos processos de extração, estes fatores afetam a transferência de elétrons e de átomos de hidrogênio, que são aspectos importantes nas medidas da capacidade antioxidante de amostras (PÉREZ-JIMÉNEZ; SAURA-CALIXTO, 2006). Além disto, a presença de compostos não antioxidantes nos extratos analisados também pode afetar os resultados (PÉREZ-JIMÉNEZ; SAURA-CALIXTO, 2006). Etanol e a água têm sido os solventes mais empregados na extração de compostos fenólicos de matrizes vegetais devido à baixa toxicidade (LEMOS et al., 2011). Fidelis et al. (2018) estudaram a extração convencional de compostos fenólicos de sementes de camu-camu e observaram que os

solventes etanol e água foram mais eficientes na extração destes compostos quando comparado com extratos obtidos utilizando-se propano como solvente.

A atividade antioxidante avaliada pelo método de captura do radical livre DPPH● expressa em EC_{50} indica a concentração de extrato capaz de reagir com 50% do radical livre DPPH●, assim, quanto maior o valor de EC_{50} , menor é a atividade antioxidante da amostra analisada (VIEIRA et al., 2011). Reynertson et al. (2008) realizaram a extração convencional de compostos ativos de camu-camu em ultrassom à temperatura ambiente, utilizando metanol e ácido fórmico (9:1) como solvente e observaram atividade antioxidante analisada pelo método DPPH● expressa em valor de EC_{50} igual a 57,2 µg/mL, sendo esta atividade antioxidante superior à observada neste estudo. Garcia (2016) analisou extrato seco de camu-camu obtido por secagem em spray drier da polpa do fruto e observou atividade antioxidante expressa em valor de EC_{50} igual a 1,4 mg/mL.

Outros autores também tem reportado elevada atividade antioxidante de extratos de camu-camu avaliada pelo método DPPH●. Myoda et al. (2010) realizaram extração convencional de compostos ativos de camu-camu utilizando acetona aquosa (50%) à temperatura ambiente e observaram atividade antioxidante expressa em valor de EC_{50} igual a 3,23 e 6,56 mg/100g na casca e sementes do fruto, respectivamente. Fidelis et al. (2018) realizaram extração convencional de sementes de camu-camu à 45 °C, utilizando-se etanol como solvente e observaram atividade antioxidante de aproximadamente 1800 mg ácido ascórbico equivalente/100g. Grigio et al. (2017) analisaram casca de camu-camu fresca e observaram atividade antioxidante igual a 853 mg de ácido ascórbico equivalente/100g.

De maneira similar, outros autores tem reportado elevada atividade antioxidante, avaliada pelo método DPPH●, de extratos de frutas obtidos por PLE. Garcia-Mendoza et al. (2017) realizaram a extração por líquido pressurizado de resíduo de juçara utilizando solução hidroalcoolica de etanol 50%, acidificada, à 80 °C e observaram atividade antioxidante igual a 93 mmol TE/g. Machado et al. (2015) realizaram extração por líquido pressurizado de resíduo de amora, utilizando como solvente etanol 50%, à 80°C, e observaram atividade antioxidante igual a 46,38 µmol TE/g. Paes et al. (2014) realizaram a extração por líquido pressurizado de resíduo de mirtilo liofilizado utilizando-se como solvente solução hidroalcoolica de etanol 50%, à 40 °C, e observaram atividade antioxidante igual a 1809 µmol TE/g.

5.6.4 Atividade antioxidante pelo método de redução do ferro (FRAP)

A atividade antioxidante do extrato de camu-camu analisada pelo método de redução de íons do ferro (FRAP) está apresentada na Tabela 21. O resultado obtido foi inferior ao observado por Garcia (2016), o autor analisou extrato de camu-camu obtido por secagem em spray drier da polpa do fruto e observou atividade antioxidante igual a 6283,4 $\mu\text{mol TE}/100\text{g}$ de extrato seco. A atividade antioxidante dos frutos de camu-camu, analisada pelo método FRAP também tem sido reportada na literatura por outros autores. Fidelis et al. (2018) realizaram a extração convencional de sementes de camu-camu a 45 °C, utilizando-se etanol como solvente, observaram atividade antioxidante pelo método FRAP de aproximadamente 4000 mg ácido ascórbico equivalente/100g. Grigio et al. (2017) relatam atividade antioxidante analisada pelo método de FRAP igual a 1170 mg de sulfato ferroso/100g para casca de camu-camu fresca.

5.6.5 Atividade antioxidante pelo método de captura do radical peroxila ORAC

Observou-se também elevada atividade antioxidante do extrato otimizado de camu-camu analisado pelo método de captura do radical peroxila (ORAC) (Tabela 21). A extração por líquido pressurizado tem sido reportada na literatura como um bom método para obtenção de extratos de frutas com elevada atividade antioxidante avaliada pelo método ORAC. Garcia-Mendoza et al. (2017) realizaram a extração por líquido pressurizado de resíduo de juçara utilizando solução hidroalcoolica de etanol (50%), acidificada (pH 2,0), à 80°C e observaram atividade antioxidante pelo método ORAC igual a 1200 $\mu\text{mol TE/g}$. Ju; Howard (2003) realizaram a extração por líquido pressurizado de casca de uva à 50 °C utilizando-se como solvente solução hidroalcoolica de etanol (50%) acidificada (HCl 0,1%) e observaram atividade antioxidante ORAC igual a 4137 $\mu\text{mol TE/g}$ (BS).

5.6.6 Taninos

O conteúdo de taninos do extrato camu-camu está apresentado na Tabela 21. Os dados da curva padrão foram ajustados exponencialmente (Equação 14) e o valor do coeficiente de correlação (R^2) foi igual a 0,999.

$$y = 98,359e^{-2,239x} \quad (14)$$

Os taninos são compostos fenólicos comumente presentes nas frutas. Estes compostos também contribuem para a atividade antioxidante do fruto devido aos anéis fenólicos presentes em sua estrutura (HOYOS-MARTÍNEZ et al., 2019). Seu conteúdo depende de vários aspectos, como a parte da planta e espécie considerada podendo variar nas diferentes partes do fruto com abundância especialmente na casca, folhas, sementes e raízes (BELE; JADHAV; KADAM, 2010). Os taninos possuem capacidade de reagir com proteínas, tal característica é responsável pelo gosto adstringente quando ingerido (PARR; BOLWELL, 2000). No entanto, sua propriedade de interação com proteínas pode contribuir também para a atividade antimicrobiana devido a sua capacidade de reagir com proteínas de células bacterianas e fungos (BELE; JADHAV; KADAM, 2010)

Fidelis et al. (2018) realizaram a extração convencional de sementes de camu-camu a 45 °C, utilizando-se etanol como solvente e observaram conteúdo de taninos de aproximadamente 540 mg CE/100g, o teor superior de taninos observado pelos autores pode ser devido a extração ter sido realizada utilizando apenas as sementes do fruto, enquanto que, no presente estudo foi utilizado o resíduo, constituído de casca, sementes e polpa residual.

Tabela 21. Atividade antioxidante avaliada pelos métodos DPPH●, FRAP e ORAC, e taninos do extrato otimizado do resíduo industrial de camu-camu submetido à secagem na temperatura de 60 °C (RCC60), obtido utilizando-se a técnica de PLE na temperatura 80 °C.

Método	Conteúdo
DPPH●	4,29 ± 0,25
FRAP	1031,83 ± 70,87
ORAC	35,98 ± 1,78
Taninos	44,73 ± 3,94

DPPH●: valores de EC₅₀ expressos em mg/mL. FRAP: valores expressos em µmol de trolox equivalente (TE)/ 100g (BS). ORAC: valores expressos em mmol TE/ 100g (BS). Taninos: valores expressos em mg de catequina equivalente/ 100g (BS).

6 CONCLUSÕES

Os estudos demonstraram que a temperatura de secagem tem efeito sobre a concentração de compostos ativos do resíduo industrial de camu-camu, indicando que o aumento da temperatura e, consequentemente a redução do tempo de secagem provocou menor degradação dos compostos ativos presentes no resíduo *in natura*.

Todos os modelos avaliados neste trabalho se ajustaram bem aos dados experimentais de secagem. O modelo de Page foi o que apresentou melhor ajuste dos dados experimentais, podendo ser utilizado na simulação e otimização dos processos de secagem, permitindo prever o comportamento da operação.

O método de extração PLE se mostrou como uma boa alternativa para recuperação de compostos ativos do resíduo industrial de camu-camu. O modelo de Peleg se ajustou bem aos dados experimentais de extração. A avaliação da cinética de extração do resíduo industrial de camu-camu permitiu definir a melhor condição de extração (80 °C por 10 minutos). A solução hidroalcoólica de etanol 80% se mostrou como uma boa opção de solvente para obtenção de um extrato com elevado conteúdo de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante.

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que a utilização do resíduo industrial de camu-camu como fonte de compostos ativos se mostra como uma opção promissora.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBAS, O. et al. Phenolic compound explorer: A mid-infrared spectroscopy database. **Vibrational Spectroscopy**, v. 92, p. 111–118, 2017.
- ABE, L. T.; LAJOLO, F. M.; GENOVESE, M. I. Potential dietary sources of ellagic acid and other antioxidants among fruits consumed in Brazil: Jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba* (Vell.) Berg). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, n. 8, p. 1679–1687, 2012.
- ADEKUNTE, A. O. et al. Effect of sonication on colour, ascorbic acid and yeast inactivation in tomato juice. **Food Chemistry**, v. 122, n. 3, p. 500–507, 2010.
- AGUIAR, J. P. L.; SOUZA, F. DAS C. DO A. Antioxidants, Chemical Composition and Minerals in Freeze-Dried Camu-Camu (*Myrciaria dubia* (H.B.K.) Mc Vaugh) Pulp. **Food and Nutrition Sciences**, n. AUGUST, p. 869–874, 2015.
- AGUIAR, J. P. L.; SOUZA, F. DAS C. DO A. Camu-Camu super fruit (*Myrciaria dubia* (H.B.K.) Mc Vaugh) at different maturity stages. **African Journal of Agricultural Research**, v. 11, n. 28, p. 2519–2523, 2016.
- AKPINAR, E. K.; BICER, Y.; YILDIZ, C. Thin layer drying of red pepper. **Journal of Food Engineering**, v. 59, p. 99–104, 2003.
- AKTER, M. S. et al. Nutritional compositions and health promoting phytochemicals of camu-camu (*myrciaria dubia*) fruit: A review. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 1728–1732, 2011.
- ALESSANDRO, L. G. D. et al. Chemical Engineering Research and Design Kinetics of ultrasound assisted extraction of anthocyanins from *Aronia melanocarpa* (black chokeberry) wastes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 10, p. 1818–1826, 2013.
- ALEZANDRO, M. R. et al. Comparative study of chemical and phenolic compositions of two species of jaboticaba: *Myrciaria jaboticaba* (Vell.) Berg and *Myrciaria cauliflora*. **Food Research International**, v. 54, p. 468–477, 2013.
- ALMEIDA, M. L. B. et al. Bioactive compounds and antioxidant potential fruit of *Ximenia americana* L. **Food Chemistry**, v. 192, p. 1078–1082, 2016.
- AOAC. Method 925.10: Solid (total) and moisture in flour. **Official Methods of Analysis of AOAC International**, v. 665, p. 32.1.03, 1998.
- AOAC. Official methods of analysis of AOAC international. **Washington DC, USA**, v. 18th, 2005.
- AOCS. No Title. **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. AOCS, Washington, DC.**, 2009.
- AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. Mathematical modelling of the drying kinetics of Hass avocado seeds. **Industrial Crops & Products**, v. 91, p. 76–87, 2016.
- AZEVEDO, J. C. S. DE. Características bioativas, funcionais e efeito protetor do resíduo desidratado de camu-camu (*Myrciaria dubia* H.B.K. (McVaugh)) sobre doenças degenerativas utilizando modelos in vivo *C. elegans*. **Tese (Doutorado em Engenharia Química) Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, p. 147, 2015.
- AZMIR, J. et al. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 426–436, 2013.
- AZZOUZ, S. et al. Moisture diffusivity and drying kinetic equation of convective drying of grapes. **Journal of Food Engineering**, v. 55, n. 4, p. 323–330, 2002.
- BAKER, M. J. et al. Using Fourier transform IR spectroscopy to analyze biological materials. **Nature Protocols**, v. 9, n. 8, p. 1771–1791, 2014.

- BANERJEE, J. et al. Bioactives from fruit processing wastes: Green approaches to valuable chemicals. **Food Chemistry**, v. 225, p. 10–22, 2017.
- BARBA, F. J. et al. Bioaccessibility of bioactive compounds from fruits and vegetables after thermal and nonthermal processing. **Trends in Food Science and Technology**, v. 67, p. 195–206, 2017.
- BARREIRO, J. A.; MILANO, M.; SANDOVAL, A. J. Kinetics of Colour Change of Double Concentrated Tomato Paste During Thermal Treatment. **Journal of Food Engineering**, v. 8774, n. 97, 1997.
- BELE, A. A.; JADHAV, V. M.; KADAM, V. J. Potential of Tannins : A Review. **Asian Journal of Plant Sciences**, v. 4, n. April 2010, p. 209–214, 2010.
- BENNETT, L. E. et al. Total polyphenolics and anti-oxidant properties of selected dried fruits and relationships to drying conditions. **Journal of Functional Foods**, v. 3, n. 2, p. 115–124, 2011.
- BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of “Antioxidant Power”: The FRAP Assay. **Analytical Biochemistry**, v. 76, p. 70–76, 1996.
- BERTO, A. et al. Proximate compositions, mineral contents and fatty acid compositions of native Amazonian fruits. **Food Research International**, v. 77, p. 441–449, 2015.
- BRAND-WILLIAMS; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. **Food Sci. Technol.**, v. 28, p. 25–30, 1995.
- BURNS, R. E. **Methods of Tannin Analysis for Forage Crop Evaluation**, 1963.
- CABRAL DE OLIVEIRA, A. et al. Total phenolic content and free radical scavenging activities of methanolic extract powders of tropical fruit residues. **Food Chemistry**, v. 115, p. 469–475, 2009.
- Camu-Camu Raintree Health. Disponível em: <http://www.raintree-health.com/camu-camu-powder-myrciaria-dubia/>. Acesso em 27/12/2018.
- CHIRINOS, R. et al. Antioxidant compounds and antioxidant capacity of Peruvian camu camu (Myrciaria dubia (H . B . K .) McVaugh) fruit at different maturity stages. **Food Chemistry**, v. 120, n. 4, p. 1019–1024, 2010.
- COLESTINO, S. M. C. Princípios de Secagem de Alimentos. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**, n. 2176–5081, p. 50, 2010.
- CONCENÇO, F. I. G. R. et al. CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA POLPA , CASCA E EXTRATO DE MIRTILO (Vaccinium myrtillus). **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, p. 1177–1187, 2014.
- CONTRERAS, C. et al. Influence of microwave application on convective drying: Effects on drying kinetics, and optical and mechanical properties of apple and strawberry. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 1, p. 55–64, 2008.
- CORREA, S. I. et al. Contenido de vitamina C en frutos de camu camu Myrciaria dubia (H . B . K) Mc Vaugh , en cuatro estados de maduración , procedentes de la Colección de Germoplasma del INIA Loreto , Perú Vitamin C content in fruits of camu camu Myrc. **Scientia Agropecuaria**, v. 2, p. 123–130, 2011a.
- CORREA, S. I. et al. Contenido de vitamina C en frutos de camu camu Myrciaria dubia (H . B . K) Mc Vaugh , en cuatro estados de maduración , procedentes de la Colección de Germoplasma del INIA Loreto , Perú Vitamin C content in fruits of camu camu Myrc. **Scientia Agropecuaria**, v. 2, p. 123–130, 2011b.
- CUNHA-SANTOS, E. C. E. et al. Vitamin C in camu-camu [Myrciaria dubia (H . B . K .) McVaugh]: evaluation of extraction and analytical methods. **Food Research International**, v. Article in, n. August, 2018.

DA SILVA, M. A.; PINEDO, R. A.; KIECKBUSCH, T. G. Ascorbic acid thermal degradation during hot air drying of CAMU-CAMU (*Myrciaria dubia*) [H.B.K.] McVaugh) slices at different air temperatures. **Drying Technology**, v. 23, n. 9–11, p. 2277–2287, 2005.

DAK, M.; SAGAR, V. R.; JHA, S. K. Shelf-life and kinetics of quality change of dried pomegranate arils in flexible packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 2, n. 1, p. 1–6, 2014.

DAVIDOV-PARDO, G.; AROZARENA, I.; MARÍN-ARROYO, M. R. Kinetics of thermal modifications in a grape seed extract. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 13, p. 7211–7217, 2011.

DAVIS, D. R. Declining Fruit and Vegetable Nutrient Composition: What Is the Evidence? **HortScience**, v. 44, n. 1, p. 15–19, 2009.

DE ARAÚJO PADILHA, C. E. et al. Recovery of polyphenols from camu-camu (*Myrciaria dubia* H.B.K. McVaugh) depulping residue by cloud point extraction. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, p. 1–6, 2018.

DE AZEVEDO, J. C. S. et al. Dried camu-camu (*Myrciaria dubia* H.B.K. McVaugh) industrial residue: A bioactive-rich Amazonian powder with functional attributes. **Food Research International**, v. 62, p. 934–940, 2014.

EL-AOUAR, Â. A.; AZOUBEL, P. M.; MURR, F. E. X. Drying kinetics of fresh and osmotically pre-treated papaya (*Carica papaya* L.). **Journal of Food Engineering**, v. 59, n. 1, p. 85–91, 2003.

FIDELIS, M. et al. In vitro antioxidant and antihypertensive compounds from camu-camu (*Myrciaria dubia* McVaugh, Myrtaceae) seed coat: A multivariate structure-activity study. **Food and Chemical Toxicology**, v. 120, n. May, p. 479–490, 2018.

FRACASSETTI, D. et al. Ellagic acid derivatives, ellagitannins, proanthocyanidins and other phenolics, vitamin C and antioxidant capacity of two powder products from camu-camu fruit (*Myrciaria dubia*). **Food Chemistry**, v. 139, n. 1–4, p. 578–588, 2013.

FRANCIS, F. J. **Analysis of Anthocyanins**. [s.l.] ACADEMIC PRESS, INC., 1982.

FRANCO, M. R. B.; SHIBAMOTO, T. Volatile Composition of Some Brazilian Fruits: Umbu-caja (*Spondias citherea*), Camu-camu (*Myrciaria dubia*), Arac (*Eugenia stipitata*), and Cupuac, u (*Theobroma grandiflorum*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 1263–1265, 2000.

FREITAS, C. A. B. et al. Characterization of the Fruit Pulp of Camu-Camu. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 10, p. 1838–1846, 2016.

FREITAS, L. DOS S. et al. Pressurized liquid extraction of vitamin E from Brazilian grape seed oil. **Journal of Chromatography A**, v. 1200, n. 1, p. 80–83, 2008.

FUJITA, A. et al. Impact of spouted bed drying on bioactive compounds, antimicrobial and antioxidant activities of commercial frozen pulp of camu-camu (*Myrciaria dubia* Mc. Vaugh). **Food Research International**, v. 54, n. 1, p. 495–500, 2013.

FUJITA, A. et al. Evaluation of phenolic-linked bioactives of camu-camu (*Myrciaria dubia* Mc. Vaugh) for antihyperglycemia, antihypertension, antimicrobial properties and cellular rejuvenation. **Food Research International**, v. 77, p. 194–203, 2015.

FULEKI, T.; FRANCIS, F. J. Quantitative Methods for Anthocyanins. 1. Extraction and Determination of Total Anthocyanin in Cranberries. **Journal of Food Science**, v. 33, p. 72–77, 1968.

GARCIA-MENDOZA, M. DEL P. et al. Extraction of phenolic compounds and anthocyanins from juçara (*Euterpe edulis* Mart.) residues using pressurized liquids and supercritical fluids. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 119, n. August, p. 9–16, 2017.

GARCIA, V. A. DOS S. **Desenvolvimento de matrizes poliméricas como veículo de ácido ascórbico : caracterização e avaliação da estabilidade**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2016.

GAVA, A. J.; DA SILVA, C. A. B.; FRIAS, J. R. G. **Tecnologia de Alimentos - Princípios e Aplicações**. São Paulo: Nobel, 2009.

GENOVESE, M. I. et al. Bioactive compounds and antioxidant capacity of exotic fruits and commercial frozen pulps from Brazil. **Food Science and Technology International**, v. 14, n. 3, p. 207–214, 2008.
GHAFOOR, M. et al. Ultrasonics Sonochemistry Ultrasound assisted hydration of navy beans (*Phaseolus vulgaris*). **Ultrasonics - Sonochemistry**, v. 21, n. 1, p. 409–414, 2014.

GHARIBZAHEDI, S. M. T.; JAFARI, S. M. The importance of minerals in human nutrition: Bioavailability, food fortification, processing effects and nanoencapsulation. **Trends in Food Science and Technology**, v. 62, p. 119–132, 2017.

GONÇALVES, A. E. DE 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, n. 8, p. 4666–4674, 2010.

GOULA, A. M.; THYMIATIS, K.; KADERIDES, K. Valorization of grape pomace: Drying behavior and ultrasound extraction of phenolics. **Food and Bioproducts Processing**, v. 100, p. 132–144, 2016.

GRIGIO, M. L. et al. Qualitative evaluation and biocompounds present in different parts of camu-camu (*Myrciaria dubia*) fruit. **African Journal of Food Science**, v. 11, n. 5, p. 124–129, 2017.

GUNHAN, T. et al. Mathematical modelling of drying of bay leaves. **Energy Conversion and Management**, v. 46, n. 11–12, p. 1667–1679, 2005.

HAAS, I. C. DA S. et al. Modeling of drying kinetics of the non-pomace residue of red grape (*V. labrusca* L.) juices: Effect on the microstructure and bioactive anthocyanins. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 6, p. 1–11, 2017.

HAMINIUK, C. W. I. et al. Phenolic compounds in fruits - an overview. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 10, p. 2023–2044, 2012.

HAYES, M. **Marine bioactive compounds: Sources, characterization and applications**. Boston, MA: Springer US, 2012. v. 9781461412

HE, J.; RODRIGUEZ-SAONA, L. E.; GIUSTI, M. M. Midinfrared Spectroscopy for Juice Authentication s Rapid Differentiation of Commercial Juices. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 4443–4452, 2015.

HENDERSON, S. M.; PABIS, S. Grain Drying Theory I. Temperature Effect on Drying Coefficient. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 6, p. 169–174, 1961.

HENECZKOWSKI, M. et al. Infrared spectrum analysis of some flavonoids. **Acta Poloniae Pharmaceutica**, v. 58, n. 6, p. 415–420, 2001.

HENRÍQUEZ, C. et al. Kinetic modeling of phenolic compound degradation during drum-drying of apple peel by-products. **Journal of Food Engineering**, v. 143, p. 146–153, 2014.

HEREDIA-GUERRERO, J. A. et al. Infrared and Raman spectroscopic features of plant cuticles: a review. **Frontiers in Plant Science**, v. 5, n. June, p. 1–14, 2014.

HERRERO, M. et al. Compressed fluids for the extraction of bioactive compounds. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 43, n. 2, p. 67–83, 2013.

HORUZ, E. et al. Effects of hybrid (microwave-convectional) and convectional drying on drying kinetics, total phenolics, antioxidant capacity, vitamin C, color and rehydration capacity of sour cherries. **Food Chemistry**, v. 230, p. 295–305, 2017.

HOYOS-MARTÍNEZ, P. L. DE et al. Tannins extraction : A key point for their valorization and cleaner production. **Journal of Cleaner Production**, v. 206, p. 1138–1155, 2019.

HUNTERLAB. MSEZ user's manual. Virginia. Hunter Associates Laboratory, [200?].

INPA. **Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia**. Disponível em: <<http://portal.inpa.gov.br/portal/index.php/ultimas>>. Acesso em 13/12/2018.

JU, Z. Y.; HOWARD, L. R. Effects of solvent and temperature on pressurized liquid extraction of anthocyanins and total phenolics from dried red grape skin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 18, p. 5207–5213, 2003.

KACURÁKOVÁ, M. et al. FT-IR study of plant cell wall model compounds : pectic polysaccharides and hemicelluloses. v. 43, p. 195–203, 2000.

KAJDZANOSKA, M.; PETRESKA, J.; STEFOVA, M. Comparison of Different Extraction Solvent Mixtures for Characterization of Phenolic Compounds in Strawberries. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 5272–5278, 2011.

KAMEL, B. S.; KAKUDA, Y. **Technological Advances in Improved and Alternative Sources of Lipids**. London: Blackie, 1994.

KANESHIMA, T. et al. Antioxidative Constituents in Camu-camu Fruit Juice Residue. **Food Science and Technology Research**, v. 19, n. 2, p. 223–228, 2013.

KANESHIMA, T. Functional constituents in the peel and seed of camu-camu (*Myrciaria dubia*). 2015.

KANESHIMA, T. et al. Antioxidant activity of C -Glycosidic ellagitannins from the seeds and peel of camu-camu (*Myrciaria dubia*). **LWT - Food Science and Technology**, v. 69, p. 76–81, 2016.

KAUFMANN, B.; CHRISTEN, P. Recent Extraction Techniques for Natural Products: Microwave-assisted Extraction and Pressurised Solvent Extraction. **Phytochemical Analysis**, v. 13, p. 105–113, 2002.

KOWALSKA, H. et al. What's new in biopotential of fruit and vegetable by-products applied in the food processing industry. **Trends in Food Science and Technology**, v. 67, p. 150–159, 2017.

KROKIDA, M.; MAROULIS, Z. **Quality Changes During Drying of Food Materials** (A. S. Munjudar, Ed.) **Drying Technology in Agriculture and Food Sciences** Enfield: Science Publisher, , 2001.

LARGO-GOSENS, A. et al. Fourier transform mid infrared spectroscopy applications for monitoring the structural plasticity of plant cell walls. **fronti**, v. 5, n. June, p. 1–16, 2014.

LEMOS, A. R. et al. Atividade antioxidante e correlação com fenólicos totais em genótipos de Urucum (*Bixa orellana* L.). **Revista Instituti Adolfo Lutz**, v. 70, n. 1, p. 62–68, 2011.

LEWIS, W. K. The rate of drying of solids materials. **Industrial Engineering Chemistry**, v. 13, p. 427., 1921.

LÓPEZ-SANCHEZ, M.; AYORA-CAÑADA, M. J.; MOLINA-DÍAZ, A. Olive Fruit Growth and Ripening as Seen by Vibrational Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 82–87, 2010.

MACHADO, A. P. D. F. et al. Pressurized liquid extraction of bioactive compounds from blackberry (*Rubus fruticosus* L.) residues: A comparison with conventional methods. **Food Research International**, v. 77, p. 675–683, 2015.

MACHADO, A. P. D. F.; PEREIRA, A. L. D.; BARBERO, G. F. Recovery of anthocyanins from residues of *Rubus fruticosus* , *Vaccinium myrtillus* and *Eugenia brasiliensis* by ultrasound assisted

extraction , pressurized liquid extraction and their combination. **Food Chemistry**, v. 231, p. 1–10, 2017.

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. The thin-layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v. 29, n. 1, p. 75–97, 1996.

MAEDA, R. N. et al. Determinação da formulação e caracterização do néctar de camu-camu (*Myrciaria dubia* McVaugh). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 70–74, 2006.

MAEDA, R. N.; ANDRADE, J. S. Aproveitamento do camu-camu (*Myrciaria dubia*) para produção de bebida alcoólica fermentada. **Acta Amazonica**, v. 33, n. 3, p. 489–498, 2003.

MARLES, R. J. Mineral nutrient composition of vegetables, fruits and grains: The context of reports of apparent historical declines. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 56, p. 93–103, 2017.

MORAR, M.-I. et al. Physico-Chemical Response of Seven Irrigated and Non-Irrigated Apple Fruit Varieties to Different Storage Conditions. **Bulletin UASVM Food Science and Technology**, v. 72, n. 2, p. 200–209, 2017.

MUSTAFA, A.; TURNER, C. Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 703, n. 1, p. 8–18, 2011.

MYODA, T. et al. Antioxidative and antimicrobial potential of residues of camu-camu juice production. **Journal of Food, Agriculture and Environment**, v. 8, n. 2, p. 304–307, 2010.

NEVES, L. C. et al. Bioactive compounds and antioxidant activity in pre-harvest camu-camu [*Myrciaria dubia* (H.B.K.) Mc Vaugh] fruits. **Scientia Horticulturae**, v. 186, n. April, p. 223–229, 2015.

NEVES, L. C. et al. Postharvest behavior of camu-camu fruits based on harvesting time and nutraceutical properties. **Scientia Horticulturae**, v. 217, p. 276–284, 2017.

NEVIANI, M. et al. Chemical Engineering Research and Design Extraction of polyphenols from olive pomace : Mathematical modeling and technological feasibility in a high temperature and high pressure stirred reactor. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 141, p. 32–46, 2018.

NÓBREGA, E. M. et al. The impact of hot air drying on the physical-chemical characteristics, bioactive compounds and antioxidant activity of acerola (*Malpighia emarginata*) residue. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 39, n. 2, p. 131–141, 2015.

NOGUEIRA, A. R. DE A.; SOUZA, G. B. **Manual de Laboratórios: Solo, Água, Nutrição Vegetal, Nutrição Animal e Alimentos**. São Carlos: Embrapa, 2005.

NOGUEIRA, R. J. M. et al. Efeito do estágio de maturação dos frutos nas características físico-químicas de acerola. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 37, n. 4, p. 463–470, 2002.

OANCEA, A.-M. et al. LWT - Food Science and Technology Phytochemicals and antioxidant activity degradation kinetics during thermal treatments of sour cherry extract *. **LWT - Food Science and Technology**, v. 82, p. 139–146, 2017.

OKIYAMA, D. C. G. et al. Pressurized liquid extraction of flavanols and alkaloids from cocoa bean shell using ethanol as solvent. **Food Research International**, v. 114, n. July, p. 20–29, 2018.

OROIAN, M.; ESCRICHE, I. Antioxidants: Characterization, natural sources, extraction and analysis. **Food Research International**, v. 74, p. 10–36, 2015.

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.

OVERHULTS, D. G. et al. Drying Soybeans W i t h Heated Air. **Transactions of the ASAE**, p. 112–

113, 1973.

PAES, J. et al. Extraction of phenolic compounds and anthocyanins from blueberry (*Vaccinium myrtillus* L.) residues using supercritical CO₂ and pressurized liquids. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 95, p. 8–16, 2014.

PAGE, G. E. **Factors influencing the maximum rate of air drying shelled corn in thin layers**. [s.l.] Purdue University, 1949.

PARR, A. J.; BOLWELL, G. P. Phenols in the plant and in man. The potential for possible nutritional enhancement of the diet by modifying the phenols content or profile. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, n. 7, p. 985–1012, 2000.

PATHARE, P. B.; OPARA, U. L.; AL-SAID, F. A. J. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, n. 1, p. 36–60, 2013.

PATIL, B. S. et al. Bioactive compounds: Historical perspectives, opportunities and challenges. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 18, p. 8142–8160, 2009.

PELEG, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 4, p. 1216–1217, 1988.

PEREIRA, D. T. V. et al. Pressurized liquid extraction of bioactive compounds from grape marc. **Journal of Food Engineering**, v. 240, n. February 2018, p. 105–113, 2019.

PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. **Food Research International**, v. 39, n. 7, p. 791–800, 2006.

PLAZZOTTA, S.; MANZOCCO, L.; NICOLI, M. C. Trends in Food Science & Technology Fruit and vegetable waste management and the challenge of fresh-cut salad. **Trends in Food Science & Technology**, v. 63, p. 51–59, 2017.

POOJARY, M. M.; PASSAMONTI, P. Extraction of lycopene from tomato processing waste : Kinetics and modelling. **FOOD CHEMISTRY**, v. 173, p. 943–950, 2015.

QUIJANO, C. E.; PINO, J. A. Analysis of volatile compounds of camu-camu (*myrciaria dubia* (hbk) mcvaugh) fruit isolated by different methods. **Journal of Essential Oil Research**, v. 19, n. 6, p. 527–533, 2007.

RATTI, C. Hot air and freeze-drying of high-value foods : a review. v. 49, p. 311–319, 2001.

REDDY, K. O. et al. Preparation and characterization of regenerated cellulose films using borassus fruit fibers and an ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 160, p. 203–211, 2017.

REYNERTSON, K. A. et al. Quantitative analysis of antiradical phenolic constituents from fourteen edible Myrtaceae fruits. **Food Chemistry**, v. 109, p. 883–890, 2008.

RICHTER, B. E. et al. Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 6, p. 1033–1039, 1996.

RODRIGUES, R. B. et al. An Amazonian fruit with a high potential as a natural source of vitamin C: the camu-camu (*Myrciaria dubia*). **In : Fruits**, v. 56, n. 5, p. 345–354, 2001.

ROSSELLÓ, C. et al. Simple Mathematical Model To Predict the Drying Rates of Potatoes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, p. 2374–2378, 1992.

RUFINO, M. DO S. M. et al. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 121, n. 4, p. 996–1002, 2010.

SABAREZ, H. Computational Modeling of Drying Processes of Food Materials. **CSIRO Agriculture &**

Food, p. 1–12, 2017.

SADILOVA, E.; STINTZING, F. C.; CARLE, R. Thermal degradation of acylated and nonacylated anthocyanins. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 8, 2006.

SAMOTICHA, J.; WOJDYŁO, A.; LECH, K. The influence of different the drying methods on chemical composition and antioxidant activity in chokeberries. **LWT - Food Science and Technology**, v. 66, p. 484–489, 2016.

SANAGI, M. M. et al. Determination of carotene, tocopherols and tocotrienols in residue oil from palm pressed fiber using pressurized liquid extraction-normal phase liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 538, n. 1–2, p. 71–76, 2005.

SANCHO, S. D. O. et al. Characterization of the industrial residues of seven fruits and prospection of their potential application as food supplements. **Journal of Chemistry**, p. 8, 2015.

SANTOS, C. T. et al. Cinética e modelagem da secagem de carambola (Averrhoa carambola L.) em secador de bandeja. **Acta Scientiarum - Technology**, v. 32, n. 3, p. 309–313, 2010.

SANTOS, D. T.; VEGGI, P. C.; MEIRELES, M. A. A. Optimization and economic evaluation of pressurized liquid extraction of phenolic compounds from jabuticaba skins. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 3, p. 444–452, 2012.

SARSAVADIA, P. N. et al. Drying behaviour of brined onion slices. v. 40, p. 219–226, 1999.

SCHIEBER, A; STINTZING, F.; CARLE, R. By-products of plant food processing as a source of functional compounds—recent developments. **Trends in Food Science & Technology**, v. 12, n. 2001, p. 401–413, 2001.

SCHWERTZ, M. C. et al. Efeito hipolipidêmico do suco de camu-camu em ratos. **Revista de Nutricao**, v. 25, n. 1, p. 35–44, 2012.

SEBRAE. Mercado de fruticultura: Panorama do setor no Brasil. **Boletim de Inteligência - Agronegócio - Fruticultura**, p. 1–6, 2015.

SENADEERA, W. et al. Influence of shapes of selected vegetable materials on drying kinetics during fluidized bed drying. **Journal of Food Engineering**, v. 58, n. 3, p. 277–283, 2003.

SHAH, N. et al. Use of Attenuated Total Reflectance Midinfrared for Rapid and Real-Time Analysis of Compositional Parameters in Commercial White Grape Juice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. Vi, p. 3279–3283, 2010.

SHIOZER, A. L.; BARATA, L. E. S. Estabilidade de Corantes e Pigmentos de Origem Vegetal. **Revista Fitos**, v. 3, p. 6–24, 2007.

SILVA, D. J.; QUEIROZ, A. C. **Análises de Alimentos (métodos químicos e biológicos)**. 3. ed. [s.l.] Editora UFV, 2008.

SILVA, M. L. C. et al. Phenolic compounds, carotenoids and antioxidant activity in plant products. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 3, p. 669–682, 2010.

SILVA, P. B.; DUARTE, C. R.; BARROZO, M. A. S. Dehydration of acerola (Malpighia emarginata D.C.) residue in a new designed rotary dryer: Effect of process variables on main bioactive compounds. **Food and Bioprocess Processing**, v. 98, p. 62–70, 2016.

SIMAL, S. et al. Use of exponential , Page ' s and diffusional models to simulate the drying kinetics of kiwi fruit. **Journal of Food Engineering**, v. 66, p. 323–328, 2005.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. **Methods in**

Enzymology, v. 299, n. 1974, p. 152–178, 1998.

SMIDERLE, O. P.; SOUSA, R. C. P. Teor de vitamina C e características físicas do camu-camu em dois estádios de maturação Physical characteristics and C vitamin content of Camu-camu two maturation phases Resultados e discussão. **Revista Agroambiente On-Line**, v. 2, n. 2, p. 61–63, 2008.

SOUZA, V. R. DE et al. Determination of the bioactive compounds , antioxidant activity and chemical composition of Brazilian blackberry , red raspberry , strawberry , blueberry and sweet cherry fruits. **Food Chemistry**, v. 156, p. 362–368, 2014.

SPIGNO, G.; TRAMELLI, L.; DE FAVERI, D. M. Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics. **Journal of Food Engineering**, v. 81, n. 1, p. 200–208, 2007.

STALIKAS, C. D. Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. **Journal of Separation Science**, v. 30, n. 18, p. 3268–3295, 2007.

STORCK, C. R. et al. Microbiological quality and composition of four from fruit juice production residues with different granulometries. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 18, n. 4, p. 277–284, 2015.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. [s.l: s.n.]. v. 8

TAHVONEN, R. Contents of Selected Elements in Some Fruits, Berries, and Vegetables on the Finnish Market in 1987-1989. **Journal of Food Composition and Analysis**, 1993.

TALARI, C. A. S. et al. Advances in Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 52, n. 5, p. 456–506, 2017.

TÜRKER-KAYA, S.; HUCK, C. A Review of Mid-Infrared and Near-Infrared Imaging: Principles, Concepts and Applications in Plant Tissue Analysis. **Molecules**, v. 22, n. 1, p. 168, 2017.

VAN SOEST, P. J. Development of a comprehensive system of feed analyses and its application to forages. **Journal of Animal Science**, v. 26, p. 119–128, 1967.

VÁSQUEZ-PARRA, J. E.; OCHOA-MARTÍNEZ, C. I.; BUSTOS-PARRA, M. Effect of chemical and physical pretreatments on the convective drying of cape gooseberry fruits (*Physalis peruviana*). **Journal of Food Engineering**, v. 119, p. 648–654, 2013.

VEGA-GÁLVEZ, A. et al. Mathematical Modeling of Thin-Layer Drying Kinetics of Cape Gooseberry (*Physalis peruviana*L.). **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 38, n. 2, p. 728–736, 2014.

VIEIRA, L. M. et al. FENÓLICOS TOTAIS E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, p. 888–897, 2011.

VIGANÓ, J. et al. Pressurized liquids extraction as an alternative process to readily obtain bioactive compounds from passion fruit rinds. **Food and Bioproducts Processing**, v. 100, p. 382–390, 2016.

VILLACHICA, H. El cultivo del Camu camu *Myrciaria dubia* Mc Vaugh en la Amazônia Peruana. p. 1–31, 1996.

VILLANUEVA-TIBURCIO, J. E.; CONDEZO-HOYOS, L. A.; ASQUIERI, E. R. Antocianinas, ácido ascórbico, polifenoles totales y actividad antioxidante, en la cáscara de camu-camu (*Myrciaria dubia* McVaugh). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 1, p. 151–160, 2010.

WIJNGAARD, H. et al. Techniques to extract bioactive compounds from food by-products of plant origin. **Food Research International**, v. 46, n. 2, p. 505–513, 2012.

WILSON, R. H. et al. The Mechanical Properties and Molecular Dynamics of Plant Cell Wall Polysaccharides Studied by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy 1. **Plant physiology**, v. 124, n. September, p. 397–405, 2000.

WOJDYŁO, A. et al. Effect of Convective and Vacuum-Microwave Drying on the Bioactive Compounds, Color, and Antioxidant Capacity of Sour Cherries. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, n. 3, p. 829–841, 2014.

XU, F.; WANG, D. Analysis of Lignocellulosic Biomass Using Infrared Methodology. **Pretreatment of Biomass: Processes and Technologies**, n. April, p. 7–25, 2014.

YAGCIOGLU, A DEGIRMENCIOGLU, A CAGATAY, F. Drying Characteristics of Laurel Leaves Under Different Drying Conditions. p. 565–569, 1999.

YANG, H.; IRUDAYARAJ, J. Rapid determination of vitamin C by NIR, MIR and FT-Raman techniques. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 54, n. 9, p. 1247–1255, 2002.

YAZAWA, K. Y. et al. Anti-Inflammatory Effects of Seeds of the Tropical Fruit Camu-Camu (*Myrciaria dubia*). **Journal of Nutritional Science and Vitaminology**, v. 7, p. 104–107, 2011.

YUNIS-AGUINAGA, J. et al. Dietary camu camu, *Myrciaria dubia*, enhances immunological response in Nile tilapia. **Fish and Shellfish Immunology**, v. 58, p. 284–291, 2016.

YUYAMA, K. A cultura de camu-camu no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n. 2, p. 335–690, 2011.

ZANATTA, C. F. **Determinação da composição de carotenóides e antocianinas de camu-camu (*Myrciaria dubia*)**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2004.

ZANATTA, C. F.; MERCADANTE, A. Z. Carotenoid composition from the Brazilian tropical fruit camu-camu (*Myrciaria dubia*). **Food Chemistry**, v. 101, n. 4, p. 1526–1532, 2007.

ZAPATA, S. M.; DUFOUR, J.-P. Camu-Camu *Myrciaria dubia* (HBK) McVaugh: Chemical composition of fruit and fruit juices. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 61, p. 349–351, 1993.

ZHANG, P. et al. Fractionation of corn stover into cellulose , hemicellulose and lignin using a series of ionic liquids. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 688–696, 2015.