IVANILDA MARIA AUGUSTA

EXTRAÇÃO E SECAGEM DA CASCA DE JAMBO VERMELHO (*Syzygium malaccensis*, (L.) MERRYL ET PERRY) PARA OBTENÇÃO DE CORANTE

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da UFRJ.

Orientadoras: Profª Maria Antonieta Peixoto Gimenes Couto, DSc
Profª Maria Cristina Antun Maia, DSc
Profª Soraia Vilela Borges, DSc

IVANILDA MARIA AUGUSTA

EXTRAÇÃO E SECAGEM DA CASCA DE JAMBO VERMELHO (*SYZYGIUM MALACCENSIS*, (L.) MERRYL ET PERRY) PARA OBTENÇÃO DE CORANTE

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadores:

Profª. Dra. Maria Antonieta Peixoto Gimenes Couto

Profª. Dra. Maria Cristina Antun Maia

Profª. Dra. Soraia Vilela Borges

Rio de Janeiro – RJ

2011

FICHA CATALOGRÁFICA

A923e Augusta, Ivanilda Maria A .

Extração e secagem da casca de jambo vermelho (Syzygium malaccensis, (L) Merryl et Perry) para obtenção de corante/ Ivanilda Maria Augusta.- 2011.

134 f.: il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós- Graduação de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2011.

Orientadores: Antonieta Peixoto Gimenes Couto Maria Cristina Antun Maia, Maria e Soraia Vilela Borges.

1. Jambo vermelho. 2. Casca. 3. Spray drying. 4. Pó de jambo. 5. Corante. – Teses. I. Couto, Maria Antonieta Peixoto Gimenes. (Orient.). II. Maia, Maria Cristina Antun (Orient.) III. Borges, Soraia Vilela (Orient.). IV. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação de Processos Químicos e Bioquímicos. V. Título.

CDD: 547.86

IVANILDA MARIA AUGUSTA

EXTRAÇÃO E SECAGEM DA CASCA DE JAMBO VERMELHO (*Syzygium malaccensis*, (L.) MERRYL ET PERRY) PARA OBTENÇÃO DE CORANTE

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

APROVADA EM -----/--------/2011

Maria Antonieta Peixoto Gimenes Couto, DSc. Profª. EQ, UFRJ
(Orientador)

Maria Cristina Antun Maia, DSc. Profª. EQ, UFRJ
(Orientador)

Soraia Vilela Borges, DSc. Profª. UFLA
(Orientador)

Armando U. O. Sabaa Srur, DSc. Prof. UFRJ

Suely Pereira Freitas, DSc. Profª. EQ, UFRJ

Djalva Maria da Nobrega Santana, DSc. Profª. UFRRJ

Andrea Gomes da Silva, DSc. Profa. UESB

Tatiana Saldanha, DSc. Profa UFRRJ

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho:

À Deus, por ter me dado saúde, fé e forças para suportar todas as pedras ao longo de todo este caminho."

Aos meus pais Geraldo e Maria Joana "*in memoriam*" onde quer que estejam, sei que estão orgulhosos por eu ter chegado onde eles sempre sonharam **.**

Ao meu filho querido Marlon "*in memoriam*", sei que se estivesse aqui ficaria orgulhoso.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente quero agradecer com todo o meu carinho e afeto às minhas orientadoras:

Professora Maria Antonieta, pela luta, perseverança, amizade e carinho. Sem a sua determinação eu jamais chegaria ao final.

Professora Maria Cristina, pela sua amizade e apoio nos momentos difíceis.

Professora Soraia, pelo seu apoio e incentivo, não me deixando desistir nos momentos críticos deste caminho.

Agradeço à minha família, Maria da Conceição, Marilda, Enilda,Maria Madalena, Luiz Claudio Augusto e Carlos Luis Augusto, a minha fortaleza, pelo incentivo, paciência nos meus momentos de ausência, à minha querida irmã Neide Cristina, pela sua doçura, carinho e apoio no seu modo doce e angelical de ser. À minha Tia Irece e tio Rubéns pelo apoio durante todo este tempo.

Ao amigo de todas as horas Wellington Seabra Pacheco.

Agradeço aos pesquisadores da Embrapa Agroindústrial de Alimentos – CTAA – Guaratiba/RJ, por toda ajuda na realização das análises desta tese: Rogério Germani **,** Carlos Wanderlei Piler de Carvalho, Cristina Yoshie Takeiti , Felix Emílio Prado, Daniela de Grandi Castro Freitas , Ronoel Luiz de Oliveira Godoy.

Agradeço também a equipe de apoio do CTAA, Sergio Agostinho Cenci “famoso Filé”, sem a sua ajuda teria sido impossível, a sua gentileza e boa vontade foram fundamentais para realização deste trabalho.

Vanessa Fiuza de Mello, por sua dedicação não tenho como te agradecer por toda ajuda prestada.

José Carlos Sá Ferreira, obrigada por sua simpatia e boa vontade.

Ao professor Armando Sabaa Srur pela sua parceria e valiosas sugestões.

Um agradecimento especial para uma pessoa muito especial em minha vida. Amiga, companheira, conselheira, consultora em vários momentos de minha vida. Não tenho como te agradecer Djalva por toda a sua ajuda e companheirismo.

Minhas amigas de todas as horas, me dando apoio, carinho e incentivo. Muito obrigada; Eliana, Elizete, Irenice, Nádia, Josane. E aos colegas de trabalho, José Fernandes , Nilton de Paula, Hélio Magalhães.

Aos colegas do ICE, Maurício, Helí, Fábio, por suas invenções para realização deste trabalho.

Ao aluno de Engenharia de alimentos Rafael,pela sua ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a professora Lucielen de Oliveira, por toda parte de estatística.

Juarez Vicente por sua dedicação no apoio estatístico

Aos meus vizinhos; Rosinaldo, Ozéias e Deta por terem cedido, com boa vontade , o jambo para início desta pesquisa.

Um agradecimento especial aos servidores da Pro-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa: Denilson e Ana Maria, ao Conselho de Ensino para Graduados – CEPG, em especial aos Conselheiros Prof Renato Ramos e Daniel Pomeroy e à ex Pro-reitora, Profª Angela Uller.

Aos servidores da secretaria do Programa de pós- graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos e ao servidor da Escola de Química, Antonio César por todo apoio.

Agradeço, enfim, a todos que, de alguma forma, colaboraram ao longo desta minha jornada.

Agradeço às instituições:

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, por ter me dado apoio e condições para realização deste trabalho.

Universidade Federal do Rio de Janeiro pela realização deste trabalho.

CAPES pelo financiamento desse projeto

RESUMO

AUGUSTA, Ivanilda Maria. **Extração e secagem da casca de jambo vermelho (*Syzygium malaccensis*, (L.) Merryl et Perry) para obtenção de corante.** Orientadoras: Maria Antonieta Peixoto Gimenes Couto, DSc, Maria Cristina Antun Maia, DSc, Soraia Vilela Borges, DSc. Rio de Janeiro, 2011. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)

A presente pesquisa foi realizada com o jambo vermelho (*Syzygium malaccensis, (L.)* colhido na região de Seropédica, Rio de janeiro, na safra de abril de 2007 a maio de 2011 e objetivou a obtenção de corantes a partir da sua casca. Através das características físicas e químicas da casca de jambo vermelho, constatou-se que é possível o seu processamento na fabricação de geléias, e sucos. Poucos dados sobre a composição da sua casca e o que promove a sua cor vermelha são disponíveis na literatura. Observando que esses corantes são fotossensíveis, o estudo da secagem por microencapsulação foi conduzido com o uso de maltodextrina 10 DE para melhor conservação de suas propriedades físicas e químicas. O extrato da casca foi obtido com o uso de etanol e ácido clorídrico (85:15). Entre os solventes avaliados para a extração (ácido acético, ácido fórmico,etanol e metanol),o etanol acidificado foi o que apresentou o melhor poder de extração.O extrato foi atomizado em spray dryer de bancada, marca Buchi, modelo 190. A metodologia seguida foi a preconizada por BARROS *et a*l.(2007). Os fatores avaliados foram temperatura de entrada (169, 175, 190, 205 e 211ºC), a temperatura de saída (85, 93, 94, 95,96 ºC). O teor de antocianinas, determinado por pH diferencial, foi de 116,25 $mg.g^{-1}$ na casca. As variáveis dependentes analisadas com seus respectivos valores foram: umidade em base seca (4,22 a 6,76 %), atividade de água (0,200 a 0,280), densidade aparente (0,21 a 0,31g/ml), solubilidade (90,97 a 96,92%), tamanho da partícula (15 a 263,6 µ), rendimento (49,14 a 78%), microscopia de varredura (MEV), cor (L*, a*, b*), onde o valor de L* (31,98 a 73,18), parâmetro a* (9,94 a 19,07) e b* (8,97 a 10,54), retenção de antocianinas (3,40 a 33, 49 mg/l^{-1}). Não foi possível obter uma faixa de temperatura e carreador otimizados para todas as variáveis analisadas. Como o objetivo foi a obtenção de corantes em uma avaliação inicial, pode-se considerar os ensaios E5 e E6 como otimizados para obtenção do corante da casca do jambo, embora as outras variáveis também sejam consideradas importantes no processo de obtenção do corante da casca de jambo.Ficando para estudo posterior o uso de outras temperaturas e concentrações de maltodextrina pura e combinada com outros agentes carreadores para uma melhor otimização do extração de corantes da casca de jambo vermelho.

AUGUSTA, Ivanilda Maria. **Extraction and drying of the red rose apple (Syzygium malaccensis, (L.) Merryl et Perry) for dye attainment.**
Advisors: Maria Antonieta Peixoto Gimenes Couto, DSc, Maria Cristina Antun Maia, DSc, Soraia Vilela Borges, DSc. Rio de Janeiro, 2011. Thesis (Doctor's degree in Technology of Chemical and Biochemical Processes)

SUMMARY

Extraction and drying of the red rose apple peel (Syzygium malaccensis (L.) Merrill et Perry) for dye obtention.

This research was carried out with the red rose apple (Syzygium malaccensis (L.) harvested in the region of Seropédica, Rio de Janeiro, in the crop from April 2007 to May 2011. It has aimed obtaining dye from its peel. Through the physical and chemical characteristics of the peel, it was found that is possible the processing in the manufacture of jams, and juices. Few data are available in the literature on the composition of its peel and what promotes its red color. Noting that these dyes are photosensitive, the study of drying by microencapsulation was conducted with the use of maltodextrin DE 10 for better maintenance of their physical and chemical properties. The bark extract was obtained using ethanol and hydrochloric acid (85:15). Among the solvents evaluated for extraction (acetic acid, formic acid, ethanol and methanol), The bark extract was obtained using ethanol and hydrochloric acid (85:15). Among the solvents evaluated for extraction (acetic acid, formic acid, ethanol and methanol),acidified ethanol showed the best extraction affinity. The extract was atomized in spray dryer of bench, brand Buchi, model 190. The methodology was proposed by Barros et al. (2007). The factors evaluated were inlet temperature (169, 175, 190, 205 and 211 ° C), the outlet temperature (85, 93, 94, 95,96 º C). The content of anthocyanins, determined by pH differential was 116,25 mg.g-¹ in the bark. The dependent variables analyzed with their respective values were: moisture on a dry basis (4,22 to 6,76%), water activity (0,200 to 0,280), bulk density (0,21 to 0,31 g / ml), solubility (90,97 to 96,92%), particle size (15 to 263,6 µ), yield (49,14 to 78%), microscopy (SEM), color (L * , a *, b *), where the value of L * (31,98 to 73,18), parameter * (9,94 to 19,07) and b * (8,97 to 10,54), anthocyanins retention (3,40 to 33, 49 mg/l- ¹). It was unable to get a range of temperature and carrier optimized for all analyzed variables. Since the goal was obtaining dyes in an initial assessment, we can consider the tests as E5 and E6 optimized to obtain the dye from the bark of red rose apple, although the other variables are also considered important in the process of obtetion of the dye from its bark . It may be searched, for further study, the use of other temperatures and concentrations of maltodextrin pure and combined with other carriers to better optimize the extraction of dyes from the bark of red rose apple.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Jambo vermelho (*Syzygium malaccensis)* 26

Figura 2 - Estruturas químicas dos principais flavonóides 29

Figura 3 - (a) Estrutura do cátion flavílico e (b) estrutura da antocianidina cianidina 30

Figura 4 - Estrutura básica do cátion flavílio 31

Figura 5 - Possíveis mudanças estruturais das antocianidinas em meio aquoso em função do pH 33

Figura 6 - Formação de partícula por secagem por aspersão 48

Figura 7 - Diagrama esquemático dos fatores que afetam a secagem por spray 50

Figura 8 - Alguns modelos de microcápsulas. (A): matriz (microsfera); (B): microcápsula simples; (C): simples, irregular; (D): duas paredes; (E): vários núcleos; (F): agrupamento de microcápsulas 51

Figura 9 - Esquema básico de funcionamento do spray dryer 52

Figura 10 - Pó do extrato de açaí produzido com 20% de maltodextrina 10 DE na temperatura de 170°C. 60

Figura 11- Diagrama esquemático de preparo da matéria-prima 65

Figura 12 - Spray Dryer (CTAA-Embrapa/RJ) 72

Figura 13 - Cromatograma do extrato metanóico do padrão cianidina-3-O-glicosídeo e seu respectivo espectro na região do UV-Visível $_{max}$ com absorvância a 280 e 520 nm. 82

Figura 14 - Cromatograma do extrato metanóico do jambo e seu respectivo espectro na região do UV-Visível $_{Max}$, com absorvância a 280 e 520 nm. 82

Figura 15 - Gráfico de superfície de resposta para os valores de umidade em base úmida. 87

Figura 16 - Gráfico de superfície de resposta para os valores de umidade em base seca. 89

Figura 17 - Gráfico de superfície de resposta para os valores de atividade de água (A_w). 91

Figura 18 - Densidade aparente em função dos experimentos. 92

Figura 19 - Gráfico de Pareto para os valores de solubilidade (%). 93

Figura 20 – Micrografia das partículas do pó de jambo a 175 ºC com 15% de maltodextrina 10DE com saída a 85 ºC (2-175). 94

Figura 21 – Micrografia das partículas do pó de jambo a 190 ºC com 10% de maltodextrina 10DE com saída a 94 ºC (6-190). 95

Figura 22 – Micrografia das partículas do pó de jambo a 190 ºC com 10% de maltodextrina 10DE com saída a 95 ºC (7-190). 95

Figura 23 – Micrografia das partículas do pó de jambo a 190 ºC com 10% de maltodextrina 10DE com saída a 95 ºC (5-190). 95

Figura 24 – Micrografia das partículas do pó de jambo a 190 ºC com 10% de maltodextrina 10DE com saída a 93 ºC (8-190). 95

Figura 25 – Distribuição do tamanho de partícula do pó de jambo atomizado a 205 ^{o}C com 15% de maltodextrina 10 DE. 96

Figura 26 – Distribuição do tamanho de partículas do pó de jambo atomizado a 175 ^{o}C com 15% de maltodextrina 10 DE. 96

Figura 27 – Distribuição do tamanho de partículas do pó de jambo atomizado a 205 ^{o}C com 5% de maltodextrina 10 DE. 97

Figura 28 – Distribuição do tamanho de partículas do pó de jambo atomizado a 175 ^{o}C com 5% de maltodextrina 10 DE. 97

Figura 29 – Distribuição do tamanho de partículas do pó de jambo atomizado a 190 ^{o}C com 10% de maltodextrina 10 DE. 98

Figura 30 – Distribuição do tamanho de partículas do pó de jambo atomizado a 190 ^{o}C com 10% de maltodextrina 10 DE. 98

Figura 31 – Distribuição do tamanho de partículas do pó de jambo atomizado a 190 ^{o}C com 10% de maltodextrina 10 DE. 98

Figura 32 – Distribuição do tamanho de partículas do pó de jambo atomizado a 190 ^{o}C com 10% de maltodextrina 10 DE. 98

Figura 33 – Distribuição do tamanho de partículas do pó de jambo 99

atomizado a 190 ^{o}C com 17,5% de maltodextrina 10 DE.

Figura 34 – Distribuição do tamanho de partículas do pó de jambo atomizado a 169 ^{o}C com 10% de maltodextrina 10 DE. 99

Figura 35 – Distribuição do tamanho de partícula do pó de jambo atomizado a 211 ^{o}C com 10% de maltodextrina 10 DE. 99

Figura 36 – Gráfico de superfície de resposta para os valores da cor a*. 102

Figura 37 – Gráfico de superfície de resposta para os valores de rendimento (%). 104

Figura 38 - Gráfico de superfície de resposta para os valores de antocianinas. 106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição nutricional do jambo vermelho. 28

Tabela 2 - Estruturas de antocianinas de ocorrência natural. 32

Tabela 3 - Antocianinas frequentemente encontradas nos vegetais. 32

Tabela 4 - Valores de Rf das principais antocianidinas obtidos por cromatografia em papel. 38

Tabela 5 - Antocianinas totais presentes em algumas frutas. 41

Tabela 6 – Gradiente da fase móvel utilizada no CLAE para análise de antocianinas. 70

Tabela 7 - Planejamento experimental para obtenção do pó da casca de jambo. 71

Tabela 8 – Avaliação das características físicas da polpa de jambo vermelho. 77

Tabela 9 – Avaliação das características físicas e químicas da casca de jambo vermelho. 78

Tabela 10 – Ingestão Diária Recomendada (IDR), Ingestão Adequada (IA) e percentual da IDR e IA fornecidos pela casca de jambo para um adulto mulher de 19 a 50 anos. 80

Tabela 11 - Tempo de retenção e absorção no UV-Visível do padrão de antocianidina e da amostra de jambo. 82

Tabela 12 – Condições utilizadas na determinação da concentração do padrão cianidina-3-O-glicosídeo. 83

Tabela 13 – Concentração de antocianinas na casca do jambo vermelho extraída por pH diferencial e CLAE. 84

Tabela 14 – Condições dos experimentos. 85

Tabela 15 – Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para a % da umidade (BU) do pó da casca de jambo. 86

Tabela 16 - Análise de variância do planejamento fatorial para a % de 86

umidade (BU) do pó da casca de jambo.
Tabela 17 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para a % da umidade (BS) do pó da casca de jambo. 88

Tabela 18 - Análise de variância do planejamento fatorial para a % de umidade (BS) do pó da casca de jambo. 88

Tabela 19 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para a atividade de água (Aw) do pó da casca de jambo. 89

Tabela 20 - Análise de variância do planejamento fatorial para a atividade de água (Aw) do pó da casca de jambo. 90

Tabela 21 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para a densidade aparente do pó da casca de jambo. 92

Tabela 22 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para a solubilidade do pó da casca de jambo. 93

Tabela 23 - Distribuição do tamanho de partículas em função do tratamento. 97

Tabela 24 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para o L* (%) do pó da casca de jambo – cor L. 101

Tabela 25 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para o a* (%) do pó da casca de jambo – cor a (vermelho). 101

Tabela 26 - Análise de variância do planejamento fatorial para cor a*do pó da casca do jambo. 102

Tabela 27 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para o b* (%) do pó da casca de jambo – cor b*. 103

Tabela 28 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para o rendimento (%) do pó da casca de jambo. 103

Tabela 29 - Análise de variância do planejamento fatorial para o rendimento (%) do pó da casca de jambo. 104

Tabela 30 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para o teor de antocianinas (mg.100 g^{-1}) do pó da casca de jambo. 105

Tabela 31 - Análise de variância do planejamento fatorial para o teor de antocianinas (mg.100g^{1})do pó da casca de jambo. 105

SUMÁRIO

1 APRESENTAÇÃO DO TEMA DA TESE 20

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 25

2.1 JAMBO 25

2.2 COMPOSIÇÃO NUTRICIONAL 27

2.3 FLAVONÓIDES 28

2.3.1 Antocianinas 30

2.3.2 Análise das antocianinas 37

2.3.3 Purificação das antocianinas 39

2.3.4 Identificação das antocianinas 40

2.3.5 Quantificação das antocianinas 41

2.3.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) 43

2.4 APLICAÇÕES DA SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE CORANTES 46

2.4.1 Secagem por *spray dryer* 46

2.4.1.1 Princípio de secagem por atomização 46

2.4.1.2 Aplicações em geral 48

2.4.1.3 Microencapsulação 50

2.4.1.4 Fatores que afetam a tecnologia da microencapsulação 53

2.4.1.4.1 Natureza do material encapsulante 53

2.4.1.4.2 Temperatura de entrada do ar 56

2.4.1.4.3 Efeito das condições de secagem sobre as propriedades físicas e químicas dos produtos desidratados 58

3 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS 62

4 MATERIAL E MÉTODOS 64

4.1 MATÉRIA-PRIMA 64

4.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICA E QUÍMICA DA CASCA DE JAMBO 66
4.2.1 Umidade 66
4.2.2 Sólidos solúveis Totais (SST) 66
4.2.3 Potencial hidrogeniônico (pH) 66
4.2.4 Acidez total titulável (ATT) 66
4.2.5 Açúcares redutores e não redutores 67
4.2.6 Vitamina C total (VTC) 67
4.2.7 Cálcio 67
4.2.8 Lipideos 67
4.2.9 Proteinas 67
4.2.10 Cinzas 68
4.2.11 Fibra bruta 68
4.3 OBTENÇÃO DO EXTRATO DA CASCA DE JAMBO 68
4.3.1 Antocianinas monoméricas 69
4.3.2 Perfil cromatográfico das antocianinas 69
4.4 PREPARO DO EXTRATO PARA ALIMENTAÇÃO DO SPRAY DRYER 70
4.5 EQUIPAMENTO E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS 71
4.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO PÓ DA CASCA DE JAMBO 71
4.6.1 Umidade 72
4.6.2 Densidade aparente 72
4.6.3 Atividade de água (A_w) 73
4.6.4 Avaliação da cor 73
4.6.5 Distribuição do tamanho de partícula (µm) 73
4.6.6 Solubilidade (%) 73
4.6.7 Rendimento (%) 74
4.6.8 Microscopia de Varredura (MEV) 75

4.6.9 Retenção de Antocianinas Monoméricas 75

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 76

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO JAMBO 76

5.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E QUÍMICASDA CASCA DE JAMBO 78

5.3 Identificação e quantificação das antocianinas monoméricas no extrato de jambo 81

5.3.1 Identificação e quantificação das antocianinas por CLAE 81

5.3.2 Quantificação das antocianinas monoméricas por espectrofotometria pHdiferencial 83

5.4 Caracterização física e química do pó da casca de jambo 85

5.4.1 Percentual de umidade(BU) 85

5.4.2. % Umidade (BS) 87

5.4.3 Atividade de água (Aw) 89

5.4.4 Densidade aparente 91

5.4.5 Solubilidade 92

5.4.6 Morfologia das micro partículas 94

5.4.7 Distribuição do tamanho de partículas 95

5.4.8 Cor 100

5.4.9. Rendimento (%) 103

5.4.10 Teor de antocianinas 104

5.5 Considerações finais 106

6 CONCLUSÕES e SUGESTÕES 108

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 111

ANEXOS 129

Capítulo 1

APRESENTAÇÃO DO TEMA DA TESE

O Jamboeiro (Syzygium *malaccensis*, (L.) Merryl et Perry), tem sua origem no Sudeste Asiático, sendo encontrado em estado nativo na Malásia e no nordeste do Brasil (COSTA *et al.*, 2006). Pesquisas realizadas no estado do Amazonas mostram que a produtividade média é em torno de 18 a 70 t/ha de jambo vermelho, em áreas que não foram adubadas e podem produzir frutos por mais de 20 anos, durante os meses de janeiro a maio (TAVARES *et al.*, 2002).

As perdas de jambo na época da safra ocorrem em virtude da alta produtividade, do curto período e da reduzida vida útil do fruto *in natura* (TAVARES *et al.*, 2002; ARAÚJO e ANDRADE, 2008). O fruto pode ser consumido *in natura* e em forma de compotas, doce em massa, geléias e licores. A polpa do fruto fermentada produz aguardente e a sua casca ainda

pode ser utilizada para a produção de corantes vários segmentos da indústria (SOUZA, 2010).

Segundo Kurosawa (2004) a polpa constitui 84% do fruto e contém vitaminas A, B1, B2, proteínas, antocianinas, além de cálcio, ferro e fósforo; apresenta teor médio de açúcares de 6,8 ^{0}Brix e acidez de 0,4mg.100 ml^{-1} em ácido cítrico no estádio final da maturação (COSTA *et al.*,2006). O jambo vermelho tem aparência atraente em função da cor vermelha intensa e é apreciado pelo seu sabor e aroma, apresentando propriedades aromáticas. Os compostos que conferem tais propriedades podem ser potencialmente empregados como agentes flavorizantes em alimentos e bebidas (TEIXEIRA *et al.*, 2008).

Dentre as substâncias que conferem cor, as antocianinas são as principais responsáveis pela coloração vermelha intensa da casca do jambo, sendo considerada fonte desses corantes. Portanto, a possibilidade de aproveitamento do jambo como fonte de extração desses corantes tem-se tornado interessante (ALMEIDA *et al.*, 2005). As antocianinas podem se constituir em uma alternativa promissora para o fornecimento da cor vermelha aos alimentos, a partir de fontes naturais, pois são hidrossolúveis, o que facilita sua incorporação em sistemas aquosos. Além disso, as antocianinas podem substituir os corantes artificiais vermelho 40, ponceau 4R, eritrosina e bordeaux S (SILVA *et al.* 2010).

Há vários processos para extrair antocianinas, tais como extração com solventes, extração supercrítica, destilação a vapor, e cada um deles apresenta características próprias (BRAGA *et al.*, 2003; TEIXEIRA *et al.*, 2002; GERVASIO *et al.*, 2003).

Após as etapas de extração, remoção de substâncias indesejáveis e concentração do extrato, se procede à obtenção do corante em pó. Entre os processos mais utilizados, a microencapsulação do corante por *spray-dryer*, tem sido a mais promissora, pois esse processo melhora a estabilidade dos corantes naturais que são facilmente degradados por fatores como luz, oxigênio e temperatura (BOBBIO *et al.*, 2000).

A secagem por atomização ou *spray-drying* pode ser usada para encapsular material ativo dentro de uma matriz protetora formada por um ou

mais polímeros (GHARSALLAOUI *et al.*, 2007). A microencapsulação tem sido realizada com a utilização de agentes carreadores para promoverem um melhor manuseio do produto final obtido, conferindo maior proteção contra a adsorção de umidade do ambiente tornando-o menos higroscópico. Muitos estudos têm sido realizados no que diz respeito à química e à estabilidade das antocianinas e ênfase tem sido dada ao desenvolvimento de técnicas que aumentem a estabilidade, aplicabilidade e versatilidade de seu uso (OLIVEIRA, 2010; PETROVICK, 2010). As microcápsulas podem também proteger um material do seu núcleo dos efeitos da radiação ultravioleta, umidade ou do contato com oxigênio. Também as reações químicas entre duas espécies ativas podem ser evitadas pela separação física oferecida pela membrana (SOUZA, 2000).

A indústria de alimentos usa microcápsulas de aromas, extratos de tempero e outros. Esses insumos são encapsulados para ter o tempo de comercialização aumentado, reduzindo a volatilização e a degradação oxidativa. Vantagens adicionais incluem a facilidade de incorporação em misturas em pó e consistência melhorada (SOUZA, 2000).

Entre algumas propriedades químicas responsáveis pela estabilidade, solubilidade e intensidade de cor das antocianinas estão a glicosilação com açúcares, sendo os de uso mais comum glicose, ramnose, arabinose. A glicosilação confere à antocianina maior estabilidade e solubilidade em água (MARÇO *et al.*, 2008).Também pode ser feita a acilação das antocianinas empregando ácidos orgânicos tais como cumárico, cafeico, acético, málico e oxálico, ou ainda remover ou adicionar grupos hidroxílicos e metoxílicos da estrutura básica C6-C3-C6, que são responsáveis pela infinidade de cores observada em frutos e flores (TERCI, 2004).

Os grupos hidroxílicos e metoxílicos também exercem grande influência na variação da cor do corante (MALLACRIDA e MOTTA, 2006). O aumento do número de grupos hidroxílicos no anel B da estrutura da antocianina confere ao pigmento coloração mais escura, ao passo que aumento no número de metoxilas confere coloração mais clara, o que justifica uma enorme variedade de cores observada na natureza produzida a partir de uma única estrutura (MARÇO *et al.*,2008).

O pH intracelular das células vegetais é outro fator relevante na estabilidade e na coloração apresentada pelas antocianinas, e pelo menos quatro espécies de antocianinas existem em equilíbrio em soluções ácidas ou neutras (Março *et al,* 2008).

Nesse contexto, a indústria alimentícia encontra nas antocianinas um importante substituto aos corantes artificiais, atendendo um público cada vez mais disposto a consumir alimentos isentos de produtos químicos sintéticos, dando preferência aos naturais. Além disso, restrições legais à utilização de determinados corantes naturais sintéticos incentivam pesquisas que avaliam corantes naturais a serem empregados em alimentos (TEIXEIRA *et al.*, 2008).

Com base no exposto, o presente estudo faz parte de uma linha de pesquisa desenvolvida no Departamento de Engenharia Bioquímica da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), em parceria com o Instituto de Nutrição Josué de Castro (UFRJ) e o Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) para obtenção de antocianinas a partir de biomassas residuais de baixo custo, a saber, cascas de jambo vermelho e mangostão, envolvendo projetos de pesquisa e teses de doutorado no tema.

A presente tese de doutorado, que tem como principal objetivo a obtenção de antocianinas a partir da casca de jambo vermelho, está estruturada da seguinte forma: além deste capítulo introdutório ao tema, o capítulo 2 apresenta o estado da arte sobre a caracterização da matéria-prima, extração, aplicações e demais aspectos das antocianinas e secagem de corantes por microencapsulação. O capítulo 3 lista os objetivos propostos e traz as justificativas para o desenvolvimento do tema da tese. No capítulo 4 são descritas as metodologias empregadas no estudo experimental, cujos resultados são apresentados e discutidos no capítulo 5, com base nas análises dos dados experimentais e comparados com os reportados na literatura, quando procedente. No capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões e as sugestões para trabalhos futuros e as referências consultadas encontram-se listadas no capítulo 7.

O desenvolvimento desta tese levou à produção científica listada a seguir:

Artigos em periódicos:

AUGUSTA, I.M.; RESENDE, J.M. ; BORGES, S.V. ; MAIA, M.C.A. ; COUTO, M.A.P.G. Caracterização física e química da casca e polpa de jambo vermelho (*Syzygium malaccensis*, (L.) Merryl & Perry). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**,v. 30, p. 928-932, 2010.

AUGUSTA, I.M.; RESENDE, J.M. ; BORGES, S.V. ; MAIA, M.C.A. ; COUTO, M.A.P.G. Quantificação da cor e de antocianinas monoméricas no pó da casca de jambo vermelho (*Syzygium malaccensis*) obtidas por spray dryer. In: **Revista Higiene Alimentar**, v. 25. p. 488-487, 2011.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

AUGUSTA, I.M.; RESENDE, J.M. ; BORGES, S.V. ; MAIA, M.C.A. ; COUTO, M.A.P.G. Extração e Obtenção de Antocianinas da Casca de Jambo Vermelho (*Syzygium malaccensis*). In: SLACA – **Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos**, 8, 2011, Campinas. CD dos anais, Campinas: UNICAMP/SP, de 8 a 11 de nov., 2009.

AUGUSTA, I.M.; RESENDE, J.M. ; BORGES, S.V. ; MAIA, M.C.A. Caracterização física do fruto, físico-quimica e quimica da casca de jambo vermelho. In: **XXI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 2008, Belo Horizonte. Anais do XXI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2008.

Resumos publicados em anais de eventos

AUGUSTA, I.M.; BORGES, S.V.; MENDONÇA, M.M. Seleção de solventes para extração de antocianinas da casca de jambo (Eugenia malaccencis L.). In: **Dia Mundial da Alimentação – Segurança Alimentar**, 2007, Rio de Janeiro: Espaço FIRJAN/SENAI. CD dos anais da sbCTA /RJ, 15 de outubro de 2007.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 JAMBO

O jambeiro-vermelho (*Syzygium malaccensis*, (L.) Merryl *et* Perry), árvore da família *Myrtaceae*, tem origem Asiática, mais especificamente da Índia e da Malásia (CAVALCANTE,1974). A cultura do jambeiro não suporta geadas e desenvolve-se em qualquer tipo de solo, desde que permeáveis e profundos. É cultivado em quase todo Brasil, em regiões de clima quente e úmido. Sendo encontrado na região norte, nordeste e nas áreas quentes da região sudeste. Conforme Murayama (1973) a idade para a produção dos frutos é atingida após o 6º ano, se a espécie for propagada por semente e, segundo Martins *et al*. (2002), se propagadas vegetativamente, a primeira

colheita econômica ocorre a partir do 3º ou 4º ano. Assim, a propagação vegetativa seria uma forma de antecipar o período para o início de produção, e essa se dará, pelo menos inicialmente, com a planta em menor porte.

O jambeiro-vermelho oferece ao mesmo tempo, beleza, boa sombra e frutos agridoces. A árvore pode atingir até 15 metros de altura e apresenta copa de forma cônica, densa, com ramificação abundante e as folhas possuem coloração verde-brilhante. Suas flores são grandes e aromáticas, de grande beleza e coloridas de púrpura, rosa e lilás, de acordo com a espécie, e também são cultivados como plantas ornamentais e para sombreamento, quando caem formam sob as árvores um "tapete purpúreo" de belo efeito.

Os frutos do jambeiro-vermelho (Figura 1) são piriformes, carnosos, indeiscentes, do tipo bacóide. O epicarpo é delgado, liso e de coloração variando de acordo com o estádio de maturação (rosa, vermelho, vermelho-escuro a vermelho bem escuro); o mesocarpo e o endocarpo são esbranquiçados e suculentos, constituindo a polpa. Pesam em média, 36 gramas, com massa da polpa de 28 gramas, comprimento e largura médios de 7 e 5 centímetros, respectivamente. O fruto exala aroma forte de maçã e fragrância de rosas e possui sabor perfumado característico (FALCÃO *et al.*, 2002; TAVARES *et al.*, 2002).

Figura 1 - Jambo vermelho (*Syzygium malaccensis)*.
Fonte: http://arboretto.blogspot.com/2009/07/jambo-vermelho.html

O fruto pode ser consumido *in natura* ou em forma de compotas. Segundo Kurosawa (2004) contém vitaminas A, B1, B12, além de cálcio, ferro e fósforo. De acordo com Donadio *et al.* (1998), a polpa, que constitui 84% do fruto, apresenta 6,8^0.Brix e acidez de 0,4% em ácido cítrico no estádio final da

maturação. A bebida obtida da cocção da casca do tronco pode ser utilizada como paliativo para dores de estômago e diarréia (AHMAD e ISMAIL, 2003).

O Jambo vermelho embora abundante em certas regiões possui aplicação restrita ao consumo *in natura* e como doce em compota, nas regiões produtoras. Em alguns locais pode ser encontrado nas feiras durante todo ano, quando ocorrem dois ciclos de produção que vão de abril a maio e de agosto a novembro (TAVARES *et al.*,2002).

2.2 COMPOSIÇÃO NUTRICIONAL

Assim como outros produtos de origem vegetal, a composição dos frutos pode variar em função de condições climáticas, tipo de solo, manuseio no pós-colheita entre outros aspectos.

A Tabela 1 apresenta a composição nutricional do jambo vermelho. Verifica-se uma diferença grande entre o teor de carboidratos encontrados por Falcão *et al.* (2002), que trabalhou com frutos cultivados na Amazônia Central, e Cardoso (1994), que analisou frutos cultivados no Rio de Janeiro, o que pode ser explicado pelas condições climáticas, tipo de solo, estádio de maturação, etc. Os demais constituintes apresentam teores semelhantes. Já os dados de Morton (1987) se referem a frutos cultivados no Havaí, em El Salvador e Gana, em que se verifica menores teores de sais minerais comparados aos dados de Cardoso (1994).

Em relação aos compostos relacionados às características sensoriais aroma e sabor, estudos realizados por combinação de cromatografia-espectrometria de massa identificaram os seguintes componentes voláteis nos frutos: álcool isobutil, hexanal, álcool butil, 3-butanol, hexan-i-ol, cis-linalool óxido, trans-linalool óxido, linalool, geranil, benzil álcool, 2-fenil-etil-álcool, cinamaldeído, 3-fenil-1-propanol e cinnamilálcool (LEE *et al.*, 1992). Os autores concluiram também que os componentes do jambo responsáveis pelo aroma de rosas são os 2 linalol óxido, o linalool e o 3-fenil-propanol.

Tabela 1 – Composição nutricional do jambo vermelho

Constituintes	Valores em 100g polpa (FALCÃO et al, 2002)	Valores em 100g polpa (CARDOSO, 1994)	Valores em 100g polpa (MORTON, 1987)
Umidade (g)	90	87	90-95
Sólidos solúveis (g)	ND	6,5 – 8,61	ND
Acidez (ác. cítrico) (g)	ND	0,56 – 0,80	ND
Cinzas (g)	ND	0,13-0,35	0,32
pH	ND	3,38	ND
Carboidratos totais (g)	3,9	ND	ND
Glicídeos (g)	ND	12,80	ND
Frutose (g)	ND	1,43	ND
Glicose (g)	ND	1,6	ND
Proteínas (g)	0,3	0,80 - 1	0,60
Lipídeos (g)	ND	0,20	0,15
Tiamina (mg)	Traços	0,02 - 20	ND
Vitamina A (UI)	253	400	ND
Riboflavina (mg)	Traços	0,04 - 30	ND
Niacina (mg)	Traços	0,9	ND
Ácido ascórbico (mg)	0,1	34,26 - 69	ND
Retinol (mg)	ND	25	ND
Cálcio (mg)	ND	26 – 29	5,75
Fósforo (mg)	ND	13 - 37	14,75
Ferro (mg)	ND	0,07 – 1,4	0,51
Fibras (g)	1	ND	0,70

Fontes: FALCÃO *et al.* (2002); CARDOSO (1994), MORTON (1987),ND = Não Determinado.

2.3 FLAVONÓIDES

Nos vegetais algumas substâncias responsáveis pela coloração pertencem à classe dos flavonóides, que possuem em sua estrutura a presença de um esqueleto com 15 átomos de carbono na forma C_6-C_3-C_6, e são divididos em classes dependendo do estado de oxidação do anel central de pirano (MARÇO *et al.*,2008). A Figura 2 apresenta as estruturas químicas dos principais flavonóides.

A classificação do tipo de flavonóides presente em um extrato de planta se baseia inicialmente no estudo das propriedades de solubilidade e nas reações de coloração. Esse procedimento é seguido por análise cromatográfica do extrato da planta. Os flavonóides podem ser separados por procedimentos cromatográficos e os componentes individuais Identificados quando possível, por comparação com padrões. As duas classes de flavonóides consideradas

como os mais importantes são os flavonóis e as antocianidinas (SCARMÍNIO *et al.*, 2007).

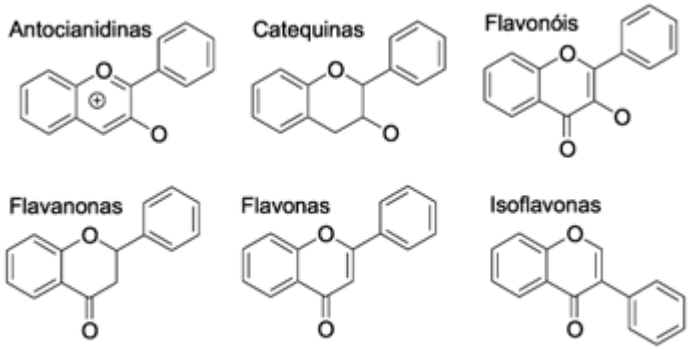

Figura 2 - Estruturas químicas dos principais flavonóides
Fonte: MARÇO e POPPI (2008)

Os flavonóides não antociânicos, pelo fato de serem fracamente coloridos, pouco concorrem para a cor dos alimentos e embora o campferol e a quercetina sejam encontrados em quase 50% das plantas analisadas até o momento, apesar de serem pouco se sabe sobre o comportamento desses compostos em alimentos. O caráter fenólico dos flavonóides não antociânicos confere a esses flavonóides a capacidade de sequestrarem metais, fazendo com que possam ter função antioxidante em óleos e gorduras. No entanto, a presença de flavonóides não antociânicos em alimentos (MARÇO e POPPI, 2008) com algumas exceções, apresenta efeitos indesejáveis como em aspargos enlatados, onde a rutina presente forma com o ferro da lata um complexo de cor escura e as leucoantocianidinas dão adstringência ao alimento, além de durante o processamento, poder formar antocianinas, o que nem sempre é desejável. As flavanonas podem contribuir para alterar o sabor dos alimentos, devido ao gosto amargo que alguns desses compostos apresentam. Em geral, uma função muito importante dos flavonóides em alimentos está relacionada às propriedades antioxidantes desses complexos (CORANTES , 2011).

As antocianidinas apresentam como estrutura fundamental o cátion flavílico 5 (2-fenilbenzopirilium), representado na Figura 3a. A Figura 3b

apresenta um exemplo de estrutura de antocianidina, conhecida como cianidina.

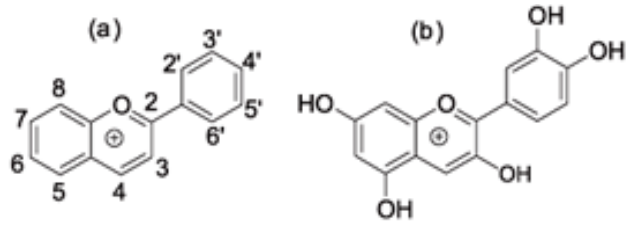

Figura 3 – (a) Estrutura do cátion flavílico e (b) estrutura da antocianidina cianidina
Fonte: MARÇO (2008)

A cor é um dos mais importantes atributos de qualidade de um alimento, exercendo uma enorme influência em seu valor estético e servindo de base para a aceitação de uma grande variedade de produtos alimentícios por parte dos consumidores (STRINGHETA e BOBBIO, 2000).

Em produtos naturais, a maioria das substâncias responsáveis pela coloração pertence a classe dos flavonóides (MARÇO *et al.*, 2000).

2.3.1 Antocianinas

A quantidade de antocianinas presentes em frutos está relacionada a fatores climáticos, em particular à temperatura (FENNEMA, 2010) e a degradação, o que dificulta a comparação entre diferentes cultivos de um mesmo fruto e, mais difícil ainda, comparar cultivos de frutos de diferentes espécies. Antocianinas são os principais corantes naturais responsáveis pelas colorações vermelha, azul e púrpura de uma grande variedade de flores e frutos, e vem sendo empregadas como corantes alimentícios e indicadores de pH. Apesar da abundância de antocianinas na natureza, padrões comerciais apresentam custos elevados e disponibilidade escassa (CAMPOS, 2006).

Entretanto, procedimentos analíticos podem ser usados para estimar a quantidade de antocianinas em diferentes espécies, dentre os quais se

destacam: colorimetria, espectrofotometria e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) como os mais promissores (SÁENS-LÓPEZ *et al.*, 2003).

A estrutura química das antocianinas de ocorrência natural (Figura 4) é constituída por um núcleo benzopirílio e um anel fenólico, os quais ligados formam o íon flavílio. O núcleo flavílio das antocianinas é muito suscetível a reações químicas e pode sofrer alterações na cor, tanto entre diferentes variedades, como nas condições empregadas no processamento e estocagem do produto. Em pH ácido, o pigmento existe na forma de sal flavílico de coloração avermelhada. Em pH 7,0 a 8,0 o pigmento adquire uma coloração azul intensa ou amarelo, ocorrendo a formação de chalconas (CONSTANT *et al.*, 2002).

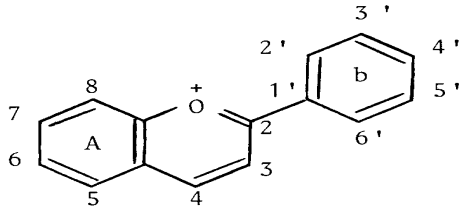

Figura 4 – Estrutura básica do cátion flavílio
Fonte: CONSTANT *et al.* (2002)

As antocianinas que ocorrem como agliconas na natureza, das quais algumas são importantes fontes de corantes para alimentos, estão apresentados na Tabela 2. Seis delas são as mais importantes e ocorrem com maior frequência: pelargonidina, cianidina, peonidina, delfinidina, malvidina e petunidina conforme pode ser observado na Tabela 3 (MALACRIDA e MOTA, 2006).

Tabela 2 - Estruturas de antocianinas de ocorrência natural.

Sal de Flavílium (Antocianidinas)	Substituição ®							Cor
	3	5	6	7	3	4	5	
Arginina (Ap)	H	OH	H	OH	H	OH	H	Laranja
Luteolinidina (Lt)	H	OH	H	OH	OH	OH	H	Laranja
Triacetidina (Tr)	H	OH	H	OH	OH	OH	OH	Vermelha
Pelargonidina (Pg)	OH	OH	H	OH	H	OH	H	Laranja
Anrantidinina (Ar)	OH	OH	OH	OH	H	OH	H	Laranja
Cianidina averm. (Cy)	OH	OH	H	OH	OH	OH	H	Laranja
5-metilcianidina averm.	OH	OMe	H	OH	OH	OH	H	Laranja
Peonidina (Pn)	OH	OH	H	OH	OMe	OH	H	Vermelha
6-hidroxicianidina	OH	OH	OH	OH	OH	OH	H	Vermelha
Delfinidina azul (Dp)	OH	OH	H	OH	OH	OH	OH	Vermelha
Petunidina (Pt)	OH	OH	H	OH	OH	OH	OH	vermelha-azulada
Malvidina (Mv)	OH	OH	H	OH	OH	OH	OH	vermelha-azulada
Pulchelindina azul (Pi)	OH	OMe	H	OH	OH	OH	OH	Vermelha
Enopinidina (Ep)	OH	OMe	H	OH	OH	OH	OH	vermelha-azulada
Capensinidina (Cp)	OH	OMe	H	OH	OMe	OH	OMe	vermelha-azulada
Hirsutidina azul. (Hs)	OH	OH	H	OH	OMe	OH	OMe	Vermelha

H= Hidrogênio, OH= hidroxila, O= Oxigênio, OMe= grupo metila
Fonte: TIMBERLAKE (1980), MAZZA e BROUILLARD (1987)

Tabela 3 – Antocianinas frequentemente encontradas nos vegetais.

Antocianidina	Fontes
Cianidina-3-glicosídio	Uva, vinho, cereja, jambolão, morango, amora, maçã
Cianidina-3,5-diglicosídio	Uva, vinho, cereja, figo, marmelo
Peonidina-3-glicosídio	Uva, vinho, cereja, jabuticaba
Malvidina-3-glicosídio	Uva, vinho
Malvidina-3,5-diglicosídio	Uva, vinho, feijão, inhame
Cianidina-3-galactosídio	Maçã, cacau
Cianidina-3-*p*-cumarilsoforosídio-5-glicosídio	Repolho roxo
Pelargonidina-3-soforosídio-5-glicosídio	Rabanete
Pelargonidina-3-glicosídio	Morango, tamarindo
Delfinidina-3,5-diglicosídio	Berinjela, feijão, uva, romã
Delfinidina-3-cafeoilglicosídio-5-glicosídio	Berinjela
Petunidina-3-glicosídio	Uva, vinho, feijão, mirtilo, laranja

Fonte: MALACRIDA e MOTA (2006)

A molécula de antocianina é esterificada em uma ou mais posições por açúcares (mono ou dissacarídeos) acilados ou não, conferindo estabilidade e solubilidade à glicona, ou antocianidina. As antocianinas são solúveis em água e a acidez influi na cor, por causar mudanças na estrutura química como pode ser observado na Figura 5.

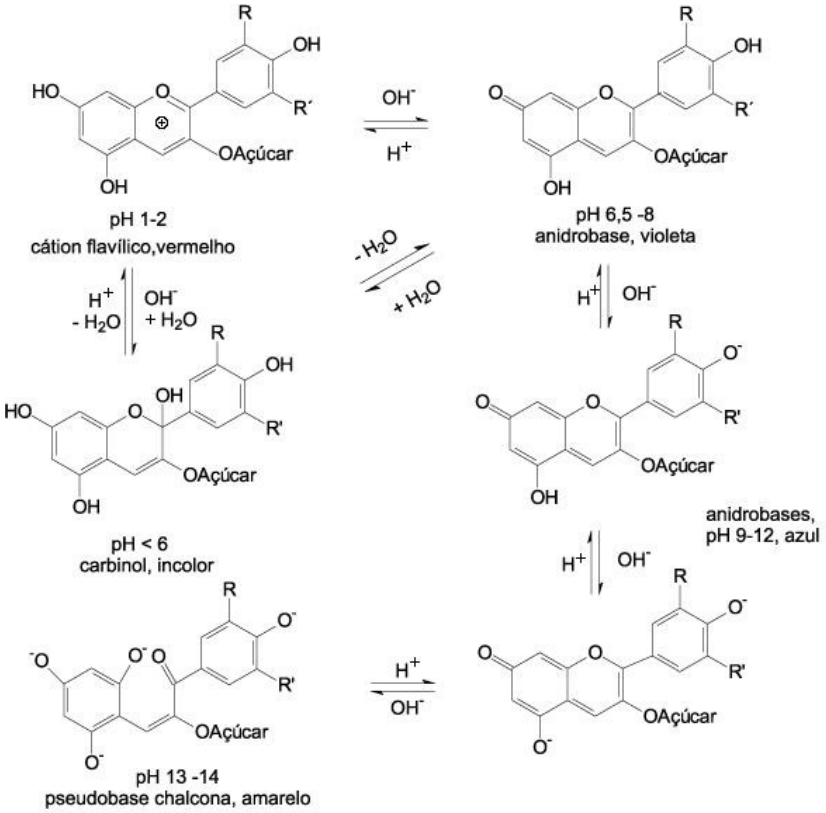

Figura 5 - Possíveis mudanças estruturais das antocianidinas em meio aquoso em função do pH.
Fonte: TERCI e ROSSI (2002).

As diferentes cores exibidas pelos vegetais que contêm antocianinas dependem da influência de diversos fatores, como a presença de outros pigmentos, a presença de quelatos com cátions metálicos e o pH do fluido da célula vegetal (MALACRIDA e MOTA ,2006).

A propriedade das antocianinas apresentarem cores diferentes, dependendo do pH do meio em que elas se encontram, faz com que esses pigmentos possam ser utilizados como indicadores naturais de pH. As mudanças estruturais que ocorrem com a variação do pH e são responsáveis pelo aparecimento das espécies com colorações diferentes, incluindo o amarelo em meio fortemente alcalino, podem ser explicadas pelo esquema das principais transformações ilustradas na Figura 5 (TERCI e ROSSI , 2002).

As antocianinas são corantes naturais bastantes conhecidos, pois determinam a coloração característica de uma grande variedade de vegetais e formam as matizes vermelhos e azuis de muitos sucos de frutas, geléias e

conservas. São glicosídeos cuja cor varia do vermelho ao azul, passando pelas cores intermediárias (roxo, púrpura e violeta), incluindo aqueles usados na alimentação humana (STRINGHETA, 1991).

Falcão *et al*. (2003) citam diversos trabalhos que demonstram que esses corantes apresentam atividades anticarcinogênicas (HAGIWARA *et al*., 2001), antioxidantes (KAPADIA *et al*.,1997; YOUDIM *et al*.,2000) e antivirais que promovem associação dessas propriedades aos alimentos que os contém (KAPADIA *et al*., 1997). A citar como exemplo, o consumo de derivados de uva, principalmente o suco, o vinho e a farinha desidratada de casca de uva é comumente relatado como benéfico à saúde pelo poder antioxidante proporcionado. Renaud e De Loregil (1992) demonstraram haver relação inversa entre volume de vinho diário consumido *per capita* e índice de mortalidade por insuficiência cardíaca. Reis (2007) relacionou a presença das antocianinas em berinjelas ao poder antioxidante desse legume. Apesar disso, seu uso como aditivo natural está ainda bastante restrito em função de algumas limitações como a disponibilidade de matéria prima na quantidade e na qualidade requerida, a dificuldade na sua purificação, o poder corante reduzido quando comparado aos corantes artificiais (STRINGHETA *et al*., 2002; BOBBIO *et al*., 2001).

A aplicação das antocianinas em produtos alimentícios apresenta dificuldades devido à sua baixa estabilidade ao pH, luz, presença de enzimas, temperatura de processamento e menor poder tintorial. Entretanto, pode intensificar uma coloração mais viva, especialmente em tons próximos ao vermelho, em alimentos aquosos devido à sua fácil incorporação (CONSTANT, 2003; MALLACRIDA e MOTTA, 2006). Além das propriedades químicas e sensoriais desejáveis, suas propriedades funcionais contribuem também para a agregação de valor da qualidade final do produto (FALCÃO *et al*., 2007).

Apesar de existirem, aproximadamente, 400 tipos de antocianinas presentes em diversas plantas como uva (*Vitis vinífera L.*), cereja (*Prunus avium*), morango (*Fragaria vesca L.*), jabuticaba (*Plinia trunciflora*), cacau (*Theobroma cacao L.*), repolho roxo (*Brassica oleracea*), rabanete (*Raphanus sativus*), berinjela (*Solanum melongena,L.*), feijão (*Plaseolus vulgaris*), entre outras. Poucas delas apresentam-se como fonte comercial desse corante

(KONG, 2003; MALLACRIDA e MOTTA, 2006). Alguns vegetais, como “elderberry” (*Sambucus nigra*), aronia (*Aronia melanocarpa*) e “black carrot” (*Daucus carota*) tiveram algum êxito como fontes de antocianinas, porém, apenas a uva e o repolho roxo são empregados comercialmente (GARZON, 2008; CONSTANT, 2003).

Silva (2010) estudou a composição do fruto do mangostão cultivado nos estados do Pará e Bahia, e encontrou no pericarpo teor antociânico total variando de 52,9 a 100 mg/100g de pericarpo, expressos em cianidina, para os frutos produzidos no Pará e Bahia, respectivamente.

Segundo Cardoso (1994) o teor de antocianina no jambo é de 0,04789 $mg.g^{-1}$ de polpa, embora a maior concentração de antocianinas encontra-se na casca fina do fruto, o que pode ser considerado pobre nesse constituinte, que segundo Macheix *et al.*(1990) somente níveis iguais ou maiores que 2 $mg.g^{-1}$ são frutas consideradas ricas no mesmo.

Raras informações sobre os corantes de jambo estão disponíveis na literatura.Cardoso(1994) identificaram os flavonóides quercitina e mirecitina 3-bet-xylopiranosil, cujas propriedades são semelhantes às antocianinas (BOBBIO e BOBBIO, 2000).

As antocianinas são pigmentos presentes em muitos vegetais e tem sido usado como corantes em alimentos. Extensa revisão sobre o assunto (métodos de extração, propriedades, estabilidade e identificação) tem sido encontrada nos trabalhos de Stringheta (1991); Oliveira (2001) e Março (2008)

O uso de corantes naturais em produtos processados como sucos e geléias de frutas, pode ter a estabilidade da cor melhorada pelo ajuste de pH e proteção contra a luz (FALCÃO *et al.*, 2007). Atualmente é observado um crescente interesse no uso das antocianinas em vários segmentos industriais, dentre os quais se destacam as indústrias:

- ✓ Farmacêutica: fabricação de fitoterápicos. Relatos científicos apontam o uso de antocianinas para controle de pressão arterial, como agente contra o diabetes e a hipoglicemia (VEIGAS *et al.*, 2007). Outros efeitos terapêuticos relatados incluem ação antiinflamatória, prevenção de colesterol, redução de doenças coronárias (KONG *et. al.*, 2003), propriedades antioxidantes (YOUDIM *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2000),

aumento da acuidade visual e combate à fragilidade capilar (VEIGAS *et al.*,2007).

- ✓ Cosmética: Utilização em formulações, principalmente na forma de extratos naturais. A atividade antioxidante das antocianinas pode influenciar no processo de peroxidação lipídica. Esta característica tende a intensificar o interesse do ponto de vista cosmético, como, por exemplo, para utilização de antocianinas em cremes antienvelhecimento para pele, nos quais os flavonóides podem atuar no extrato córneo influenciando nas atividades enzimáticas na epiderme, bem como nos micro vasos sanguíneos da derme (ARCT *et al.*, 2002).
- ✓ Alimentícia: utilização como corante natural em alimentos processados. O interesse no uso das antocianinas como corante alimentício pode estar relacionado com os possíveis benefícios à saúde conferidos por esses corantes (BUELGA e GONZALO, 2002). As novas perspectivas do uso de antocianinas ilustram a importância dos estudos analíticos (extração, identificação e quantificação) e de estabilidade desses corantes, visando à obtenção de extratos padronizados. O enfoque desse tipo de estudo com espécies vegetais típicas ou nativas do Brasil, representa uma contribuição relevante no que diz respeito à exploração de espécies nacionais que podem dar impulso a novas atividades econômicas (STRINGHETA e BOBBIO, 2000).

Existem vários processos para extrair antocianinas: extração com solventes, extração supercrítica, destilação a vapor, e cada um deles apresenta vantagens e desvantagens (BRAGA *et al.*, 2003; TEIXEIRA *et al.*, 2008; CONSTANT *et al.*, 2002). Extensa revisão sobre métodos de extração, propriedades e estabilidade tem sido encontrada em diversos trabalhos (MALACRIDA e MOTTA, 2006; OLIVEIRA, 2001; MALIEN-AUBERT *et al.*, 2001; ZANATTA, 2004).

No caso de processos envolvendo extração com solventes ou extração sólido-líquido, as etapas prévias são importantes, tais como pré-secagem (RODRIGUEZ-SAONA, 2001) e, mais recentemente, a aplicação de campo elétrico pulsado (PASCUAL-TERESA *et al.*, 2002), tornando a estrutura mais porosa e facilitando a saída dos corantes. O tipo de solvente, a razão de

sólido/solvente, granulometria, temperatura, tempo de extração, agitação, número de extrações, dentre outros fatores, colaboram para a melhoria do processo de extração (SILVA *et al.*, 2009; BORGES *et al.*,1996; GONZALEZ *et al.*, 2003).

Silva *et al* (1999) estudaram antocianinas de acerola tratadas e não tratadas termicamente, extraídas com metanol acidificado com HCl à 1 % por 12 horas, a 8^0C, ao abrigo de luz. Após etapas de purificação, no concentrado final foram encontradas pelargonidina, malvidina e cianidina, sendo esta última em maior concentração. Embora o metanol tenha um maior poder de extração, o seu uso em alimentos fica limitado devido a sua toxicidade.

A extração prévia de antocianinas de oxicoco (cranberry) foi desenvolvida por Francis (1957) e teve sua versão modificada por Servádio *et al.* (1963). O método modificado utilizou uma solução extratora composta de etanol e HCl 0,1M (85:15), sendo estabelecido um período para medição da absorvância. No extrato bruto tem que considerar a ocorrência natural de outros compostos fenólicos, selecionando o comprimento de onda de acordo com a absorvância. Isto porque a antocianina tem absorção máxima em 510-550 nm (MARÇO *et al.* ,2008).

Oliveira *et al* (2001) fezeram estudo sobre o extrato bruto do bagaço de uva Seibel concentrado, obtido por osmose reversa (OR), avaliou a eficiência de quatro solventes livres de metanol para extração de antocianinas. Também foi feito extração em escala maior resultando em uma solução que foi concentrada por filtração por osmose reversa (OR) e a vácuo. O extrato obtido teve o perfil antociânico determinado por Cromatografia Líquida de Alta eficiência (CLAE) antes e depois do processo de OR. O melhor agente extrator foi o etanol a 50% acidificado com ácido cítrico.

2.3.2 Análise das antocianinas

Estudos pioneiros de Bate-Smith (1948) utilizavam a técnica de cromatografia em papel (CP) para a análise das antocianinas. Harbone (1973) aplicou a CP para separação de antocianinas e encontrou valores de fatores de retenção (R_f), em diferentes solventes, para grande número de antocianinas,

conforme tabela 4. Desde então foram reportados na literatura vários trabalhos que utilizaram a CP para a separação e identificação de antocianinas em diferentes extratos vegetais (ESCRIBANO-BAILÓN *et al.*, 2004; GERVASIO *et al.*, 2004; MATEUS *et al.*, 2002). Na identificação de constituinte de plantas, que tenha sido isolado e purificado, é necessário primeiramente determinar a classe do composto e, então, encontrar qual substância em particular que está presente dentro dessa classe. Para as antocianinas, a classe de compostos pode ser facilmente distinguida por testes de coloração (TERCI, 2004; MALACRIDA e MOTTA, 2006).

Tabela 4 – Valores de Rf das principais antocianidinas obtidos por cromatografia em papel.

Pigmento	Rf[a]
Pelargonidina (Pl)	80
Cianidina (Cy)	68
Peonidina (Pe)	71
Delfinidina (Df)	42
Petunidina (Pt)	52
Malvidina (Mv)	58

[a]R_f = (d/10) x 100, em que d = distância percorrida pela mancha (cm), usando o eluente BAW (butanol/ácido acético/água 4:1:5 v/v) em papel cromatográfico.

A cromatografia em camada delgada (CCD) é uma atraente alternativa à CP. Diferentes fases estacionárias podem ser utilizadas abrindo a possibilidade de novos mecanismos de separação. Os primeiros trabalhos nessa área foram desenvolvidos por Birkoffer *et al.*(1962), Hess e Meyer (1962), Tanner *et al.* (1963) e Nybon (1963).

Uma revisão na literatura indica que atualmente a técnica mais usada para a separação de antocianinas é a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Março *et al.* (2008) e Costa *et al.* (2000) fizeram extensa compilação de diversos métodos analíticos que citam o uso dessa técnica.

Alguns autores utilizaram a eletroforese para a separação de antocianinas de groselha, morango e “cranberry” (ESCRIBANO-BAILON *et al.*, 2004; COSTA *et al.*, 2006; RIJKE *et al.*, 2006). Essa técnica apresenta como características favoráveis a alta sensibilidade e resolução, pequeno quantidade de amostra e geração mínima de solvente residual (COSTA, 2000; HORTON, 2000). Porém, apresenta menor sensibilidade e eficiência na separação de antocianinas em amostras complexas quando comparada com a CLAE-MS (MOLNÁR-PERL, 2005).

2.3.3 Purificação das antocianinas

A separação e purificação de antocianinas é uma etapa que apresenta suas dificuldades particulares, pois a planta possui uma grande quantidade de compostos que devem ser isolados para que se obtenha um material satisfatoriamente purificado. A purificação de antocianinas pode ser realizada por vários métodos de separação. Kraemer-Schafthalter *et al*. (1998) testaram vários métodos de extração em fase sólida (EFS), com diferentes materiais, visando o estabelecimento das vantagens e limitações de cada um desses métodos. Os melhores resultados foram obtidos com as fases sólidas RP Sílica gel 60, C18 seguida de Amberlite XAD-7, Serdolit PAD IV e Fractogel TSK CM 650.

O procedimento fundamental para a purificação das antocianinas por EFS envolve a aplicação do extrato antociânico bruto no cartucho contendo um material adsorvente, seguido da eluição dos componentes individuais com solventes apropriados. As antocianinas são adsorvidas fortemente na fase estacionária em suas hidroxilas não substituídas (COSTA *et al*., 2000). Dessa forma, primeiramente são eluídos as substâncias mais polares que as antocianinas, tais como os açúcares e ácidos orgânicos; posteriormente, são eluídos os corantes antociânicos (ORDAZ-GALINDO *et al*., 1999).

Fuleki (1971) utilizou o método de cromatografia descendente em papel Whatman 3mm, eluído em butanol-ácido fórmico- água (BFW; 100: 25 : 60) e ácido acético (HAC) a 15%, para o corante de ALLIUM cepa e obteve oito frações de antocianinas.

Fuleki e Francis (1968) utilizaram três métodos diferentes para purificar antocianinas do suco de cranberry; precipitação com acetato de chumbo, cromatografia em coluna de poliamida e cromatografia em coluna de troca iônica (amberlite CG-50), sendo esse último o mais eficiente. Attoe e Von Elbe (1981) utilizaram amberlite CG-50 como resina de troca iônica para purificação de antocianinas de morango.

Para purificação de antocianinas de uva Chen e Luh (1967) e Sakellariades e Luh (1974) utilizaram cromatografia de troca iônica com dowex 50w-x4 como resina trocadora de cátions. Essa mesma resina foi utilizada por

Carreno-Diaz e Grau (1967) para purificação de antocianinas de *Diocorea Tryphida*.

Atualmente, o método mais utilizado é a extração em fase sólida (EFS). Isto se deve á relativa simplicidade para a eliminação de impurezas tais como substâncias polares e não fenólicas (PAZMINÕ-DURAN *et al*., 2001; GIUST e WROLSTAD, 2005).

2.3.4 Identificação das antocianinas

Uma vez separadas e purificadas, as antocianinas podem ser identificadas por várias técnicas, sendo que as mais utilizadas são a espectroscopia ultravioleta e visível, espectrometria de ressonância magnética nuclear (NMR–Nuclear Magnetic Ressonance), espectroscopia de massas (MS–Mass Spectrometer) e CLAE. TAKEOKA e DAO, 2002; SKREDE e WROLSTAD, 2002).

Nesse caso, segundo Harbone (1984), uma comparação cuidadosa com dados da literatura é aceitável. Segundo esse autor, a comparação indireta, embora seja um método sujeito a erros é justificada pela falta de padrões e pelo longo e tedioso procedimento para a identificação.

Para minimizar a dificuldades da falta de padrões e dos trabalhosos procedimentos para a identificação de antocianinas, Goiffon *et al*. (1999) propuseram que a identificação das antocianinas poderia ser expressa por um termo que relaciona o tempo de retenção (t'_r) de várias antocianinas, com o tempo de retenção ($t'_{r(cy\text{-}3\text{-}glu)}$) da cianidina-3-O-glicosídeo, que está presente em praticamente todas as frutas vermelhas (GOIFFON *et al*.,1999; TERCI, 2004). Assim, a identificação das antocianinas em frutas foi consideravelmente facilitada. Em seu trabalho Goiffon *et al*. (1999) determinaram o valor para 40 antocianinas e antocianidinas utilizando dois tipos de eluentes: água:acetonitrila:ácido fórmico (81:9:10 v/v/v). Outros trabalhos descritos na literatura também utilizaram como fase móvel principalmente água:acetonitrila:ácido fórmico na mesma proporção (GOIFFON *et al*.,1999; TERCI, 2004).

O uso de técnicas hifenadas, combinando a separação e a identificação das antocianinas, é comum. Isso se deve à seletividade, melhora do limite de determinação e redução no tempo de análise (POPPI *et al.*; 2008).

A CLAE pode ser usada com um detector ultravioleta (UV) ou de espectrometria de massas (MS), sendo que UV é usado para análise de rotina e desenvolvimento de métodos e com MS podem-se confirmar as estruturas das antocianinas e identificar por ressonância magnética nuclear RMN, (COSTA *et al.*, 2000).

2.3.5 Quantificação das antocianinas

O teor de antocianinas presentes em frutas também está relacionado a fatores climáticos, em particular à luz e à temperatura (MACHEIX *et al.*, 1990). Desse modo, é difícil fazer uma comparação de diferentes cultivo de uma mesma fruta e mais difícil ainda é fazer a comparação entre culturas e frutas diferentes.

Quantidades de antocianinas em diferentes espécies podem ser estimadas através de vários métodos, entre os quais se destacam: polarografia, colorimetria, espectrometria, branqueamento com dióxido de enxofre e derivados, e CLAE (MARÇO *et al.*,2008). Na Tabela 5 são apresentados alguns exemplos da quantidade de antocianinas totais encontradas em frutas.

Tabela 5 - Antocianinas totais presentes em algumas frutas.

Fruta	$mg.g^{-1}$ polpa fresca
Uva	0,40-4,03
Framboesa	0,23-0,59
Groselha	0,12-0,18
Morango	0,45-0,70

Fonte: MACHEIX *et al.* (1990)

A quantidade total de antocianinas em extratos brutos contendo outros materiais fenólicos tem sido determinada principalmente por espectrofotometria, pela medida da absorvância da solução num dado comprimento de onda. Isso é possível porque as antocianinas têm uma banda de absorção típica na região do visível, entre 490 e 550 nm. Essa banda esta distante das bandas de absorção de outros compostos fenólicos, que

apresentam uma absorção máxima na região do ultravioleta (FULEKI e FRANCIS, 1968a).

Em muitos casos, os métodos simples podem sofrer interferências de produtos de degradação das antocianinas ou das reações da perda de coloração (FULEKI e FRANCIS, 1968b). Nesses casos, os métodos do pH diferencial e o subtrativo são os mais indicados para quantificar as antocianinas e seus produtos de degradação (TEIXEIRA *et al.*, 2008).

O método do pH diferencial envolve medidas da absorvância referente ao cátion flavílico (forma predominante em pH 1) e ao carbinol (forma predominante em pH 4,5). Esse método foi introduzido por Sondheimer e Kertsz (1948). Segundo Giusti e Wrolstad (2001), o método do pH diferencial além de permitir uma rápida determinação das antocianinas totais tem uma boa exatidão.

Petri *et al.* (1997) também propuseram um método espectrofotométrico para a determinação quantitativa das antocianinas presentes em extratos de bilberry, fundamentado no uso de cloreto de uma antocianina padrão, cloreto de malvidina, para a construção da curva padrão. A curva padrão é obtida em meio ácido, onde as antocianinas apresentam-se como cátion flavílico, absorvendo na região do visível entre 465 e 550nm (GROSS, 1987).

Outro método espectrofotométrico descrito na literatura, entretanto pouco usual, é o método subtrativo que é fundamentado no uso de agentes oxidantes tais como metabissulfito de sódio (WROLSTAD *et al.*, 1982; SOMERS e EVANS, 1974) ou peróxido de hidrogênio (SWAIN e HILLS, 1959), que provocam descoloração das antocianinas. A medida da absorvância da solução de antocianinas é realizada, seguida da medida da absorvância de outra solução contendo o agente descolorante. Por diferença, a absorvância da antocianina pode ser determinada e convertida em concentração por meio de uma curva padrão previamente preparada com pigmentos purificados (JACKMAN *et al.*, 1987).

Recentemente, métodos mais robustos têm sido desenvolvidos utilizando-se CLAE. Contudo, a limitação dessa técnica está relacionada com a dificuldade da obtenção e o elevado custo de padrões comerciais (CHANDRA *et al.*, 2001).

2.3.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A CLAE tem sido o método mais utilizado para separação de antocianinas em alimentos. Recentemente Merken e Beecher (2000) publicaram uma revisão sobre preparação de amostra e separação por CLAE de flavonóides, incluindo os antociânicos em alimentos.

Excelentes separações são possíveis por CLAE, com alta sensibilidade e baixo tempo de análise, especialmente quando comparadas com a cromatografia em papel (CP). A CLAE de fase reversa é o tipo mais utilizado para a separação de antocianinas. Entretanto, não há um procedimento padrão, pois cada laboratório tende a desenvolver um método analítico em função do conjunto de antocianinas presentes em extratos. Porém, atualmente, a CLAE é a técnica mais utilizada para identificação e quantificação de compostos fenólicos, bem como para avaliação das interações entre os fenólicos com outros componentes da matriz (NAZCK e SHAHIDI, 2004). Essas técnicas têm sido modificadas quer seja na etapa de preparo da amostra ou extração dos compostos, quer seja na fase móvel e/ou estacionária, para uma melhor separação dos compostos. A identificação propriamente dita é dificultada devido à grande variabilidade de compostos fenólicos possíveis na natureza, podendo ser realizada com segurança por espectrometria de massas acoplada à cromatografia líquida (CLAE-MS) (NACZK e SHAHIDI, 2004). Apesar dessa diversidade, algumas variáveis fundamentais são comuns nos diferentes métodos (COSTA *et al.*, 2000), a saber:

a) A detecção usualmente é feita utilizando-se detector em comprimento de onda entre 520 nm e 546nm;

b) Colunas C_{18} são as mais utilizadas;

c) Os eluentes mais utilizados são acetonitrila e metanol;

d) O pH do sistema de eluição normalmente é abaixo de 2, sendo obtido pela adição de ácido fórmico, ácido acético ou ácido trifluoracético.

Como os alimentos são considerados uma matriz complexa, a cromatografia tornou-se uma etapa indispensável na análise dos mesmos,

tanto para remover substâncias interferentes, como para separar os compostos de uma mesma família, possibilitando a sua posterior identificação e quantificação individual. A análise de antocianinas é considerada difícil, principalmente devido ao grande número de corantes detectados na natureza, à larga faixa de concentração desses e à sua instabilidade durante análise ou estocagem de alimentos. Além disso, outra dificuldade para a quantificação de antocianinas por CLAE é a existência de poucos padrões comerciais e a pureza variável dos disponíveis. Os padrões dos corantes que não são comercializados, normalmente são obtidos de fontes naturais ricas.

Diante dessas dificuldades, em vários estudos, a quantificação absoluta de cada corante não foi feita e os resultados foram expressos em porcentagens relativas de área ou da concentração total (ZANATTA, 2004).

É importante ressaltar que por possuir características estruturais muito diferentes, cuidados especiais devem ser tomados durante a análise de antocianinas. A estabilidade das antocianinas em meio ácido torna necessário que a análise das mesmas seja realizada em baixos valores de pH. Assim sendo, deve-se evitar ao máximo a análise de outros corantes no mesmo ambiente, pois o contato com carotenóides, por exemplo, podem induzir a sua degradação. Assim como, a degradação das antocianinas pode ser provocada pelo contato com o álcali utilizado na saponificação de carotenóides (WROLSTAD, 2005).

Na maioria dos estudos realizados com vegetais, tais como mirtilo (WANG *et al.*, 2000), batata vermelha (LEWIS *et al.*, 1998) e cebola roxa (DONNER *et al.*, 1997), as antocianinas foram separadas em colunas de fase reversa de C_{18}. Por outro lado, uma coluna de fase reversa de polímero PLRP-S utilizada por Rodriguez-Saona *et al.*, (2001), proporcionou melhor separação das antocianinas aciladas presentes em batata roxa, quando comparada à coluna C_{18} (GIUSTI *et al.*, 1999).

Para eluição das antocianinas de cereja, Gao e Mazza, (1995) empregaram gradiente de metanol e ácido fórmico 5%, assim como Oliveira *et al.* (2001) em uva Seibel. Outros pesquisadores obtiveram melhores separações de antocianinas utilizando gradientes de acetonitrila associada a diferentes ácidos. O ácido fosfórico 4% foi utilizado por Hong e Wrolstad (1990)

na análise de sucos de framboesa, mirtilo, morango e repolho roxo; e por Ancos *et al*. (2000) na análise de framboesas frescas. Einbond *et al*. (2004), empregaram ácido acético a 10% na separação das antocianinas de acerola, manga, jabuticaba, pitanga, entre outras frutas.

Observou-se também a utilização de ácido fórmico juntamente com a acetonitrila na eluição de antocianinas de uva de mesa sem semente (GAO e CAHOON, 1995).

Bobbio *et al*. (2000) extraíram as antocianinas do extrato aquoso, congelado e liofilizado dos frutos do açaizeiro.Após purificação e separação das duas principais frações, as mesmas foram identificadas usando métodos químicos, espectroscópicos e cromatografia líquida de alta eficiência(CLAE). As antocianinas foram identificadas como cianidina-3- arabinosídeo e cianidina-3-arabinosil-arabinosídeo. O teor de antocianinas totais no fruto do açaizeiro foi de 263mg/100g.

Zanatta (2004) determinou o teor de antocianinas por CLAE no fruto de camu-camu oriundo de duas regiões do estado de São Paulo, e encontrou uma variação de 30,1 a 56,4 mg/100 g. Foi identificada a antocianina cianidina-3-glucosídeo que representou cerca de 88% do total das antocianinas de ambas as regiões.

Santiago (2010) estudou a influência do tratamento da microfiltração nas antocianinas majoritárias (cianidina-3-Oglicosídeo e cianidina-3-O-rutenosídeo) do suco de amora preta por CLAE. O pré-tratamento enzimático do suco de amora reduziu drasticamente a viscosidade e tornou possível o escoamento do mesmo através da membrana de microfiltração. Foram observadas perdas de aproximadamente de 45% para a cianidina-3-O-glicosídeo e 39% para a cianidina-3-O-rutenosídeo durante o processo de microfiltração utilizando enzimas pectinolíticas (Rapidase® TF da DSM).

2.4 APLICAÇÃO DA SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE CORANTES

O objetivo principal da secagem dos alimentos é a retirada da água responsável por propiciar um meio reacional para reações químicas, fenômenos físicos e crescimento microbiano (SOUZA *et al*., 2006)

2.4.1 Secagem por *spray dryer*

2.4.1.1 Princípio de secagem por atomização

A secagem é uma operação unitária de retirada de água de um produto por evaporação ou sublimação, mediante aplicação de calor sob condições controladas. A secagem tem como finalidade conservar alimentos através da diminuição da atividade de água do mesmo. Nos últimos 50 anos, tanto a ciência quanto a tecnologia empenharam-se no sentido de aprimorar novos sistemas na área de preservação de alimentos, e esses esforços tornaram viável a desidratação de enorme variedade de produtos para fins comerciais (KAJIYAMA e PARK, 2008).

A secagem por atomização é a transformação de um produto no estado fluido para o estado sólido em forma de pó. Esse processo é realizado através da dispersão de gotículas do material dentro de uma câmara, na qual o material fluido entra em contato com o ar aquecido, na forma de nuvem ou *spray* (KAJIYAMA e PARK, 2008).

A secagem em *spray dryer* envolve o bombeamento de um líquido concentrado por meio de bicos atomizadores ou aspersores que formam pequenas gotas. Essas, por sua vez, são injetadas contra um fluxo de ar quente que força a rápida secagem e produz um fino produto na forma de pó (ROSA *et al*., 2003).

Existem vários componentes específicos em um atomizador, entre eles estão o sistema de atomização, o sistema de aquecimento e circulação de ar e o sistema de separação do pó após a secagem. Entre algumas vantagens apresentadas por este método de secagem está a possibilidade de se operar continuamente e a obtenção de um produto com padrão de qualidade constante. Para conseguir rápida secagem com o sistema de pulverização, pequenas gotas de líquido devem ser formadas. Isso produz nuvem de

partículas com grande área superficial na qual vai ocorrer a secagem, o que pode ser conseguido de duas maneiras.

A primeira é a utilização de um bocal de alta pressão, no qual o líquido é bombeado a alta pressão (700 a 1000 kPa) através pequenos orifícios no interior da câmara . As gotas produzidas têm seu tamanho variando entre 100 e 300 µm, o qual é controlado através da pressão do fluido contra o bocal contendo até 10.000 X o volume . A segunda forma de se produzir às gotículas é a atomização centrífuga. Nesta, o líquido é bombeado para um disco girando, onde é acelerado pela força centrífuga e expelido pelas extremidades do atomizador. O tamanho das gotículas resulta de uma complexa relação entre a rotação do disco, a vazão do líquido e o diâmetro dos furos do atomizador (MOREIRA, 2007).

O ar de secagem é captado da atmosfera aquecido antes de ser injetado na câmara de secagem. A escolha do método de aquecimento e da temperatura do ar de secagem é feita de acordo com a avaliação econômica de transporte de calor e massa para as diferentes fases gás-sólido do produto que está sendo seco, respectivamente (ROSA *et al.*,2003). O aquecimento pode ocorrer por resistência elétrica, por queima de gás combustível ou por trocador de calor. Produtos como ovo e leit e não devem ultrapassar à 100 ºC, o que provocaria a desnaturação de proteínas. Por outro lado, produtos como café pode suportar temperaturas maiores, como 250ºC sem que ocorra sua degradação. O tempo de residência do produto no interior da câmara de secagem, que pode variar de alguns metros a 30 metros de altura, é tipicamente entre 5 e 100 segundos. Neste tempo, as gotículas vão de uma umidade inicial de 60 % para até 5 % (MOREIRA, 2007).

Geralmente o alimento é injetado no topo da câmara e escoa para o fundo por gravidade. Em geral para alimentos o ar de secagem é injetado no mesmo sentido do produto, de modo que o ar e o produto entram no topo da câmara e vão para o fundo, onde o ar é separado do pó seco e o produto é removido do secador. Nessa operação concorrente, o produto com umidade inicial alta entra em contato com o ar na temperatura mais alta de tal forma que enquanto a água é removida do produto este permanece na sua temperatura de bulbo úmido, a qual geralmente não ultrapassa 50ºC. Quando o produto

chega ao seu estado seco, o ar já se resfriou, o que diminui o risco de degradação pela temperatura (OLIVEIRA e PETROVICK, 2010).

Uma vez que o pó seco atinge o fundo do secador, ele é separado do ar e o produto é removido para um processo adicional de aglomeração ou para o empacotamento. A separação primária é feita através da força gravitacional e a separação entre o pó fino e o ar é realizada através de um ciclone. A Figura 6 apresenta a formação de partículas por aspersão.

Um dos problemas presentes na secagem por *spray* é a formação de crostas no equipamento. Durante a aspersão, o produto é pulverizado para as paredes do equipamento. Se estas gotículas não estiverem suficientemente secas quando entrarem em contato com as paredes da câmara, elas aderem à mesma e formam um aglomerado de partículas. A Figura 7 apresenta alguns fatores que influenciam na eficiência e produtividade da secagem.

Figura 6 – Formação de partícula por secagem por aspersão
Fonte: OLIVEIRA e PETROVICK (2010)

2.4.1.2 Aplicações em geral

A secagem por atomização é aplicada a qualquer produto possível de ser bombeado como emulsões, soluções e suspensões nas indústrias; entre estas as de alimentos, como por exemplo, cereais e extratos de plantas, lácteos em geral, cafés, leveduras, hidrolisados de proteínas, derivados

marinhos, subprodutos de frigoríficos, ovos, sopas em pó, frutas e extratos de frutas. Na área farmacêutica tem aplicação na produção de antibióticos e derivados, vacinas, vitaminas e fármacos em geral (BARROS e STRINGHETA, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 1992).

De acordo Rodríguez-Hernández *et al.* (2005) as características finais de um produto em pó obtido em um processo de secagem por atomização dependem de algumas variáveis de processo, tais como as características do líquido atomizado (teor de sólidos, tamanho das partículas, viscosidade), tipo e mecanismo de funcionamento do atomizador, e as características do ar de secagem. Dessa forma, é importante que essas variáveis sejam estudadas, a fim de se obter produtos com melhores características sensoriais e nutricionais.

Souza *et al.* (2009) estudaram a influência das variáveis: temperatura de entrada do ar, vazão de alimentação e velocidade do atomizador sobre as propriedades físicas da polpa de tomate em pó. As melhores condições de secagem para produção de tomate em pó com menor conteúdo de umidade e maior densidade aparente foram: temperatura do ar de entrada: 200 °C; vazão da alimentação: 276 g/min; e velocidade do atomizador: 30000 rpm.

Geralmente, o conteúdo das soluções líquidas a serem secas possui baixas porcentagens de sólidos, conduzindo o processo a custos altos por unidade de peso e baixa recuperação do produto. Para levar a uma zona de secagem econômica, cerca de 25 % de sólidos, são adicionados na solução antes do processo de secagem. Esses sólidos protegem a atividade, aroma do produto durante a secagem, aumenta a retenção do produto seco e também dita a natureza do produto em termos de suas propriedades físico-químicas após a secagem, como o tamanho das partículas, sua distribuição, densidade, compressibilidade, solubilidade, coesão, conteúdo de umidade e higroscopicidade, além disso, os aditivos aumentam temperatura de transição vítrea (Tg) do produto. (TONON *et al.*,2008; TONON *et al.*,2010; ERSUS e YURDAGEL, 2007).

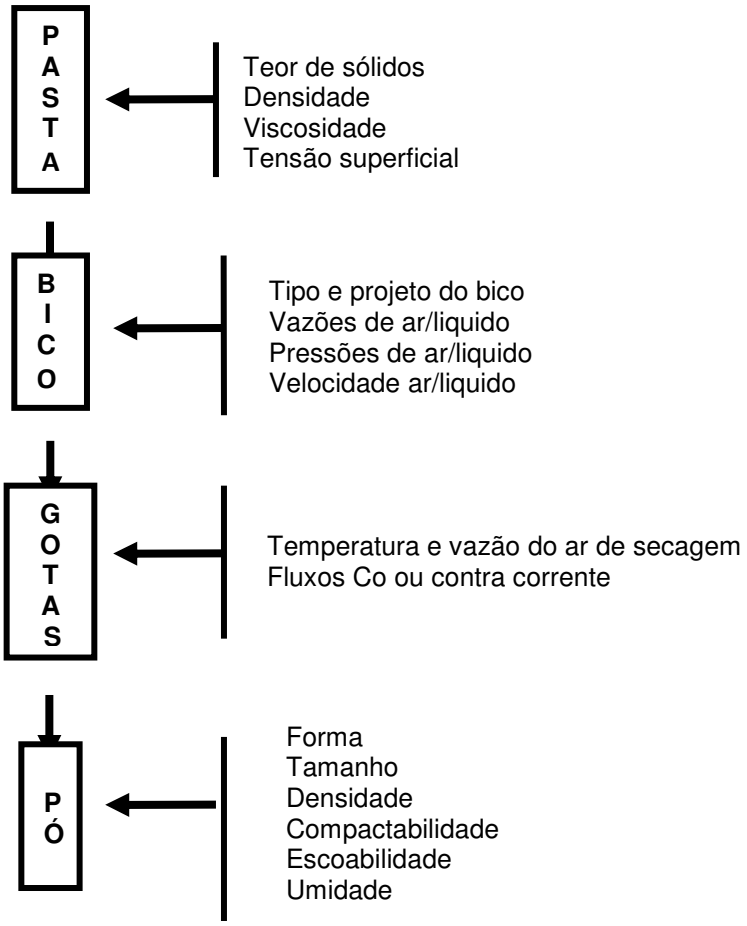

Figura 7 – Diagrama esquemático dos fatores que afetam a secagem por spray
Fonte: TSUKADA *et al.* (2003).

2.4.1.3 Microencapsulação

Outra aplicação da secagem por atomização é a microencapsulação. A finalidade básica da microencapsulação é proteger os ingredientes encapsulados contra oxidação química ou de fatores do meio ambiente, como no caso de algumas vitaminas, polipepitídeos, pigmentos e compostos bioativos como a luteína, o licopeno e a antocianina. Também tem como objetivo, o retardar da evaporação de núcleos voláteis como alguns óleos essenciais. Em algumas técnicas, a cápsula pode ser também projetada para liberar lentamente o produto com o passar do tempo ou até que determinada condição físico-química seja alcançada (ROSEMBERG *et al.* 1990; ASCHERI *et al.*, 2003; DEASI e PARK, 2005; ROSA *et al.*, 2005; BARROS, 2006;

JIMENEZ *et al.*, 2006; LOKSUWAN, 2007; GHARSALLAOUI *et al.*, 2007; FÁVARO-TRINDADE *et al.*, 2008; TONON *et al.*, 2010.)

O material encapsulado é denominado de recheio ou núcleo, e o material que forma a cápsula, encapsulante, cobertura ou parede (GIBBS, 1999). As cápsulas podem ser classificadas por tamanho em 3 categorias: macro (>5000 µm), micro- (0,2-5000 µm) e nanocápsulas (<0,2 µm). Em termos de forma, as cápsulas podem ser divididas em dois grupos: aquelas nas quais o núcleo é nitidamente concentrado na região central, circundado por um filme definido e contínuo do material de parede, e aquelas nas quais o núcleo é uniformemente disperso em uma matriz (MATIOLI e RODRIGUEZ-AMAYA, 2003). A Figura 8 apresenta alguns dos principais modelos de microcápsulas.

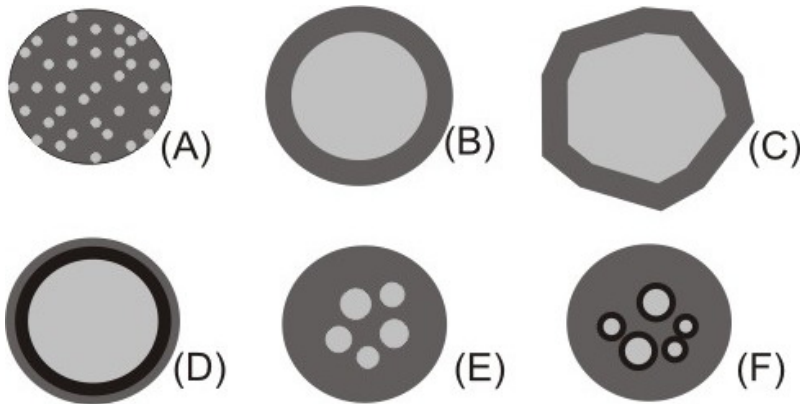

Figura 8 - Alguns modelos de microcápsulas. (A): matriz (microsfera); (B): microcápsula simples; (C): simples, irregular; (D): duas paredes; (E): vários núcleos; (F): agrupamento de microcápsulas
Fonte: AZEREDO (2005).

As cápsulas produzidas por atomização são geralmente do tipo matricial, com o núcleo distribuído na forma de micropartículas na matriz seca do material encapsulante. Os mecanismos de liberação do núcleo geralmente associados à atomização são pela ação de solventes e por difusão (RÉ, 1998).

Para microencapsular um dado material, inúmeros métodos podem ser empregados, a depender de parâmetros como natureza e solubilidade desse material, assim como aplicação e mecanismo de liberação desejado para a sua ação (LAZKO *et al.*, 2004).

A encapsulação conduzida em um spray dryer (Figura 9) envolve três etapas básicas, a saber:

- ✓ A primeira, relativa à preparação da dispersão ou emulsão a ser processada;
- ✓ A segunda, a homogeneização da dispersão; e,
- ✓ A terceira é a atomização da massa dentro da câmara de secagem (MANTELL et al., 2002).

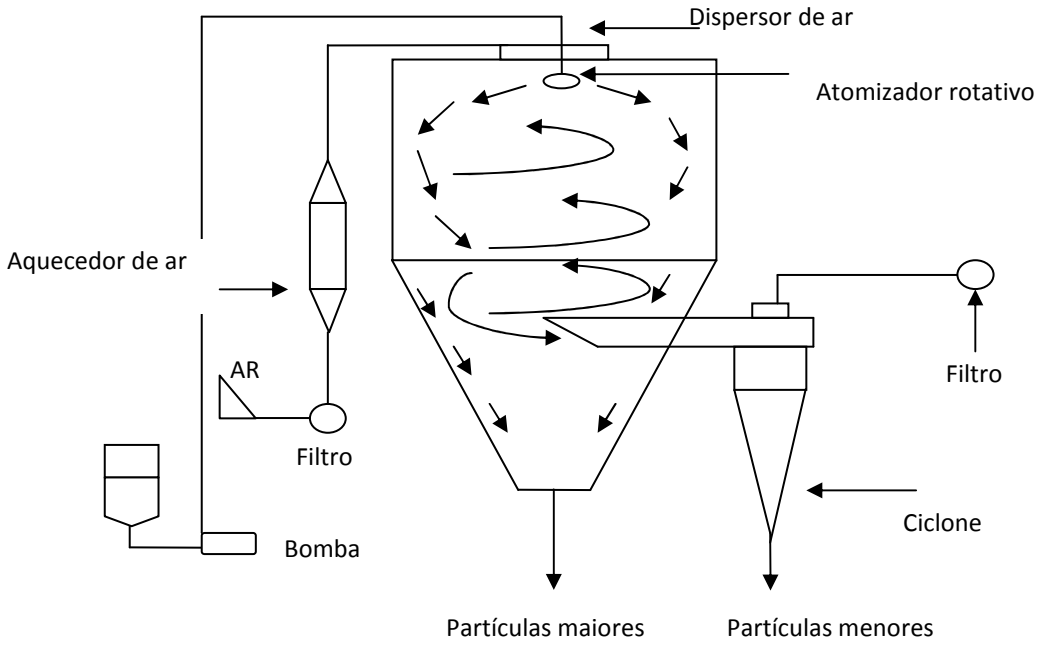

Figura 9 – Esquema básico de funcionamento do spray dryer
Fonte: MARTERS (1979)

Quanto maior o teor de sólidos da emulsão a ser atomizada, menor o tempo necessário para formação das cápsulas, o que favorece a retenção dos compostos termo sensíveis. Outros fatores que afetam a retenção dos compostos do núcleo são: características estruturais do material encapsulante, velocidade e temperatura do ar de secagem (MOREIRA, 2007; VALDUGA *et al.*,2008).

A principal vantagem da encapsulação por atomização é a possibilidade de trabalhar com materiais termolábeis, embora alguns compostos de aromas possam ser perdidos. Outra vantagem é o pequeno tamanho das partículas (geralmente menores que 10µm), o que torna o produto altamente solúvel; por outro lado, torna-o mais suscetível à oxidação.

Cita-se ainda como vantagem o baixo custo de manutenção, embora o equipamento seja caro (DEYMONAZ *et al.*, 2002). Existe a disponibilidade de equipamentos e seu custo de produção é baixo, quando comparado com a maioria dos outros métodos para um mesmo fim (CONSTANT, 1999; BARROS e STRINGUETA, 2006).

Ao contrário de outros métodos de microencapsulação, a técnica de secagem por atomização é rápida e de única etapa, é conveniente, possui flexibilidade de uso em alta escala, envolve condições brandas e é pouco influenciada pelos parâmetros de solubilidade da fase interna e do polímero (SILVA, 2005).

No processo de microencapsulação o primeiro passo é selecionar o agente encapsulante adequado. O encapsulante ideal deve ter propriedades emulsificantes, capaz de formar filmes, ser biodegradável, resistente ao trato gastrintestinal, ter baixa viscosidade a altos níveis de sólidos, exibir baixa higroscopicidade e ser de baixo custo. Uma vez escolhido o agente encapsulante, este deve ser hidratado. Goma-arábica, amidos modificados, amidos hidrolisados e maltodextrinas são os agentes encapsulantes mais frequentemente usados no spray drying. Dificilmente um agente encapsulante apresenta isoladamente todas as propriedades desejadas; assim, na pratica, é comum empregar misturas de dois ou mais componentes (CONSTANT, 1999; BARROS e STRINGUETA, 2006).

2.4.1.4 Fatores que afetam a tecnologia da microencapsulação

2.4.1.4.1 Natureza do material encapsulante

Um dos principais fatores que influenciam a estabilidade de compostos encapsulados é a natureza do material encapsulante. A escolha do agente encapsulante depende de uma série de fatores, como: técnica utilizada para a microencapsulação, tipo de aplicação do produto, propriedades físicas e químicas do núcleo (porosidade, solubilidade, etc.) e da parede (viscosidade, propriedades mecânicas, transição vítrea, capacidade de formação de filmes,

etc.), compatibilidade do núcleo com a parede, e fatores econômicos (DIB TÁXI *et al*., 2000).

Na secagem por *spray dryer* é comum o uso da maltodextrina com baixa dextrose equivalente, xaropes de glicose, frutose, goma arábica, pectina, lactose, proteínas, agentes antiumectantes, entre outros, pois servem para aumentar a temperatura de transição vítrea e possibilitar a utilização de temperaturas mais altas para obtenção de produtos com menor umidade e mais estáveis. A maltodextrina é atualmente a mais utilizada para a obtenção de frutas em pó, por satisfazer tais exigências, além de ter um preço acessível (DIBI TÁXI *et al*., 2000).

A maltodextrina foi definida pela "Food and Drug Administration" (FDA) como um polímero de sacarídeo nutritivo não doce o qual consiste de unidades D-glicose ligadas principalmente à cadeia alfa 1-4 e que tem dextrose equivalente (DE) menor que 20. As maltodextrinas são classificadas pelo seu DE, que se relaciona com o grau de polimerização (GP) da molécula do amido, de acordo com DE = 100/GP. O GP corresponde ao número de unidades monoméricas ou monossacarídeos. Como a maltodextrina consiste de uma mistura de polímeros de vários tamanhos (glicose, maltose, oligossacarídeos e polissacarídeos), o DE é um valor médio. A maltodextrina apresenta-se na forma de um pó branco ou solução concentrada e é solúvel em água, constituindo-se de um aditivo alimentar seguro para consumo humano (LOPEZ, 2004). Segundo Camurça (2008) a maltodextrina é usada porque, além do baixo custo, apresenta baixa higroscopicidade, evitando a aglomeração das partículas; tem efeito antioxidante e mostra retenção de voláteis na faixa de 65 a 80 %. No entanto, possui baixo poder emulsificante.

Valduga (2008) *et al*. estudaram a secagem por microencapsulamento do bagaço de uva "Isabel" (*Vitis labrusca*) utilizando maltodextrina e goma arábica como agentes carreadores. A melhor condição para o encapsulamento e a secagem foi quando utilizaram-se proporções iguais de maltodextrina e goma arábica na qual o encapsulado apresentou 95 mg de antocianinas /100g, também foi verificado a aderência do pó do bagaço de uva encapsulado nas paredes da câmara de secagem e, conseqüentemente, perdas do material encapsulado. Essa aderência, possivelmente, esteja associada ao elevado teor

de volume de extrato (70%v/v), que apresenta em sua composição açúcares (frutose e glicose), ocasionando caramelização dos mesmos. Ainda segundo os autores essas alterações incluem mudanças nas propriedades mecânicas como colapso, aglomeração, resultantes das modificações nas estruturas ou fluxo viscoso. Mudanças na difusão causam cristalização de açúcares amorfos e, possivelmente, modificações na cinética de algumas reações. Os autores também afirmam que a presença de carboidratos de peso molecular mais alto, como a maltodextrina, gomas e outros materiais encapsulantes, contribuem para auxiliar na estabilidade do sistema aumentando sua Temperatura de transição vítrea($T_{g.}$) Porém, nesse estudo, os melhores resultados foram observados quando utilizou-se uma porcentagem de goma arábica associada à maltodextrina.

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

Tonon *et al*. (2009) estudou a influência da variação da concentração de maltodextrina na secagem da polpa de açaí por spray drying a 170 ºC. A concentração utilizada foi de 10%, 20% e 30%, e o aumento da concentração resultou em pós menos higroscópicos, com valores de 17,56%, 15,15% e 14,15%, respectivamente, mostrando que houve diferença significativa entre as concentrações. Isso se deve a característica de baixa higroscopicidade da maltodextrina.

Silva *et al*. (2010) estudaram a secagem por spray drying do extrato da casca de jabuticaba utilizando maltodextrina e goma arábica como agente encapsulante em três proporções diferentes. Os corantes antociânicos mostraram-se mais estáveis a luz quando a maltodextrina foi utilizada na proporção de 30%.

Em função dos estudos reportados, optou-se no presente trabalho a utilização de maltodextrina como agente encapsulante.

2.4.1.4.2 Temperatura de entrada do ar

A temperatura do ar de secagem tem forte influência na qualidade do produto final. A temperatura de entrada deve estar acima do ponto de ebulição do solvente utilizado. A umidade do produto final de secagem é determinada pela temperatura de saída, que por sua vez depende da temperatura de entrada (MOREIRA, 2007).

Tonon *et al*. (2009) estudaram a influência do ar de secagem sobre as propriedades do suco de açaí em pó. A temperatura do ar de secagem variou de 138 a 202℃. O aumento da temperatura resultou em maiores perdas de antocianinas, o que se deve a alta sensibilidade desse corante às temperaturas muito elevadas. Os autores relataram que, embora o processo de secagem em spray dryer exponha o produto por pouco tempo a alta temperatura, acarretando assim uma perda reduzida de compostos termossensíveis, a temperatura de saída do produto é um fator importante a se considerar na retenção desses compostos. Os autores observaram que isso foi provavelmente uma das causas da menor retenção de antocianinas no seu experimento. O uso de temperaturas mais altas implica em uma maior diferença de temperaturas entre o produto atomizado e o ar de secagem, acarretando uma maior transferência de calor e, conseqüentemente, uma maior evaporação de água do produto, resultando em umidades mais baixas.

A utilização de temperaturas mais baixas na secagem por spray dryer apresenta uma tendência à aglomeração devido a sua umidade relativa mais alta, o que diminui a exposição dos pós ao oxigênio, protegendo os corantes contra a degradação (QUEK *et al*., 2007).

Cai e Corke (2000), trabalhando com secagem de betacianina de amaranto, também verificaram uma maior perda deste pigmento com o aumento da temperatura e concluíram que temperaturas superiores a 180^0C não são indicadas para secagem de betacianinas, embora resultem em maiores taxas de secagem e maiores produtividades. Os autores também observaram que as amostras produzidas em temperaturas menores apresentaram maior estabilidade ao armazenamento.

Ersus e Yurdagel (2007) estudaram a microencapsulação por *spray drying* de antocianinas extraídas de cenouras pretas (*Daucus carota* L.) utilizando diferentes temperaturas de secagem (160, 180 e 200 ^{0}C) e maltodextrina de 10, 20 e 30 DE a 12%. Os ensaios realizados a 160 ^{0}C apresentaram maior retenção de antocianinas do que os demais, que não apresentaram diferença significativa entre si. A maltodextrina 20 DE apresentou maior retenção de antocianinas nas três temperaturas estudadas.

Silva *et al*. (2010) estudaram a secagem por atomização de corantes de cascas de jabuticabas com temperatura do ar de entrada de 170± 10℃ e temperatura do ar de saída de 90 ± 5℃. Verificaram que houve degradação dos corantes quando submetidos ao armazenamento sob incidência de luz a 25 ^{o}C em comparação com ausência de luz.

No processo de secagem, ocorre etapa considerada muito importante chamada transição vítrea, que é a mudança de fase mais importante em alimentos, sendo encontrada em alimentos com baixo teor de água, como os desidratados, e os alimentos congelados. Em muitas condições de secagem, uma quantidade significativa dos constituintes do alimento permanece no estado de não-equilíbrio amorfo, devido ao pouco tempo disponível para que a cristalização ocorra durante o processamento do alimento (BHANDARI e HOWES, 1999). O estado amorfo é caracterizado como um estado metaestável em equilíbrio mostrando alto grau de higroscopicidade, tendo influência no material desidratado, principalmente em sua tendência a tornar-se pegajoso (*sticky*) e formar aglomerados de alta consistência. Essa tendência poderá se tornar mais crítica à medida que o açúcar no estado amorfo se transforma na forma cristalina, através da adsorção de água em pequenas quantidades O *stickiness* é uma propriedade de superfície em que o material se torna coeso e com aderência entre partículas, sendo influenciado pela transição vítrea (SHAHIDI e HAN, 1993).

A transição vítrea ocorre através de uma faixa de temperatura, embora seja, freqüentemente, referida a uma única temperatura. A temperatura, a uma dada umidade, à qual é atribuída essa transição é denominada temperatura de transição vítrea-Tg. O conhecimento do comportamento da temperatura de transição vítrea em função da umidade dos alimentos é essencial para a

determinação das melhores condições de processamento e armazenagem dos alimentos. (LEITE *et al*., 2005; ROOS, 2010).

2.4.1.4.3 Efeito das condições de secagem sobre as propriedades físicas e químicas dos produtos desidratados

Tonon *et al*. (2008) estudaram a influência das condições de secagem sobre as propriedades físico-químicas do pó de açaí produzido por spray dryer, utilizando maltodextrina 10 DE (10 a 30%) em diferentes temperaturas (138 a 202 ºC). Verificaram que a concentração da maltodextrina foi a que mais afetou a higroscopicidade do pó. Menores valores foram obtidos com concentrações mais altas da maltodextrina. Por outro lado, o aumento da temperatura de secagem elevou as perdas dos corantes antociânicos, devido a sensibilidade desses á temperatura.

Ersus e Yurdagel (2007) estudaram a microencapsulação por *spray drying* de antocianinas extraídas de cenouras pretas (*Daucus carota* L.) utilizando três tipos de maltodextrina (10, 20 e 30 DE) e temperaturas de secagem de 160, 180 e 200 ºC. Verificaram que a maltodextrina de 30 DE a 160 ºC mostrou maior retenção de corantes do que a 200 ºC e que a morfologia das microcapsulas era semelhante a esferas lisas, com variação de tamanho de 3-20 µm.

Tonon *et al*. (2008, 2009) estudaram a influência da secagem de suco de açaí por spray dryer, com 20% de maltodextrina 10DE, no teor de umidade, higroscopicidade e retenção de antocianinas nas amostras com temperaturas de 138 ºC, 170 ºC e 202 ºC. Concluíram que houve diferença significativa, em relação à umidade, com o aumento da temperatura de secagem. Na temperatura de 202 ºC o teor foi de 0,66% e na de 138 ºC foi de 2,56%. Com relação à higroscopicidade, houve diferença significativa, sendo que a 170 ºC foi de 15,15% e nas demais 15,54% (138 ºC) e 15,79% (202 ºC). Quanto à retenção de antocianinas, o aumento da temperatura elevou as perdas. Foram encontrados os valores de 84,62% (138 ºC), 81,09% (170 ºC) e 77,21% (202 ºC). Os autores também estudaram a influência da variação da concentração da maltodextrina (10, 20 e 30%) sobre a umidade e não encontraram variação

significativa: 10% - 1,78%; 20% - 1,45% e 30% - 1,68%. Também não houve diferença significativa em relação à retenção de antocianinas, sendo encontrados os valores 83,13% (10%), 82,42% (20%) e 84,06 (30%). Os autores também concluíram que a luminosidade (L*) das amostras foi influenciada tanto pela temperatura de secagem quanto pela concentração de maltodextrina. O aumento da temperatura resultou em pós com menor luminosidade, o que pode estar relacionado à maior retirada de água (menor umidade), que resultou em produtos pouco mais concentrados e, consequentemente, mais escuros. Também verificaram que a intensidade de cor vermelha (a*) aumentou em temperatura mais elevada de secagem (170 ^{0}C). Já o parâmetro b* (teor de amarelo) não apresentou variação significativa de 140 para 170 ^{0}C, mas diminuiu quando a temperatura de secagem foi de 200 ^{0}C, indicando aumento da tonalidade azul.

Cai e Corke (2000) estudando a microencapsulação de betacianinas relataram que o aumento na concentração de maltodextrina resultou como esperado em pós menos higroscópicos. Os resultados indicaram redução superior a 50% na higroscopicidade da betacianina adicionada de maltodextrina em relação a produzida sem adição do agente encapsulante.

Tonon *et al*. (2008, 2009) relataram que a grande maioria das micropartículas de açaí desidratado resultantes da secagem a 138 ^{o}C apresentou superfície altamente rugosa. Já no caso da secagem a 170 ºC o resultado foi semelhante, porém com algumas partículas com superfície lisa. A 202 ^{o}C grande parte das microcapsulas apresentou a superfície lisa, o que pode melhorar as características de escoamento (Figura 10). Também foi observado um aumento no tamanho das micropartículas com o aumento da temperatura, de 13,38 µm (138 ºC) a 20,11 µm (202 ^{0}C).

Alamilla-Beltrán *et al*. (2005) verificaram mudanças morfológicas nas partículas em diferentes pontos da câmara de secagem, relacionando essas alterações à umidade e às temperaturas do processo. Em temperaturas mais baixas foram observadas partículas com menor tamanho, com uma crosta fina, compacta e irregular. Por outro lado Obón *et al*. (2009) estudando a secagem do suco de *Opuntia stricta* (flor vermelha de um tipo de cactus) em diferentes temperaturas, concluíram que o tamanho das partículas diminuiu com o

aumento da temperatura. A média de tamanho de partículas obtida foi de 10-12 µm a 100 ºC, de 8-10 µm a 120 ºC e de 2-4 µm 160 ºC, o que contraria outros autores.

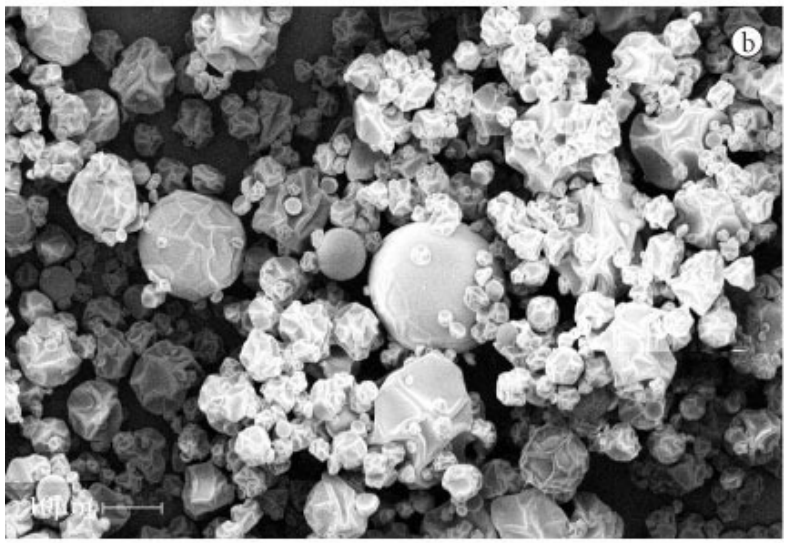

Figura 10 – Pó do extrato de açaí produzido com 20% de maltodextrina 10 DE na temperatura de 170°C.
Fonte: Tonon *et al.* (2009)

Souza *et al.* (2009) estudaram as influências da temperatura de entrada do ar, vazão de alimentação e velocidade do atomizador sobre as propriedades físicas da polpa de tomate em pó. Os resultados mostraram que essas variáveis influenciaram significativamente o conteúdo de umidade, densidade aparente e tamanho da partícula. No entanto, a porosidade e a densidade verdadeira não foram afetadas.

Barbosa *et al.* (2005) estudaram a estabilidade do corante bixina encapsulado com diferentes polissacarídeos. Verificaram que a encapsulação com goma arábica formou microcapsulas com rugosidade na superfície, o contrário foi observado com a maltodextrina, que apresentou superfície lisa.

Barbosa (2010) trabalhando com secagem de suco de frutas encontrou valores de solubilidade de 97,29 a 99,37% utilizando maltodextrina como carreador e temperaturas de 155 e 165 ºC. A atividade de água (A_w) variou de 0,26 a 0,34, o que foi considerado bastante estável microbiologicamente. A % de umidade apresentou valores de 2,30 a 4,36%. Valduga *et al.* (2008) microencapsularam antocianinas extraídas da casca de uva “Isabel” a 180 ºC

com os carreadores maltodextrina e goma arábica, e encontraram o valor de 0,266 para a Aw.

Loksuwan (2007) estudou as características de β-caroteno microencapsulado com amido de mandioca modificado, amido de mandioca sem modificação e maltodextrina. Encontrou valores de 90,25, 2,27 e 98,43%, respectivamente. Ele atribuiu a maior solubilidade do pó com maltodextrina a alta solubilidade em água desse composto.

Moreira (2007) estudou a secagem do extrato microencapsulado de resíduo agroindustrial de acerola em diferentes temperaturas (170-200 ºC) e com maltodextrina e goma de cajueiro como carreadores. Concluiu que todos os pós apresentaram boa solubilidade, que variou entre 90,97 e 96,92%.

Óbon *et al*. (2009) secaram por spray drying o extrato dos frutos de *Opuntia stricta* (tipo de cactus), fonte potencial de betacianinas, e verificaram que a densidade aparente variou de 0,53 a 0,59g/mL enquanto que a umidade variou de 3,1 a 3,9%.

De acordo com Daiuto e Cereda (2006) um dos problemas encontrados na secagem para obtenção de pós é conseguir produto de densidade aparente adequada, que escoe bem. Eles avaliaram a influência da granulometria de grânulos de amido sobre a densidade aparente de extratos atomizados. Concluíram que a densidade apresentou regressão positiva com a granulometria das partículas (diâmetro maior, menor e área), que por sua vez se correlacionou com umidade. A densidade aparente variou de 456,13 a 694,27 mg/mL.

Souza *et al*. (2009) estudaram a influência das condições de secagem por atomização nas propriedades físicas do tomate. Verificaram que a densidade aparente diminui com o aumento da temperatura de entrada do ar de secagem. Os valores encontrados variaram de 0,51 a 0,74 g/mL.

Capítulo 3

JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Poucos dados estão disponíveis na literatura sobre a composição da casca do jambo vermelho (*Syzygium malaccensis*, (L.) Merryl & Perry) e o seu aproveitamento para extração de corantes antociânicos. Esse corantes possuem coloração que varia do vermelho ao azul, dependendo do pH do meio, e possuem potencial para substituição de corantes sintéticos; largamente utilizados nas indústrias de alimentos, têxteis e de fármacos. Tendo em vista que esses corantes são fotossensíveis, o estudo da secagem por microencapsulação usando maltodextrina como agente carreador, poderá conservar melhor as suas propriedades físicas e químicas.

OBJETIVO GERAL

Extração e identificação de corantes da casca do jambo vermelho (*Syzygium malaccensis*, (L.) Merryl & Perry) e secagem por microencapsulação em spray dryer.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterização da casca de jambo;
- ✓ Definição das condições de extração das antocianinas majoritária ;
- ✓ Caracterização e identificação das antocianinas;
- ✓ Definição das condições operacionais de secagem do extrato da casca do jambo;
- ✓ Microencapsulação do extrato da casca do jambo com maltodextrina.

Capítulo 4

MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA-PRIMA

Foram utilizados jambos vermelhos produzidos no município de Seropédica, estado do Rio de Janeiro no período de abril (2007) a maio (2011). Os frutos foram colhidos manualmente no estádio maduro, levando em consideração a coloração da casca vermelho intenso e as características sensoriais de maturação (gosto e aroma).Foram acondicionados em contentores de plástico para evitar injúrias mecânicas e transportados ao laboratório de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Os frutos foram selecionados, lavados em água corrente, sanitizados com água clorada (200 mg L^{-1} de cloro) por 10 minutos, enxaguados e secos a temperatura ambiente, conforme diagrama esquemático mostrado na Figura 11.

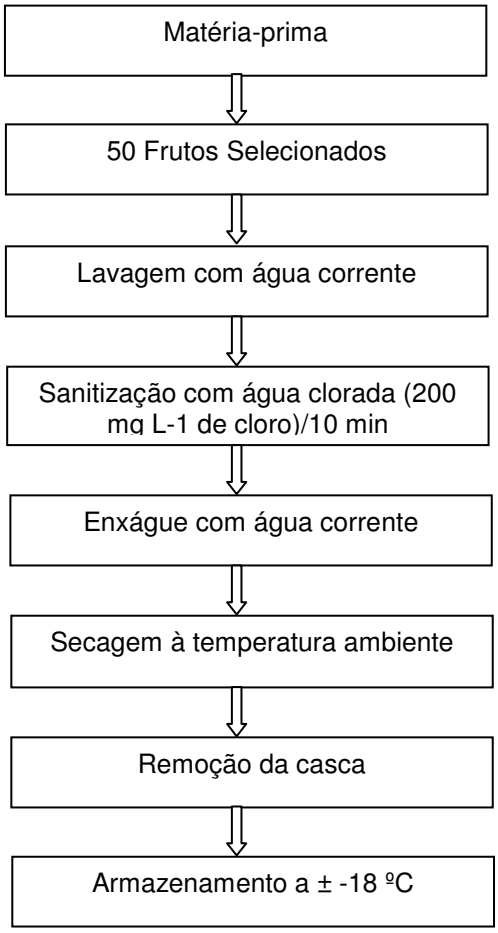

Figura 11– Diagrama esquemático de preparo da matéria-prima

Antes do descascamento, foram selecionados aleatoriamente 50 frutos para as análises físicas de umidade (g de água.100 g_{-1} de polpa) por meio de secagem em estufa a vácuo, modelo Luferco Instrumentos Científicos, com circulação de ar, temperatura à 75 °C, segundo técnica do Instituto Adolfo Lutz (2005); do diâmetro transversal (cm), avaliado na parte mais larga do fruto, e longitudinal (cm) determinados com auxílio de um paquímetro digital Mitutoyo *stainless hardened*; da massa dos frutos (g), massa das sementes (g) e massa das cascas (g) determinadas por meio de pesagem em de balança semianalítica modelo Master-Fisatom. O rendimento em polpa e em casca foi obtido pela relação percentual entre a massa do fruto inteiro e de suas respectivas estruturas. Os frutos foram separados em 10 lotes e descascados manualmente com auxílio de faca inox. Amostras de cerca de 300 g de cascas

de cada lote foram acondicionadas em sacos de polietileno (27 × 29 cm), com 0,08 mm de espessura, atóxico, inodoro, incolor, hermético e armazenadas em freezer a -18°C,figura 11apresnta as etapas de tratamento da matéria prima.

4.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICA E QUÍMICA DA CASCA E POLPA DE JAMBO

Foi utilizada a casca congelada e triturada em liquidificador doméstico marca Arno modelo “Performa Magiclean Chrome”. As seguintes análises foram realizadas em triplicata:

4.2.1 Umidade (%)

Determinada em estufa a vácuo Luferco instrumentos científicos (Brasil) a 75 ºC, segundo técnica do Instituto Adolfo Lutz (2008). Os valores foram expressos em %.

4.2.2 Sólidos Solúveis Totais (SST)

Determinado por meio de refratômetro portátil 0-32%, marca Instrutherm, modelo RT-30ATC (Brasil). Os valores foram expressos em graus Brix (ºBrix) a 20 ºC.

4.2.3 Potencial hidrogeniônico (pH)

Determinado em pHmetro Quimis, modelo Q400MT (Brasil), após calibração do potenciômetro com solução padrão de pH 4,0 e 7,0 a temperatura ambiente. Segundo técnica do Instituto Adolfo Lutz (2008).

4.2.4 Acidez total titulável (ATT)

Determinada por titulação com hidróxido de sódio 0,1M, segundo técnica recomendada Instituto Adolfo Lutz (2008). Os valores foram expressos em ácido cítrico ($100g^{-1}$) de casca de jambo.

4.2.5 Açúcares redutores e não redutores (%)

Quantificados pelo método de FEHLING segundo técnica do Instituto Adolfo Lutz (2008). Os valores foram expressos em g de açúcares/100g de casca de jambo.

4.2.6 Vitamina C total (VTC)

A extração foi feita com ácido oxálico e quantificada pelo método de Tillmans, segundo técnica do ITAL (2008). Os valores foram expressos em mg de ácido ascórbico C /100 g de casca de jambo.

4.2.7 Cálcio

Foi determinado segundo técnica do Instituto Adolfo Lutz (2008). Os valores foram expressos em g de cálcio/100 g de casca de jambo.

4.2.8 Lipídeos

A extração foi feita em extrator tipo Soxhlet com éter de petróleo p.a. e determinação em estufa a 105ºC até peso constante. Segundo técnica recomendada pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Os valores foram expressos em % de lipídeos.

4.2.9 Proteínas

Extração pelo método de Kjeldahl e determinação da quantidade de nitrogênio por titulação do excesso de ácido sulfúrico com hidróxido de sódio 0,1M, fator de conversão de nitrogênio para proteína 6,25. Técnica recomendada pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Os valores foram expressos em % de protídeos.

4.2.10 Cinzas

Calcinação em mufla marca Luferco, Instrumentos Científicos,(Brasil), a 600ºC por 8h. Determinação da massa em balança analítica. Segundo técnica recomendada pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Os valores foram expressos em % de cinzas.

4.2.11 Fibra bruta

Extração contínua em extrator tipo Soxhlet. Determinação em estufa a 105ºC por 2 horas até peso constante. Incineração em mufla a 550ºC ate peso constante. Segundo técnica recomendada pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Os valores foram expressos em %.

4.3 OBTENÇÃO DO EXTRATO DA CASCA DE JAMBO

A etapa de otimização do solvente para extração foi realizada com (ácido acético, ácido fórmico, etanol puro, etanol acidificado com ácido clorídrico e metanol). Obtendo a melhor extração com etanol acidificado,

Procedimento: 100 gramas da casca do fruto foram homogeneizadas em liquidificador com 200 mL de solvente etanol acidificado com ácido clorídrico (HCL 1,5 M) e deixados por 16 horas a temperatura de 5 ºC. Em seguida filtrado em tecido de organza e posteriormente em filtro sinterizado número 2. Para remoção dos resíduos o extrato foi centrifugado em centrifuga Quimis a 690 G por 10 minutos a temperatura ambiente. Após a centrifugação o extrato foi concentrado a 38-40ºC em evaporador rotativo até redução de 50 % do volume inicial.

No extrato concentrado foram realizadas as seguintes análises: Teor de antocianinas monoméricas por espectrofotometria no Visível e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

O extrato concentrado foi usado no *spray dryer* para obtenção do pó corante.

4.3.1 Antocianinas Monoméricas (GIUST e WROLSTAD, 2002)

Procedimento: 100 g da casca do jambo foram triturados com 200 mL da mistura etanol 96% e HCl 1,5M (85: 15 v/v) e a amostra triturada foi deixada em repouso por 16 h a 5 ^{0}C, em ausência de luz. Essa mistura foi filtrada em funil sinterizado e o resíduo foi lavado repetidamente com etanol acidificado até a extração completa das antocianinas. A solução resultante foi elevada a um volume final de 500 mL. Em seguida, 1 mL da solução foi adicionada de 10 mL de solução tampão pH 1,0. O mesmo procedimento foi realizado com solução pH 4,5. Foi feita leitura da absorvância em espectrofotômetro a 520 nm e 700 nm para as duas soluções.

Cálculo: O teor de antocianinas monoméricas foi calculado após o conhecimento da antocianina majoritária por CLAE, pois cada uma tem uma Absortividade Molar (ε) e uma Massa Molecular específicas.

Cálculo : (Abs/ε) x MM x VD x FD

Antocianinas monoméricas (mg/100g de amostra)

VD = volume de diluição (500 ml)

FD = fator de diluição (11)

4.3.2 Perfil cromatográfico das antocianinas por CLAE

A análise cromatográfica foi realizada de acordo com Santiago *et al.* (2010), em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência Waters® Alliance modelo 2690/5, software Empower®, localizado no Laboratório de Cromatografia Líquida da Embrapa Agroindústria de Alimentos/RJ

.

As seguintes condições cromatográficas foram utilizadas:

- ✓ Coluna C18 3,5µm (4,6 x 150 mm), temperatura do forno da coluna cromatográfica em 30ºC;
- ✓ Fluxo da fase móvel 1mL/ minuto com gradiente de eluição de forma linear com as fases móveis A e B (Tabela 6);
- ✓ Detector de arranjo de fotodiodos Waters® modelo 2996 a 280 e 520 nm;

- ✓ Volume de injeção de 50µL;
- ✓ Tempo de análise 45 minutos.

Tabela 6 – Gradiente da fase móvel utilizada no CLAE para análise de antocianinas.

Solvente A ácido fórmico/ água (10:90, v/v)	Solvente B (metanol)	Tempo de corrida (minutos)
95-85%	5-15%	0-20
85-75%	15-25%	20-35
75-95%	25-5%	35-40
95%	5%	40-45

Fonte: GOUVÊA (2010)

A identificação da antocianina majoritária do extrato metanóico do jambo foi realizada através da comparação com o padrão cianidina-3-O-glicosídeo, previamente isolado da casca de jambo, por procedimento adaptado para CLAE, e identificado por espectrometria de massas, seguindo metodologia de Gouveia (2010).

Como parâmetros de identificação foram utilizados o tempo de retenção, assim como seus respectivos espectros na região UV-Visível, absorvância na faixa de 260-280 nm e 490-560 nm.

A quantificação foi feita por padronização externa, onde foi utilizada uma curva de calibração elaborada com o padrão isolado, conforme descrito anteriormente.

4.4 PREPARO DO EXTRATO PARA ALIMENTAÇÃO DO SPRAY DRYER

Cerca de 400 mL do extrato obtido, conforme descrito em 3.3, com uma variação de 18 a 20 ^{o}Brix foi adicionado de maltodextrina 10 DE nas concentrações de 2,95 a 17,5% (p/v). A metodologia seguida foi a preconizada por NETO *et al.* (2007) e consistiu em um planejamento fatorial rotacional de 2ª ordem de 2^2 experimentos com triplicata no ponto central e mais os pontos axiais. O ponto central foi necessário para o cálculo do erro experimental. Os fatores avaliados foram temperatura de entrada (ºC) da amostra no spray dryer e proporção de maltodextrina/extrato da casca de jambo (g/g), cujos níveis se encontram na Tabela 7.

Tabela 7 - Planejamento experimental para obtenção do pó da casca de jambo.

Ensaio	x1(Temp. entrada)	X1(Temp. entrada)	x2 (% de MD)	X2 (% de MD)
E1	+1	205	+1	15
E2	-1	175	+1	15
E3	+1	205	-1	5
E4	-1	175	-1	5
E5	0	190	0	10
E6	0	190	0	10
E7	0	190	0	10
E8	+ α	190	0	10
E9	- α	169	0	10
E10	0	211	0	10
E11	0	190	- α	2,95
E12	0	190	+ α	17,5

x1 e x2 variáveis codificadas; X1 e X2 variáveis reais; MD (% de maltodextrina em relação ao peso da amostra: p/p).

4.5 EQUIPAMENTO E CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Foi utilizado o secador *Spray Dryer* de bancada marca BUCHI, modelo 190, fabricado na Alemanha, localizado na planta piloto de processamento da Embrapa Agroindústria de Alimentos/RJ (Figura 12) com capacidade de evaporação de 1L/h, equipado com variador de velocidade do ventilador que regula a vazão de ar da atomização do disco. As condições operacionais utilizadas foram vazão de alimentação: 2,78 10^{-7} m^3/s; vazão de ar: 1224m^3/s; bico atomizador de 0,3 mm e temperatura medida de saída da amostra 85-96ºC. Os tratamentos avaliados foram temperatura entrada (±169-211ºC) e concentrações de maltodextrina. Na sala onde estava instalado o equipamento a umidade relativa do ar era mantida a 60%.

4.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO PÓ DA CASCA DE JAMBO

As variáveis dependentes analisadas para o produto foram: umidade (%), atividade de água (A_w), densidade aparente ($g.mL^{-1}$), solubilidade (%), tamanho da partícula (µm), rendimento (%), microscopia de varredura (MEV), cor (L*, a*, b*), teor de antocianinas totais.

Figura 12 – Spray Dryer (CTAA-Embrapa/RJ)
Fonte: Fotografia de Ivanilda M. Augusta (2010)

4.6.1 Umidade (%)

Segundo método do IAL (2008).

Material: cadinho, balança analítica, dessecador, estufa a vácuo e espátula.

Procedimento: colocou-se em torno de 1g da amostra em cadinho previamente seco em estufa a 90^0C e resfriado em dessecador e pesado. Levou-se o cadinho a estufa a vácuo a 75°C até peso constante.

Cálcul**o**: umidade = P- PR÷100

Onde:

P = número de gramas da amostra e PR = número de gramas do resíduo

4.6.2 Densidade Aparente (g/ml)

Segundo método Bhandari *et al*. (1993), expresso em g.ml de pó:

Material: balança analítica, proveta de 10ml, pissete e espátula.

Procedimento: inseriu-se a amostra na proveta previamente seca em estufa a 90^0C e resfriada em dessecador e pesada, até a marca de 10 ml. Pesou-se a proveta.

Cálculo:
Densidade aparente = PA÷10
Onde: PA = gramas/ml

4.6.3 Atividade de água (A_w)

Foi realizada em medidor de atividade de água marca Decagon, modelo AquaLab LITE (EUA).

4.6.4 Avaliação da cor

A análise instrumental de cor foi realizada por reflectância no aparelho marca Hunterlab (fabricado nos EUA), modelo ColorQuest XE, escala CIELAB e CIELCh, com abertura de 0,375 mm de diâmetro e iluminante D65/10. A amostra foi colocada em cubeta de quartzo de 10 mm para a realização do teste.

Os parâmetros de cor medidos foram:

- L* = luminosidade (0= preto e 100-branco)
- a* = (-80 até zero = verde, do zero ao +100 = vermelho)
- b* = (-100 até zero = azul, zero +70 = amarelo)

4.6.5 Distribuição do tamanho de partículas

O diâmetro médio do tamanho da partícula (em diâmetro geométrico) foi determinado pela técnica de difração por laser, usando um analisador de partículas Analysette 22 Fritsch (Idar-Oberstein, Alemanha).

4.6.6 Solubilidade (%)

Segundo método do IAL (2008)
Material: tubo de centrífuga, estufa a 60ºC, dessecador, agitador Heidolph e banho-maria.

Procedimento: pesou-se 1 g da amostra em tubo de centrífuga previamente aquecido em estufa a 60 ºC, resfriado em dessecador e pesado. Adicionou-se 10 mL de água destilada e, após homogeneização por 15 segundos em agitador Heidolph a 2.800 rpm, foi deixado em repouso por 3h. Em seguida, o tubo foi aquecido em banho-maria a 50ºC por 30 minutos e centrifugado a 340g por 20 minutos. O sobrenadante foi descartado e o resíduo novamente lavado com mais 10 mL de água destilada e centrifugado. O tubo com resíduo foi seco em estufa a 60 ºC até peso constante.

Cálculo:

$$\frac{100xN}{p} = substâncias\ solúveis\ \%$$

N = Diferença entre o nº. de gramas da amostra inicial e o nº. de gramas do resíduo

P = nº. de gramas da amostra inicial

4.6.7 Rendimento (%)

O rendimento foi calculado a partir do º.Brix de cada amostra submetida à secagem.

Cálculo:

$$\eta = \frac{p_1}{p_2} \times 100$$

p_1 = º.Brix da amostra inicial da alimentação no spray dryer

p_2 = massa da amostra em gramas obtida após a secagem.

4.6.8 Microscopia de Varredura (MEV)

Foi realizada em microscópio eletrônico da marca Hitachi modelo TM 3000 (Japão).

4.6.9 Retenção de antocianinas

Procedimento: 1g do pó da casca do jambo foi diluído com a mistura etanol 96% e HCl 1,5 M (85:15 v/v) até 25 mL em balão volumétrico, em ausência de luz. Em seguida, 1 mL dessa solução foi adicionada de 10 mL de solução tampão pH 1,0. O mesmo procedimento foi realizado com solução pH 4,5. Foi feita leitura da absorvância em espectrofotômetro a 520 nm e 700 nm para as duas soluções.

Cálculo: O teor de antocianinas monoméricas foi calculado após o conhecimento da antocianina majoritária por CLAE, pois cada uma tem uma Absortividade Molar (ε) e uma Massa Molecular específicas.

Antocianinas monoméricas (mg/100g de amostra) = (Abs/ε) x MM x VD x FD

VD = volume de diluição (500 ml)

FD = fator de diluição (11)

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO JAMBO

Conforme detalhado no Capítulo 4, item 4.1, foram avaliadas algumas características físicas dos frutos, listadas na Tabela 8.

A polpa do jambo caracterizou-se por apresentar alto teor de umidade 84,57 ± 0,21g de água100g^{-1} de polpa enquadrando-se na classe dos frutos carnosos e suculentos, sendo esta uma das características comuns de frutos da família Myrtaceae, como o jambolão (87,75 g de água) (LAGO; GOMES; SILVA, 2006), cambuci (88,8 g), jabuticaba (87,85 g), uvaia (85,53 g), pitanga (90,47 g) e goiaba vermelha (85,81 g) (VALLILO et al., 2005).

Tabela 8. Avaliação das características físicas da polpa de jambo vermelho.

Características	Valores médios*
Diâmetro Transversal (DT) (cm)	4,40 ± 0,41
Diâmetro Longitudinal (DL) (cm)	5,44 ± 0,58
Relação DL/DT	1,24 ± 0,49
Massa do fruto (g)	39,16 ± 1,30
Massa da polpa (g)	29,64 ± 1,25
Massa da semente (g)	6,95 ± 0,96
Massa da casca (g)	2,57 ± 0,28
Rendimento da polpa (%)	75,69
Rendimento da casca (%)	8,05
Umidade (g.100 g^{-1} de polpa)	84,57 ± 0,21

*Média de 50 frutos

Os diâmetros longitudinal (DL) e transversal (DT) estão relacionados com o tamanho e a forma do fruto, enquanto a massa dos frutos, das cascas e das sementes está relacionada com o rendimento do produto, tornando-se fatores importantes no estabelecimento do ponto de maturação, da viabilidade econômica para a industrialização, além do dimensionamento de embalagens (RESENDE, 2007; VALLILO et al., 2005).

Os valores medidos de DL e DT e a relação entre eles (DL/DT) indicam que os frutos de *S. malaccensis* têm forma levemente elíptica ou oval (DL/DT > 1), característica dessa espécie botânica. Para a fabricação de doces em calda ou glaciados, em que a aparência do produto final é primordial, normalmente, dá-se preferência a frutos com uniformidade de formato levemente arredondado ou oblongo (DL/DT = 1) (ANDRADE; ARAGÃO; FERREIRA, 1993).

O rendimento da polpa correspondeu a 75,69% do fruto, dos 24,31% restantes, a casca representou 10,57% e as sementes, 13,74%. Esses dados são importantes porque permitem o cálculo durante o processamento para obtenção de polpa para doces em massa, em compota e ou polpa congelada. Segundo Andrade, Aragão e Ferreira (1993), a massa fresca do fruto e os rendimentos de suas partes interferem na eficiência dos processos industriais para fabricação de doces, exigindo uma adequada classificação ou separação prévia dos frutos por tamanho ou massa.

5.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICA E QUÍMICA DA CASCA DE JAMBO

As caracterizações física e química da casca de jambo envolveram as determinações de umidade, sólidos solúveis totais (SST), pH, acidez total titulável (ATT), açúcares redutores e não redutores, Ácido ascórbico, cálcio, lipídeos, proteínas, cinzas e fibra bruta, empregando as técnicas e procedimentos detalhados no Capítulo 4, item 4.2 deste trabalho.

Foi observado visualmente que o congelamento não afetou o atributo cor das cascas do jambo vermelho, conservando-se por mais de seis meses ainda em condições de extração dos corantes. A Tabela 9 apresenta os resultados das análises físicas e químicas realizadas na casca do jambo. A umidade encontrada de 14,11% na casca é considerada baixa tendo em vista que a umidade da polpa foi de 84, 57%.

O pH da casca de jambo (3,5) encontra-se na faixa estipulada para frutos da família Myrtaceae de 2,54 a 4,09, para pêra do campo e jambolão, respectivamente (VALLILO *et al.*, 2005; LIMA *et al.*, 2005). A acidez das cascas pode vir a favorecer os processos de industrialização, sendo confirmado o seu aproveitamento na fabricação de geléias como forma de acidificação para obtenção de géis adequados e para o enriquecimento do produto e sucos, uma vez que na indústria de sucos, o alto teor de acidez provoca elevada diluição do produto e, por conseguinte, maior rendimento final (ANDRADE *et al.*, 1993).

Tabela 9– Avaliação das características físicas e químicas da casca de jambo vermelho.

Características	Valores médios
Umidade (g 100 g^{-1} de casca)	14,11 ± 0,4
Sólidos Solúveis Totais (ºBrix)	3,00 ± 0,01
pH	3,50 ± 0,02
Acidez total titulável (ATT) (g ac. cítrico 100 g^{-1})	0,60± 0,11
Açúcares redutores (g glicose 100 g^{-1} de casca)	3,04 ± 0,4
Açúcares não redutores (g aç. totais 100 g^{-1} de casca)	ND*
Ácido ascórbico (mg 100 g^{-1} de casca)	292,59 ± 0,80
Antocianinas (mg 100 g^{-1} de casca)	300,54 ± 0,45
Carboidratos (g 100 g^{-1} de casca)	59,25 ± 0,15
Proteínas (g 100 g^{-1} de casca)	8,62 ± 0,23
Lipídeos (g 100 g^{-1} de casca)	4,51 ± 0,10
Fibras (g 100 g^{-1} de casca)	9,34 ± 0,16
Cinzas (g 100 g^{-1} de casca)	4,17 ± 0,35
Cálcio (mg 100 g^{-1} de casca)	0,36 ± 0,72
Valor calórico total (kcal 100 g^{-1} de casca)	312,07 ± 0,90

*ND= Não detectado

O valor encontrado para o teor Ácido ascórbico (292,59 mg 100 g^{-1}) superou os valores reportados para outros frutos da família *Myrtaceae*, que apresentam em média teor variando de 12 a 80 mg de ácido ascórbico 100 g^{-1} polpa para jabuticaba e goiaba vermelha, respectivamente (VALLILO *et al.*, 2005). Assim, a casca do jambo vermelho pode ser considerada uma fonte razoável de vitamina C.

O teor de antocianinas encontrado (30,54 mg. 100 g^{-1}), determinado por espectrofotometria por método direto seguindo o procedimento detalhado em 4.3, é próximo aos valores da maioria dos frutos da família *Myrtaceae*. Na literatura há vários trabalhos de determinação de antocianinas em frutos empregando método espectrofotométrico. Em pitanga roxa, por exemplo, o teor de antocianinas na polpa e casca foi de 26 e 420 mg 100 g^{-1}, respectivamente (LIMA *et al.*, 2002). Terci (2004) encontrou os seguintes teores de antocianinas nas cascas dos frutos: jabuticaba (314 mg 100 g^{-1} casca), jambolão (386 mg 100 g^{-1} casca) e uva (227 mg 100 g^{-1} casca). Bobbio *et al.* (2000) encontraram na casca do fruto de açaí o teor de 263 mg 100 g^{-1}. Conclui-se, então, que a casca de jambo é uma fonte rica em antocianinas, são considerados frutos ricos nestas substâncias aqueles que apresentem mais de 2 mg de antocianinas g^{-1} fruto (MACHEIX *et al.*, 1990). Portanto, sob esse aspecto, todos esses frutos vêm despertando a atenção de produtores e consumidores em função dos benefícios que proporcionam ao organismo, devido à presença de elevado teor de compostos fenólicos com poder antioxidante (LAGO *et al.* 2006).

Na composição química verificou-se a presença de lipídios (4,51 g.100 g^{-1} casca) que, somado ao teor de carboidratos (59,25 g.100 g^{-1} casca), indica valor energético de 312,07 kcal 100 g^{-1}, sendo que o conteúdo de proteína (8,62 g.100 g^{-1} de casca) pouco contribui nesse sentido.

Com os resultados obtidos na Tabela 10 foi possível calcular as contribuições percentuais da casca de jambo em relação à Ingestão Diária Recomendada (IDR) e a Ingestão Adequada (IA), (INSTITUTE OF MEDICINE, 2005) para cada nutriente analisado. Estes percentuais, considerando-se os requerimentos nutricionais para um adulto mulher de 19 a 50 anos, encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Ingestão Diária Recomendada (IDR), Ingestão Adequada (IA) e percentual da IDR e IA fornecidos pela casca de jambo para um adulto mulher de 19 a 50 anos.

Características	IDR[1]	% IDR e IA em relação à 100g de casca
Proteínas	46 (g dia^{-1})	18
Lipídeos	35 (g dia^{-1})	12
Fibras	25-35 (g dia^{-1})	37*
Carboidratos	130 (g dia^{-1})	45
Cálcio	1000 (mg dia^{-1})	0,04
Vitamina C	75 (mg dia^{-1})	390

Fonte: INSTITUTE OF MEDICINE (2005).
*Ingestão Adequada (IA)

A casca de jambo pode ser considerada uma boa fonte de fibras e vitamina C, fornecendo 37 % da ingestão aceitável (IA) para fibras e 390 % da IDR de vitamina C. Entretanto para o cálcio, a contribuição é de apenas 0,036 %, sendo a casca considerada pobre em cálcio. Embora possua altos teores de carboidratos, lipídios e proteínas comparado a outros frutos da família Myrtaceae, esses contribuem com apenas 45, 12 e 18% da IDR, respectivamente, sendo os carboidratos os principais responsáveis pelo alto valor energético da casca (312,07 kcal.100 g^{-1}). Embora rico em energia, a casca de jambo contribui com apenas 18% para o requerimento estimado de energia para um adulto mulher de 19 ou mais anos, sedentário (1.737 kcal).

Com relação ao teor de fibras (9,34 g 100 g^{-1}) encontrado na casca do jambo, verifica-se que a mesma tem alto teor quando em comparação as cascas de outros frutos considerados ricos em fibras como abacaxi (3,89 g 100g^{-1}), maracujá (4,33 g 100g^{-1}), abacate (6,85 g 100 g^{-1}) e tangerina (10,38 g 100 g^{-1}) (GONDIM *et al.*, 2005).

No que concerne às fibras, segundo dados levantados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2004), o consumo pela população brasileira é baixo, acompanhado pela elevada ingestão de gorduras e proteínas (NEUTZLING *et al.*, 2007). O estudo apontou que 61,2% da população consomem fibras abaixo do recomendado (IBGE, 2004; MATTOS e MARTINS, 2000). A Associação Dietética Americana (2002) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomendam que a ingestão de fibras alimentares para adultos seja de 20 a 35 g/dia.

A baixa ingestão de fibras está associada principalmente ao baixo consumo de frutos, vegetais e cereais integrais (AMAYA-FARFAN *et al.*, 2001).

A Organização Mundial da Saúde, em conjunto com a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação, (INSTITUTE OF MEDICINE, 2005; NISHIDA et al., 2004), sugeriu que a ingestão de mais de 400 g de frutos e vegetais diárias são necessários para atingir a ingestão adequada (IA). Estimular o consumo habitual de hortaliças, frutos, cereais e grãos integrais podem representar uma alternativa para aumentar o consumo de fibras e promover melhoria para a saúde humana (BRASIL, 2005). Assim a quantidade de fibra encontrada na casca de jambo (9,34 g 100 g^{-1}) atende a 37 % da IA recomendada para um adulto (Tabela 10), tornando-a adequada para o aproveitamento no complemento de dietas para a redução de peso e suplementação de fibras para regularização das funções intestinais

5.3 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS ANTOCIANINAS MONOMÉRICAS NO EXTRATO DE JAMBO

5.3.1 Identificação e quantificação das antocianinas por CLAE

A identificação da antocianina majoritária no extrato de jambo foi feita por comparação com o padrão isolado da casca do fruto. Primeiramente, o extrato da casca foi purificado e o corante isolado foi analisado por espectrometria de massas para identificação do composto. A Figura 13 mostra o cromatograma do padrão de antocianina isolado da própria casca do fruto. A Figura 14 mostra o cromatograma da amostra do extrato da casca de jambo.

A análise por CLAE mostrou que a antocianina majoritária no extrato do jambo foi a cianidina-3-O-glicosídeo. A Tabela 11 apresenta os resultados da análise por CLAE. Verifica-se que o tempo de retenção do padrão cianidina-3-O-glicosídeo (16,43 min) foi muito próximo ao da amostra de jambo (16,83 min). Por outro lado os dados de absorção no UV e Visível confirmam a identidade do composto.

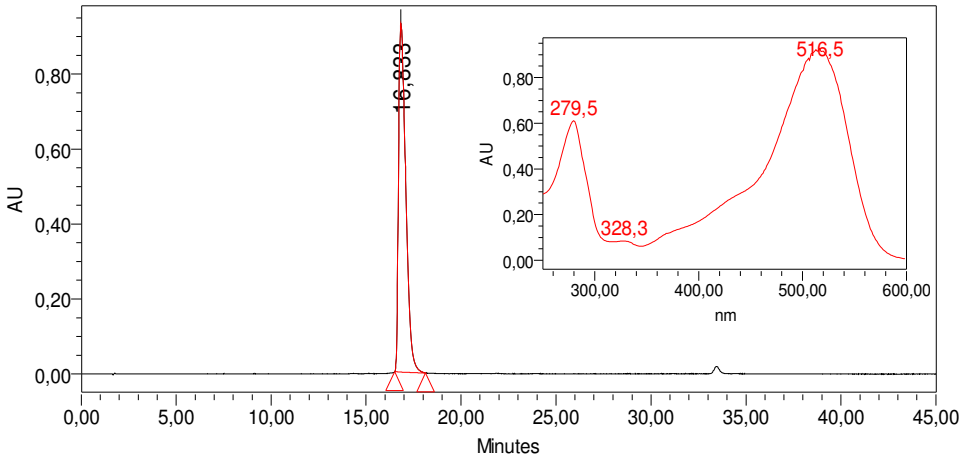

Figura 13 – Cromatograma do extrato metanóico do padrão cianidina-3-O-glicosídeo e seu respectivo espectro na região do UV-Visível $_{max}$ com absorvância a 280 e 520 nm.

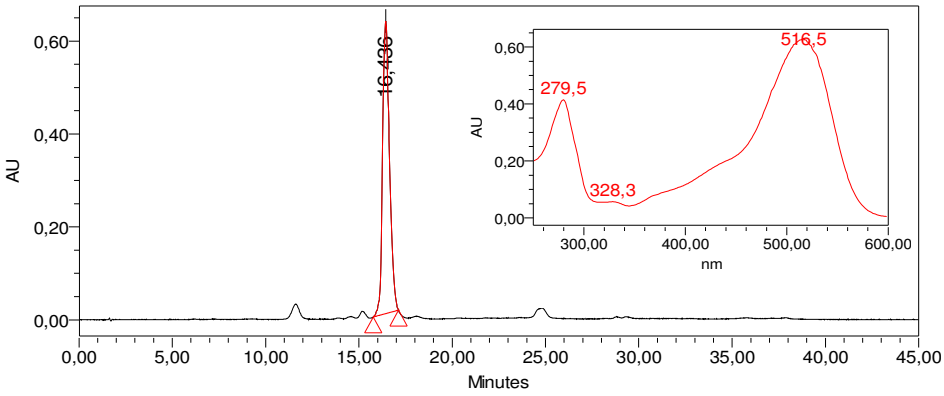

Figura 14 – Cromatograma do extrato metanóico do jambo e seu respectivo espectro na região do UV-Visível $_{Max}$, com absorvância a 280 e 520 nm.

Tabela 11 – Tempo de retenção e absorção no UV-Visível do padrão de antocianidina e da amostra de jambo.

Amostra	Tempo de retenção (TR)	Absorção Região UV (λ)	Absorção Região Visível (λ)
Extrato metanóico do jambo	16,43 min	279,5 nm	516,5 nm
Extrato metanóico do padrão (cianidina-3-O-glicosídeo)	16,83 min	279,5 nm	516,5 nm

A concentração da amostra foi obtida por padronização externa a partir do padrão isolado (cianidina-3-O-glicosídeo). A tabela 12 mostra as condições

de análise usadas na espectrofotometria para a construção da curva de calibração.

Tabela 12: Condições utilizadas na determinação da concentração do padrão cianidina-3-O-glicosídeo.

Antocianina	Cianidina- 3-O-glicosídica
Solvente de leitura	HCl/metanol, v/v (1:99)*
Comprimento de onda	520nm*
Absortividade molar ε	26900 L/mol.cm*
Massa Molar	449,2 g/mol

Fonte:* (BRITO *et al.*, 2007); **(GUISTI; SAONA;WROSLTAD,1999).

A concentração da cianidina- 3-O-glicosídica encontrada na casca do jambo foi de 108,7 mg.100 g^{-1}. A cianidina-3-O-glicosídeo é largamente usada como padrão de antocianinas em diversos procedimentos experimentais devido à abundância dessa antocianina em frutas vermelhas (TERCI, 2004). De acordo com Malacrida e Mota (2006) a cianidina-3-O-glicosídeo é encontrada em muitos frutos como uva, cereja, jambolão, morango, amora, entre outros.

5.3.2 Quantificação das antocianinas monoméricas por espectrofotometria – pH diferencial

A partir da identificação da antocianina majoritária do jambo por Massa Molecular MM foi verificado na literatura os dados de Extinção Molar (ε) e Massa Molecular (MM), sendo encontrados os valores 26.900 g/mol^{-1} e 449,2 g/$mol^{-1,}$ respectivamente (WROLSTAD *et al.*, 2005).

A seguinte fórmula foi utilizada para o cálculo:

Antocianinas monoméricas (g/100^{-1} de amostra) = (Abs/ε) x MM x VD x FD

VD = volume de diluição (500ml)

FD = fator de diluição (11)

A quantificação foi realizada de acordo com o detalhado no item 4.6.9

A Tabela 13 apresenta os valores de antocianinas monoméricas extraída por pH diferencial e quantificados em espectrofotômetro, das antocianinas quantificadas por espectrofotometria (método direto) e por CLAE da casca de jambo vermelho. A diferença entre os valores pode ser atribuída às metodologias usadas e aos vários fatores como condições climáticas, tipo de solo, estádio de maturação, etc. (FALÇÃO *et al.*, 2002; e CARDOSO, 1994).

Tabela 13 - Concentração de antocianinas na casca do jambo vermelho extraída por pH diferencial e CLAE.

Amostra	pH diferencial $mg.100g^{-1}$ casca	Método direto $mg.100g^{-1}$ casca	CLAE $mg.g^{-1}$ casca
Média*	116,25	300,54	8,36

* media de 6 leituras

A variação dos resultados pode ser explicada por possíveis interferentes na matriz, assim como diferenças do próprio fruto. Gouvêa (2010) encontrou diferenças marcantes quando analisou açaí pelos dois métodos, 401 $mg.100g^{-1}$ polpa para pH diferencial e 48,2 $mg.100g^{-1}$ polpa por CLAE.

Silva (2010) estudou a composição do fruto do mangostão cultivado nos estados do Pará e Bahia, e encontrou no pericarpo teor antociânico total variando de 52,9 a 100 $mg.100g^{-1}$ de pericarpo, expressos em cianidina, para os frutos produzidos no Pará e Bahia, respectivamente.

Zanatta (2004) determinou o teor de antocianinas por CLAE no fruto de camu-camu oriundo de duas regiões do estado de São Paulo. E encontrou variação de 30,1 a 56,4 $mg.100g^{-1}$. Foi identificada a antocianina cianidina-3-O-glicosídeo que representou cerca de 88% do total das antocianinas de ambas as regiões.

De acordo com os diferentes métodos utilizados e obtenção de diferentes resultados para o mesmo fruto, pode-se concluir que, provavelmente, nos métodos espectrofotométricos houve substâncias interferentes que levaram a valores maiores. Cabe aqui uma reflexão acerca do valor apontado por Macheix *et al.*, (1990) em que são considerados frutos ricos nessas substâncias aqueles que apresentem mais de 200 mg de antocianinas 100 g^{-1} . Como se trata de referência antiga, de uma época não era comum o uso de CLAE e os autores não mencionam a metodologia de quantificação, pode-se, então, aventar a possibilidade de valor obtido por espectrofotometria. Caso tal hipótese seja verdadeira, os valores encontrados no presente estudo, empregando métodos espectrofotométricos são superiores ao valor apontado pelos autores. Por outro lado a CLAE é um método mais preciso e identifica/quantifica teores reais, sem a interferência de outras substâncias, o que pode explicar o menor valor encontrado.

5.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO PÓ DA CASCA DE JAMBO

O pó da casca de jambo vermelho, obtido por secagem em *Spray Drier*, de acordo com o descrito em 4.5, foi submetido às determinações de umidade em bases úmida e seca, atividade de água, densidade aparente, solubidade e à avaliação de morfologia das micro-partículas, distribuição do tamanho de partícula, atributo cor, rendimento e, finalmente, à quantificação de antocianinas no pó. Os fatores avaliados foram temperatura de entrada (ºC) da amostra no spray dryer e proporção de maltodextrina / extrato da casca de jambo (g/g) tabela 14). A temperatura de saída não foi controlada, sendo uma variável independente no processo. Os resultados foram tratados estatisticamente conforme detalhado nos itens subseqüentes..

Tabela 14 – Condições dos experimentos

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
T (ºC) entrada	205	175	205	175	190	190	190	190	169	211	190	190
T (ºC) saída	85	85	85	85	95	94	95	93	85	95	95	96
% MD	15	15	5	5	10	10	10	10	10	10	2,95	17,5

MD: percentual de maltodextrina

5.4.1 Percentual de Umidade (bu)

Na Tabela 15 são mostrados os coeficientes de regressão e desvio padrão da porcentagem de **u**midade em base úmida, com 5 % de significância. O coeficiente de correlação obtido foi de 0,6146. Na tabela 15 os termos lineares estão associados à letra L e os termos quadráticos a letra Q. O experimento E11 realizado com 2,95 % de MD e secagem a 190 ºC (anexo 1) foi considerado nulo porque a quantidade do agente carreador foi insuficiente para o processo de secagem, ocorrendo a perda do pó por aderência nas paredes do *spray*. Valduga *et al.*(2008) também observaram em seu trabalho com secagem de bagaço de uvas a aderência do pó encapsulado nas paredes da câmara de secagem, com perdas de material. No anexo 1 encontram-se os valores de umidade (base úmida) obtidos nos experimentos.

Tabela 15 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para a % da umidade (BU) do pó da casca de jambo.

	Coeficiente de Regressão	Desvio Padrão	t(6)	p-valor
Média*	6,3205	0,7778	8,1261	0,0002
(1) Temperatura (L)	-0,5473	0,5508	-0,9936	0,3587
Temperatura (Q)	-0,1579	0,6174	-0,2558	0,8066
(2) % MD (L)	0,4489	0,5505	0,8151	0,4461
% MD (Q)*	-1,7172	0,6175	-2,7810	0,0319
1 L x 2 L	0,0675	0,7778	0,0867	0,9336

* Fatores estatisticamente significativos (95 % confiança)

A Tabela 16 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a % de umidade em base úmida obtida de acordo com o planejamento realizado. Os parâmetros estatisticamente não significativos foram incorporados aos resíduos pela análise de variância apresentada na Tabela 16. Observa-se que houve efeito apenas da concentração de MD na umidade (bu) do pó da casca de jambo obtido por Spray drier, sendo que o E1 foi o que apresentou menor teor de umidade (bu) 4,22 % (anexo1) quando a quantidade de MD adicionada ao extrato foi de 15 %, independente de temperatura de entrada da amostra no spray drier.,

Tabela 16 - Análise de variância do planejamento fatorial para a % de umidade (bu) do pó da casca de jambo.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$
Regressão	18,77	1	18,7729	10,0425	4,9646
Resíduos	18,69	10	1,8693		
Total	37,47	11			

Em função dos resultados obtidos na análise estatística verificou-se que somente o termo quadrático da % MD apresentou variação significativa a um nível de confiança de 95%. Para essa resposta o $F_{calculado}$ (10,0425) foi maior que o $F_{tabelado}$ (4,9646), o que comprova que houve diferença significativa entre as médias da umidade do pó do jambo, que variou de 4,22 a 7,26%.

Essa relação pode ser explicada pela análise de efeito: 6,32 - 1,71% MD^2

A Figura 15 mostra o gráfico de superfície de resposta para as médias da umidade, (bu) onde se pode verificar que com o aumento da concentração da maltodextrina (5→ 17,5%) ,houve decréscimo no teor de umidade do pó da casca de jambo. Resultados semelhantes para açaí e uva foram encontrados por outros autores (SOUZA, 2009; TONON *et al.*, 2008, 2009). A baixa umidade no produto final é importante do ponto de vista tecnológico, pois evita deterioração microbiológica e melhora as características de dispersão em meio liquido..

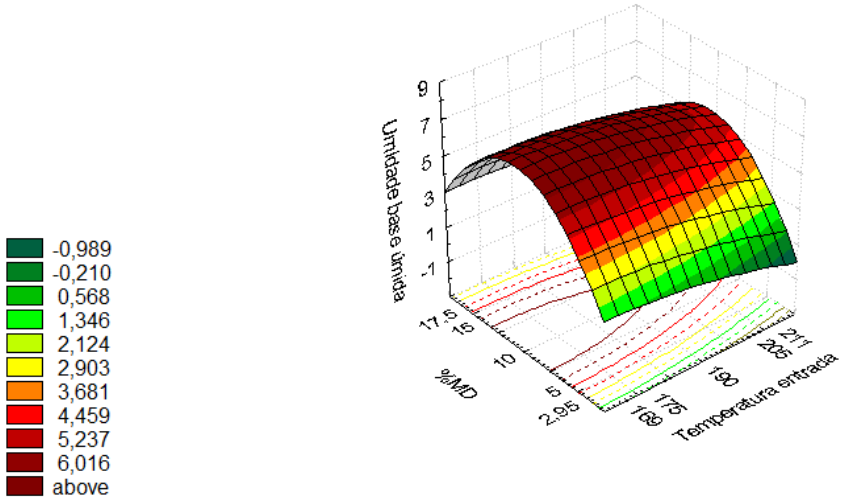

Figura 15 - Gráfico de superfície de resposta para os valores de umidade em base úmida.

5.3.2 - Umidade (bs)

Na Tabela 17 são mostrados os coeficientes de regressão e desvio padrão da % de umidade em base seca, com 5% de significância. O coeficiente de correlação obtido foi de 0,6134. No anexo 2 encontram-se os valores de umidade (base seca) obtidos nos experimentos. A umidade (bs) apresentou comportamento semelhante a base úmida (bu), não houve efeito de temperatura de entrada da amostra, entretanto a % de MD teve efeito sobe a umidade (bs), uma concentração de 15 % de MD (E1) promoveu menor umidade (bs) no pó da casca de jambo (4,31 %).

Tabela 17 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para a % da umidade (bs) do pó da casca de jambo.

	Coeficiente de Regressão	Desvio Padrão	t(6)	p-valor
Média*	6,7503	0,8359	8,0749	0,0002
(1) Temperatura (L)	-0,5999	0,5919	-1,0135	0,3499
Temperatura (Q)	-0,2046	0,6637	-0,3083	0,7682
(2) % MD (L)	0,4329	0,5919	0,7313	0,4921
% MD (Q)*	-1,8645	0,6636	-2,8095	0,0307
1 L x 2 L	0,0150	0,8359	0,0179	0,9863

* Fatores estatisticamente significativos (95% confiança)

A Tabela 18 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a % de umidade em base seca obtida de acordo com o planejamento realizado. Os parâmetros estatisticamente não significativos foram incorporados aos resíduos.

Tabela 18 - Análise de variância do planejamento fatorial para a % de umidade (bs) do pó da casca de jambo.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$
Regressão	21,97	1	21,9738	10,2657	4,9646
Resíduos	21,41	10	2,1405		
Total	43,38	11			

A análise estatística dos resultados mostrou que somente o termo quadrático da % MD apresentou variação significativa a nível de confiança de 95%. Para esta resposta o $F_{calculado}$ (10,2657) foi maior que o $F_{tabelado}$ (4,9646), comprovando que houve diferença significativa entre as médias da umidade do pó da casca de jambo, que variou de 4,22 a 6,76%.

Barbosa (2010) e Valduga *et al.* (2008) encontraram % de umidade menores que 5% em produtos microencapsulados.

A Figura 16 mostra o gráfico de superfície de resposta para as médias da umidade, (bs) onde se pode verificar que com o aumento da concentração da maltodextrina (5→ 17,5%) e da temperatura (169→ 211 ºC) houve decréscimo no teor de umidade do pó da casca de jambo.

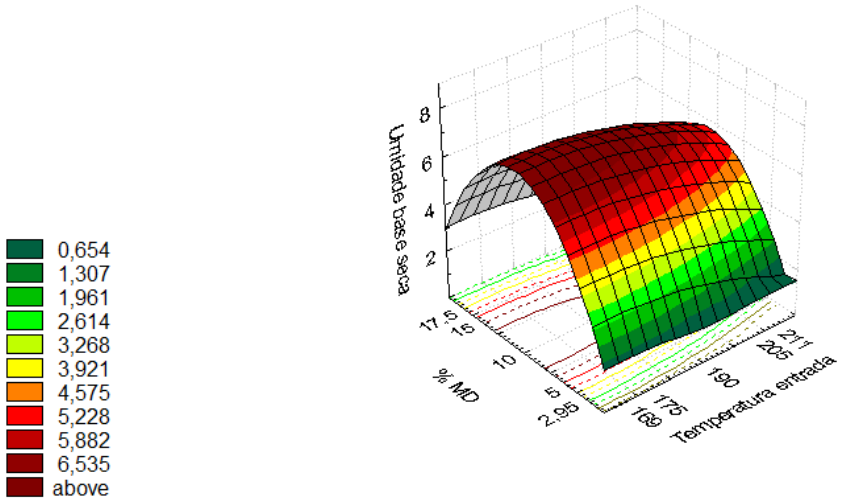

Figura 16 - Gráfico de superfície de resposta para os valores de umidade em base seca.

5.3.3 Atividade de água (Aw)

A atividade de água é um índice de grande importância para os alimentos produzidos por spray drying devido à influência que exerce sobre a sua vida de prateleira (GAVA, 2009; BARBOSA, 2010). A Tabela 19 apresenta os coeficientes de regressão e desvio padrão da atividade de água (A_w) do pó da casca de jambo obtido nos diferentes tratamentos. O coeficiente de correlação obtido foi de 0,6692, o que mostra baixa correlação dos resultados. No anexo 3 encontram-se os valores de A_w obtidos nos experimentos.

Tabela 19 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para a atividade de água (Aw) do pó da casca de jambo.

	Coeficiente de Regressão	Desvio Padrão	t(6)	p-valor
Média*	0,2441	0,0268	9,1137	9,8072
(1) Temperatura (L)	-0,001	0,0189	-0,0683	0,9478
Temperatura (Q)	0,0053	0,0213	0,2481	0,8123
(2) % MD (L)	0,0333	0,0189	1,7581	0,1292
% MD (Q)*	-0,0614	0,0213	-2,886	0,0278
1 L x 2 L	0,0040	0,0267	0,1493	0,8862

* Fatores estatisticamente significativos (95% confiança)

Pela analise dos resultados apresentados na Tabela 19 a % MD teve efeito significativo na Aw independente da temperatura de entrada da amostra no spray dryer. As médias para todos os ensaios encontra-se no anexo 3, sendo que a menor Aw foi obtida pelo E2 (0,200), seguida pelo E12 (0,200), onde a %

MD foi de 15 e 17,5 % respectivamente, correspondendo a maior concentração de MD. A Tabela 20 apresenta a análise de variância (ANOVA).

Tabela 20 - Análise de variância do planejamento fatorial para a atividade de água (Aw) do pó da casca de jambo.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$
Regressão	0,03	1	0,0257	9,7632	4,9646
Resíduos	0,03	10	0,0026		
Total	0,05	11			

A análise estatística dos resultados mostrou que somente o termo quadrático da % MD apresentou variação significativa a um nível de confiança de 95%. Para essa resposta o $F_{calculado}$ (9,7632) foi maior que o $F_{tabelado}$ (4,9646), o que comprova que houve diferença significativa entre as médias da Aw do pó da casca de jambo, que variou de 0,200 a 0,280. Com o aumento da concentração do carreador maltodextrina (10% → 17,5%) houve diminuição da A_w (0,241 → 0,200). No entanto, na concentração de 5% do carreador, não foi verificado aumento da A_w como esperado. Com relação à temperatura do ar de entrada, houve diminuição da A_w (0,239 → 0,212) nas temperaturas de 169, 190 e 205 ºC. Nas temperaturas de 175 e 211 ºC não ocorreu à diminuição esperada, o que pode ser explicado por erro experimental. O modelo encontrado para análise de efeito foi: $Aw = 0,24 - 0,06\ \%\ MD^2$

Outros autores encontraram resultados semelhantes (VALDUGA *et al.*, 2008, BARBOSA, 2010). Segundo Quek *et al.* (2007) os alimentos desidratados devem possuir valores menores que 0,600 de A_w para serem considerados microbiologicamente estáveis. Os valores encontrados nesse trabalho estão muito abaixo do mencionado, o que mostra segurança microbiológica. A Figura 17 mostra o gráfico de superfície de resposta.

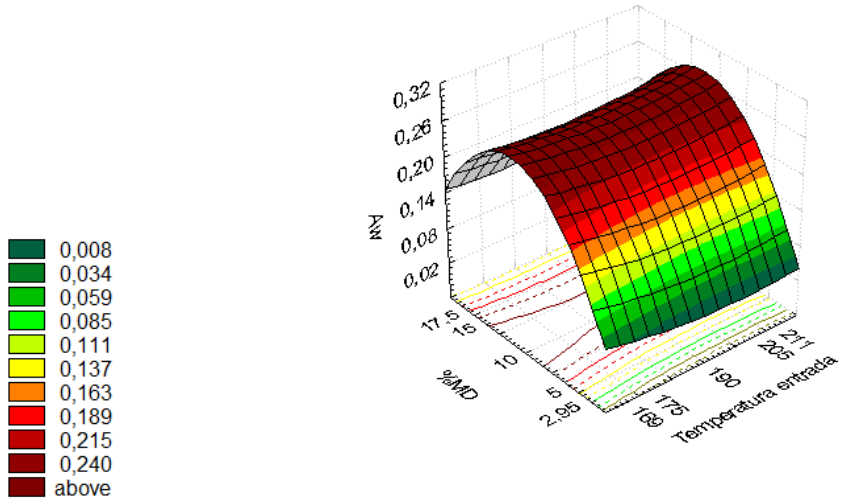

Figura 17 - Gráfico de superfície de resposta para os valores de atividade de água (A_w).

5.3.4 Densidade aparente (g/mL)

Um dos problemas encontrados na secagem para obtenção de pós é conseguir produtos com densidade aparente adequada, que escoe bem (DAIUTO e CEREDA, 2006). A Tabela 21 apresenta os coeficientes de regressão e desvio padrão da densidade aparente dos pós da casca de jambo nos diferentes tratamentos. Não houve diferença significativa entre os tratamentos para a densidade aparente do pó da casca de jambo. Os valores de densidade aparente obtidos nos experimentos (Figura 18) variaram de 0,21 a 0,31 g/mL (anexo 4). Sendo que os E5 (0,30 g/mL) e E9 (0,31g/ mL) apresentaram maior densidade aparente e E10 a menor com 0,21 g/mL anexo (4). Com relação à temperatura foi observado, como esperado, que em temperatura mais baixa (169 ºC) a densidade foi maior (0,31g/ mL), enquanto que na maior temperatura utilizada (211 ºC) a densidade foi menor (0,21 g/mL).Souza *et al*. (2009) estudaram a influência das condições de secagem por atomização nas propriedades físicas do tomate , verificaram que a densidade aparente diminuiu com o aumento da temperatura de entrada do ar de secagem. Os valores encontrados variaram de 0,51 a 0,74 g/mL . De acordo com Walton (2000) quando a temperatura do ar de secagem foi alta, a taxa de

evaporação foi rápida e o produto seco ficou mais poroso ou com estrutura fragmentada, produzindo queda na densidade da partícula..

Tabela 21 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para a densidade aparente do pó da casca de jambo.

	Coeficiente de Regressão	Desvio Padrão	t(6)	p-valor
Média*	0,2676	0,0344	7,7705	0,0002
(1) Temperatura (L)	-0,0166	0,0244	-0,6811	0,5212
Temperatura (Q)	0,0224	0,0274	0,8182	0,4445
(2) % MD (L)	0,0440	0,0244	1,8043	0,1212
% MD (Q)	-0,0542	0,0273	-1,9847	0,0945
1 L x 2 L	0,0043	0,0344	0,1241	0,9053

* Fator estatisticamente significativo (95% confiança)

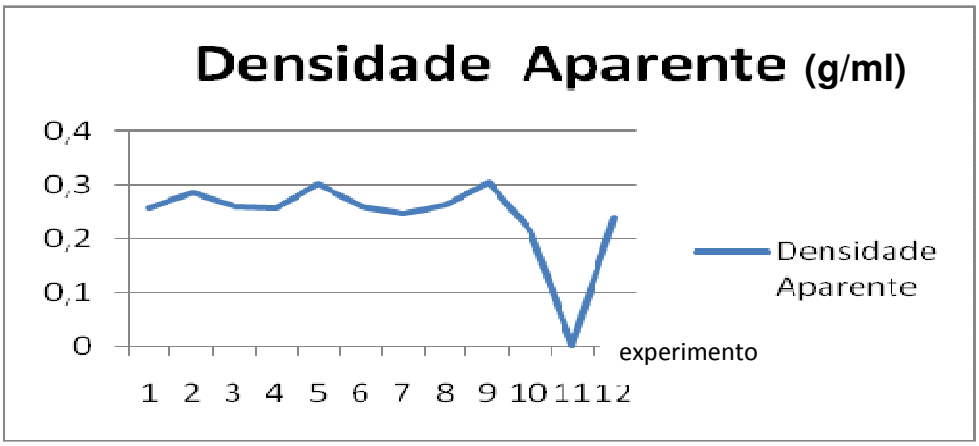

Figura 18 – Densidade aparente em função dos experimentos.

5.3.5 Solubilidade

A solubilidade dos produtos atomizados depende, entre outros fatores, da temperatura do ar de secagem. Quanto maior a temperatura, maior o tamanho das partículas, o que promove uma maior solubilidade do pó (ROSA et al,2003).

A Tabela 22 apresenta os coeficientes de regressão e desvio padrão da solubilidade (%) do pó da casca de jambo nos diferentes tratamentos e a Figura 19 mostra os valores de solubilidade. A análise estatística mostrou que não houve diferença significativa entre os experimentos, que apresentaram valores médios de solubilidade de 98,36 a 99,82 % (anexo 5). As medias para solubilidade encontram-se no anexo 5. A maior solubilidade foi obtida pelo E7

(99,82 %) em relação ao E2 (98,36 %), com menor solubilidade. Nesse estudo maior concentração de MD promoveu menor solubilidade do pó da casca de jambo (Figura 19). Moreira (2007) estudou a secagem do extrato microencapsulado de resíduo agroindustrial de acerola em diferentes temperaturas (170-200 ºC) e maltodextrina e goma de cajueiro como carreadores, e concluiu que todos os pós apresentaram boa solubilidade, que variou entre 90,97 e 96,92%. Barbosa (2010) encontrou valores de solubilidade de 97,29 a 99,37% em sucos de frutas em pó utilizando maltodextrina como carreador e temperaturas de 155 e 165 ºC. Loksuwan (2007) estudou as características de β-caroteno microencapsulado com amido de mandioca modificado, amido de mandioca sem modificação e maltodextrina, obtendo valores de 90,25, 2,27 e 98,43%, respectivamente. O autor atribuiu a maior solubilidade do pó com maltodextrina à alta solubilidade em água desse composto.

Tabela 22 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para a solubilidade do pó da casca de jambo.

	Coeficiente de Regressão	Desvio Padrão	t(6)	p-valor
Média*	99,4871	12,3070	8,0838	0,0002
(1) Temperatura (L)	-0,0285	8,7154	-0,0033	0,9975
Temperatura (Q)	6,1378	9,7703	0,6282	0,5530
(2) % MD (L)	17,5829	8,7154	2,0174	0,0902
% MD (Q)	-18,9641	9,7703	-1,9409	0,1003
1 L x 2 L	0,5725	12,3071	0,0465	0,9644

* Fator estatisticamente significativo (95% confiança)

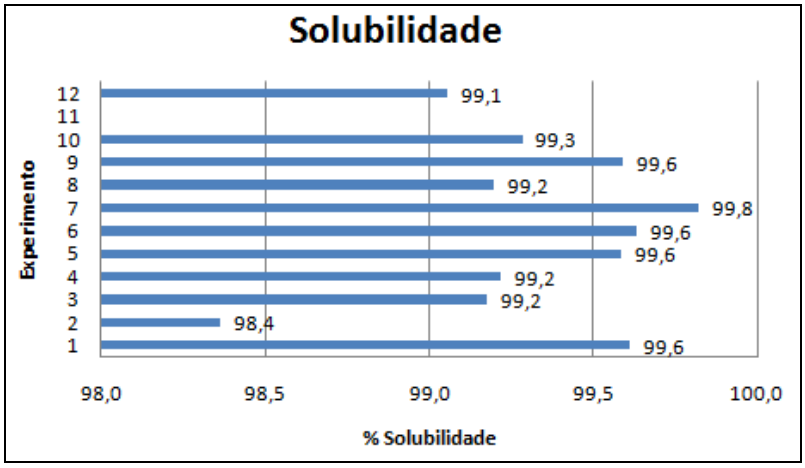

Figura 19 – Gráfico de Pareto para os valores de solubilidade (%).

5.4.6 Morfologia das micro partículas

Foi observado nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) que houve pequena variação na morfologia das micropartículas. A figura 20 mostra a morfologia do pó da casca de jambo atomizado com temperatura de entrada de 175 ºC e saída a 85 ºC, com 15% de maltodextrina 10 DE. Observou-se a predominância da forma lisa o que pode melhorar as características de escoamento (Tonon, *et al*., 2009). Vários autores também chegaram à mesma conclusão com relação a morfologia da polpa de açaí (Alamilla-Beltrán *et al*.,2005; Barbosa *et al*., 2005; Ersus e Yurdagel, 2007; Tonon *et al*. 2008; Souza *et al*., 2009). As figura, 20, 21, 22, 23 e 24 apresentam imagens das micro partículas do pó da casca de jambo desidratadas a 190 ºC com 10% de maltodextrina 10 DE e saída variando de 94 ºC a 95 ºC.

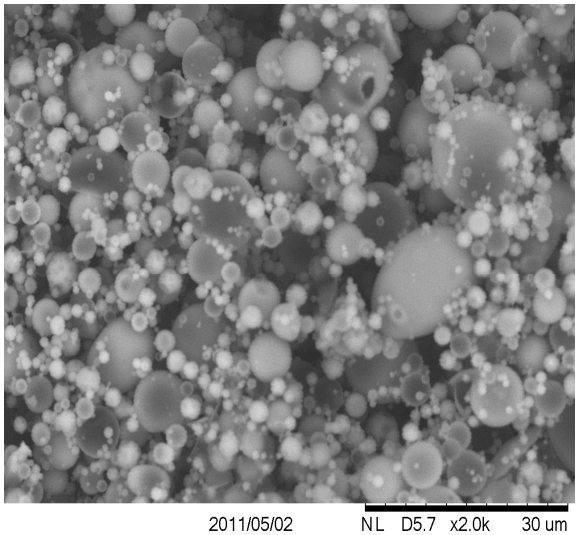

Figura 20 - Micrografia das partículas do pó de jambo a 175 ºC com 15% de maltodextrina 10 DE e saída a 85 ºC (2-175)

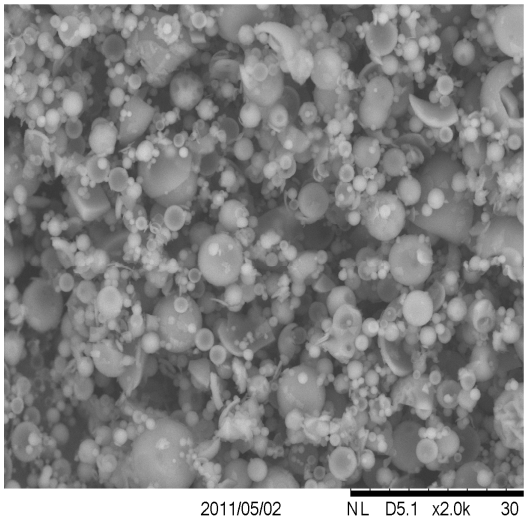

Figura 21 - Micrografia das partículas do pó de jambo a 190 ºC com 10% de maltodextrina 10DE com saída a 94 ºC (6-190).

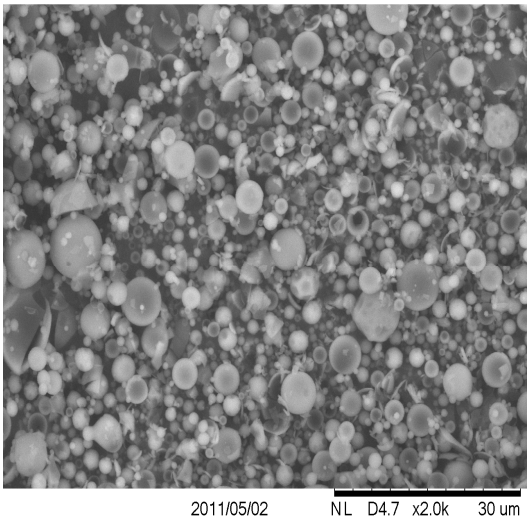

Figura 22 - Micrografia das partículas do pó de jambo a 190 ºC com 10% de maltodextrina 10DE com saída a 95 ºC (7-190).

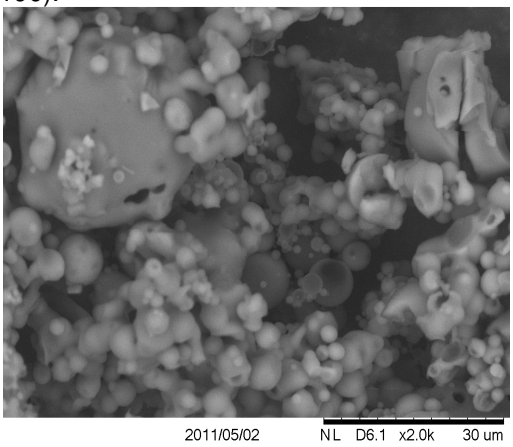

Figura 23 – Micrografia das partículas do pó de jambo a 190 ºC com 10% de maltodextrina 10DE com saída a 95 ºC (5-190).

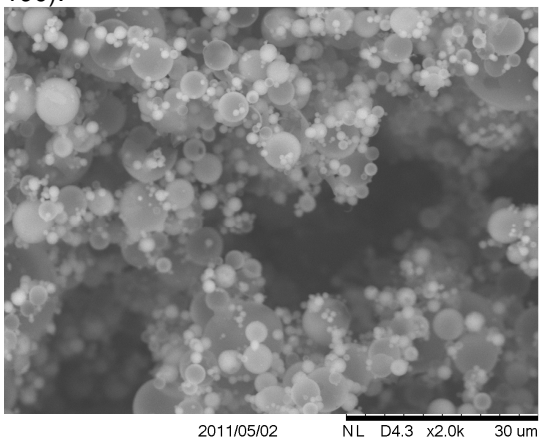

Figura 24 – Micrografia das partículas do pó de jambo a 190 ºC com 10% de maltodextrina 10DE com saída a 93 ºC (8-190).

5.4.7 Distribuição do tamanho de partículas

O diâmetro médio das partículas indica o ponto central em torno do qual gira a frequência de volume da distribuição. A Figura 25 apresenta o gráfico com a distribuição do tamanho de partículas do tratamento 1 (205 ºC e 15% MD). As partículas apresentaram diâmetros muito variados, com uma predominância entre 40 e 65 µm e 485 e 555 µm. A Figura 26 mostra o gráfico

do tratamento 2 (175 ºC e 15% MD) onde se verifica que os diâmetros variaram de 15 a 18 µm e 250 a 300 µm, apresentado uma distribuição bimodal, ou seja, com dois picos distintos. Segundo Rodrigues (2004) a presença de partículas de menor tamanho em produtos atomizados pode ser atribuída às partículas que não conseguiram encapsular. Por outro lado, a presença de partículas de maiores diâmetros pode ser decorrente de aglomeração.

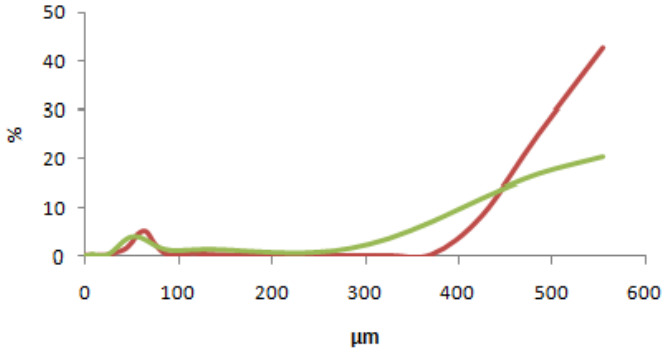

Figura 25 - Distribuição do tamanho de partículas do pó da casca de jambo atomizado a 205 ºC com 15% de maltodextrina 10DE.

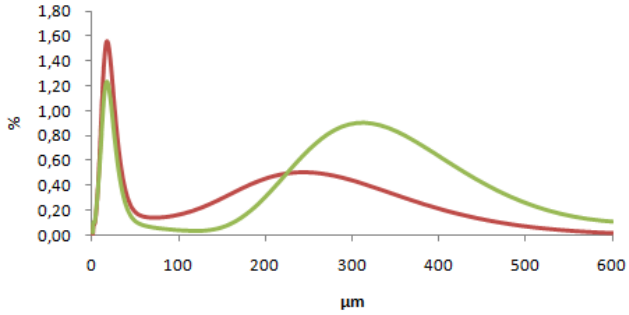

Figura 26 – Distribuição do tamanho de partículas do pó da casca de jambo atomizado a 175 ºC
com 15% de maltodextrina 10DE.

A Figura 27 apresenta o gráfico com a distribuição do tamanho de partículas do tratamento 3 (205 ºC e 5% MD). Os valores médios para o diâmetro apresentaram duas faixas: entre 21 e 26 µm e 150 e 190 µm. A Figura 28 mostra o tratamento 4 (175 ºC e 5% MD) onde foram encontrados os valores médios 23,8 a 26,7 µm e 191 µm.

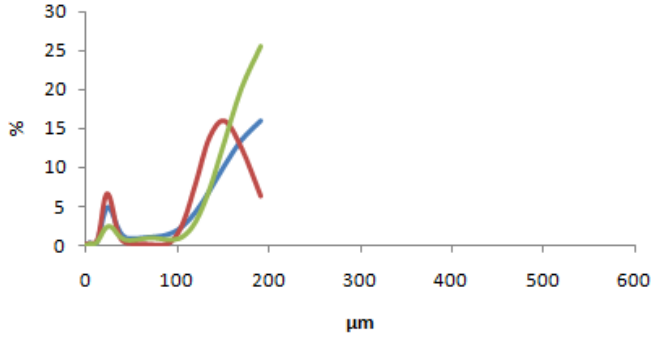

Figura 27 – Distribuição do tamanho de partículas do pó da casca de jambo atomizado a 205 ºC
Com 5% de maltodextrina 10DE).

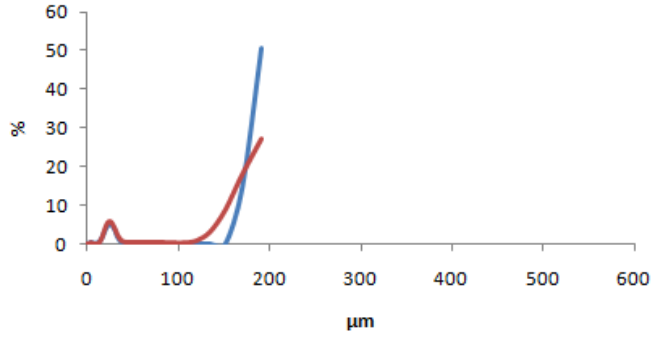

Figura 28 – Distribuição do tamanho de partículas do pó da casca de jambo atomizado a 175 ºC
com 5% de maltodextrina 10DE).

As Figuras 29, 30, 31 e 32 mostram os gráficos de tamanho de partículas dos tratamentos 5, 6, 7 e 8, respectivamente. A Tabela 23 apresenta as faixas de diâmetros das partículas dos tratamentos citados. Esses tratamentos foram realizados na mesma temperatura de entrada de ar (190 ºC) e mesma concentração da maltodextrina (10% MD). Outros autores encontraram resultados semelhantes para tamanho de partículas de corantes encapsulados (SANTOS *et al.*, 2005; ERSUS e YURDAGEL, 2007; TONON *et al.*, 2010).

Tabela 23 – Distribuição do tamanho de partículas em função do tratamento

Tratamento	Diâmetro médio das partículas (µm)
5	19,5 a 20,7
6	21,9 a 23,2
7	21,1 a 22,5 - 242,0 a 263,6
8	26,8 a 30,9

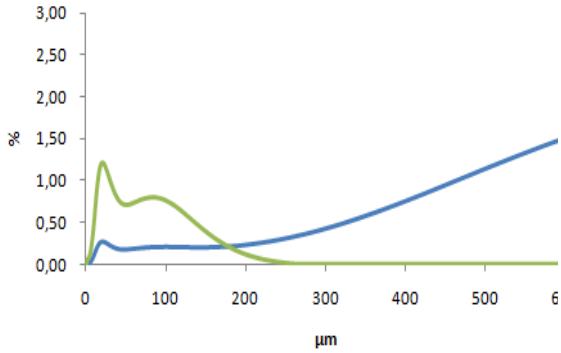

Figura 29- Distribuição do tamanho de partículas do pó da casca de jambo atomizado a 190 ºC com 10% de maltodextrina 10DE.

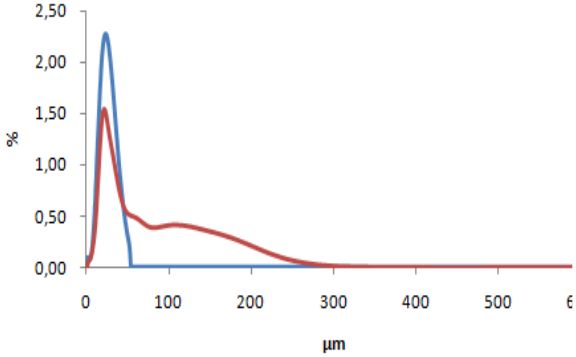

Figura 30 - Distribuição do tamanho de partículas do pó da casca de jambo atomizado a 190 ºC com 10% de maltodextrina 10DE.

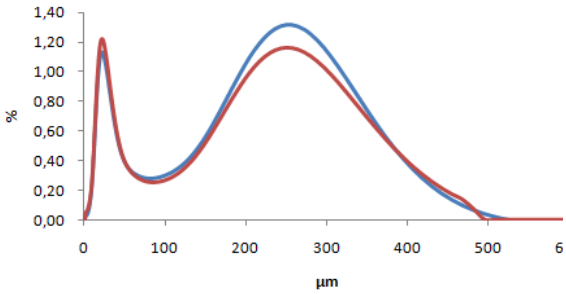

Figura 31 - Distribuição do tamanho de partículas do pó da casca de jambo atomizado a 190ºC com 10% de maltodextrina 10DE.

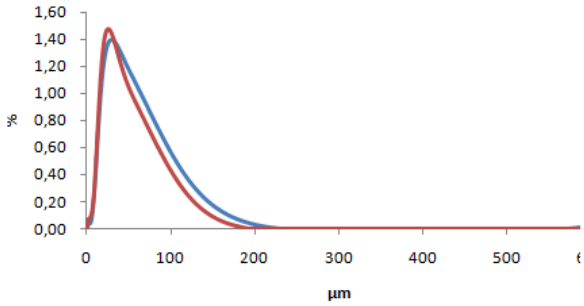

Figura 32 - Distribuição do tamanho de partículas do pó da casca de jambo atomizado a 190 ºC com 10% de maltodextrina 10DE.

A Figura 33 apresenta o gráfico do tratamento 12 que difere dos tratamentos anteriores (5, 6, 7 e 8) somente na concentração da maltodextrina, que foi de 17,5%. Os valores médios encontrados para os diâmetros das partículas foram: 21,3 a 23,2 e 235,1 a 241,9 µm.

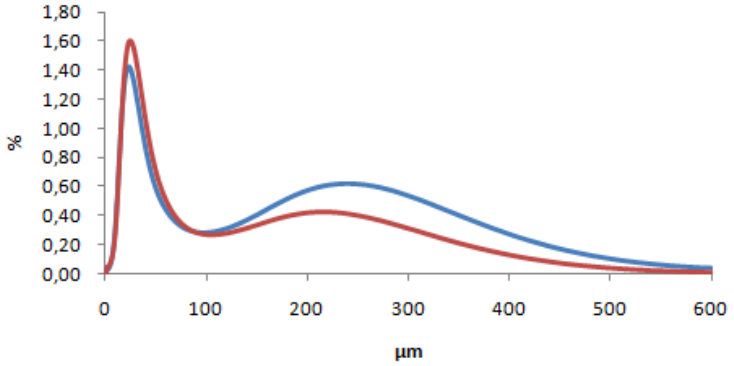

Figura 33 – Distribuição do tamanho de partículas do pó da casca de jambo atomizado a 190 ºC
Com 17,5 % de maltodextrina 10DE.

As figuras 34 e 35 mostram os gráficos dos tratamentos 9 e 10, onde os valores médios encontrados para os diâmetros das partículas foram: 7,60 a 8,05 e 26,0 a 27,5 µm (T9) e 60,9 a 70,4 e 193,0 a 222,9 µm (T10). De acordo com os resultados encontrados, o aumento da temperatura produziu partículas de maiores diâmetros, o que pode ser devido à maior expansão causada pelas temperaturas mais altas. De acordo com Reineccius (2001), os processos realizados em temperaturas mais elevadas produzem partículas maiores que aqueles realizados em temperaturas mais baixas, já que a secagem mais rápida promove a formação mais imediata de uma estrutura, evitando, assim, que as partículas encolham durante a secagem. Quando a temperatura do ar de secagem é baixa, a partícula fica mais encolhida e, dessa forma, com diâmetro menor.

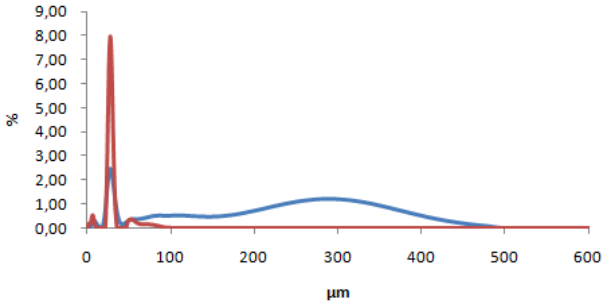

Figura 34– Distribuição do tamanho de partículas do pó da casca de jambo atomizado a 169 ºC com 10% de maltodextrina 10DE.

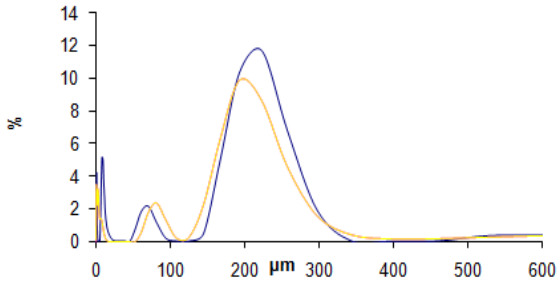

Figura 35 – Distribuição do tamanho de partículas do pó da casca de jambo atomizado a 211 ºC com 10% de maltodextrina 10DE.

5.4.8 Avaliação da Cor

A cor consiste na percepção visual que resulta da detecção da luz após interação com um objeto. As medidas de cor necessitam da mensuração de três coordenadas independentes L*, a* e b*; onde L* representa a luminosidade da superfície, o a* quantifica a coordenada vermelha (a* □ 0) e verde (a* □ 0), o b* registra a coordenada amarela (b* □ 0) e azul (b* □ 0) (QUEK *et al.*, 2007). A Tabela 24 apresenta os valores obtidos para tratamento estatístico para a luminosidade do pó da casca de jambo dos diferentes tratamentos. A análise estatística encontra-se no anexo 6 e mostrou que houve diferença estatística entre as medias dos tratamentos, mas o coeficiente de regressão não foi significativo (muito baixo, sem ajuste dos dados) para a coordenada de cor L*. O que mostra uma dispersão grande dos dados. As médias dos resultados para luminosidade encontram-se no anexo 6, sendo que o E12 apresentou maior luminosidade do pó da casca de jambo, quando a concentração de MD foi de 17,5 % quando comparado a E10 com 31,98 de luminosidade e com 10 % de MD. A maior concentração de maltodextrina promoveu um aumento da luminosidade da amostra. Na temperatura de 211 ºC foi observado o menor valor para L* (31,98), o que era esperado, pois outros autores também encontraram resultados semelhantes (ABADIO, 2004; QUEK *et al.*, 2007, VALDUGA, 2008; BARBOSA, 2010).

Tonon et al. (2009) trabalharam com secagem de açaí por *spray drying* e verificaram que o aumento da temperatura resultou em pós com menor luminosidade, o que pode estar relacionado à maior retirada de água (menor umidade), que resultou em produtos um pouco mais concentrados e, consequentemente, mais escuros.

Concluiu-se nesse trabalho que o aumento da concentração da maltodextrina produziu um pó com maior luminosidade (5 % → 17,5 %) enquanto que o aumento da temperatura deixou-o mais opaco.

Tabela 24 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para o L* (%) do pó da casca de jambo – cor L

	Coeficiente de Regressão	Desvio Padrão	t(6)	p-valor
Média*	68,3696	8,3221	8,2154	0,0002
(1) Temperatura (L)	-5,1004	5,8934	-0,8654	0,4200
Temperatura (Q)	-1,6066	6,6061	-0,2432	0,8159
(2) % MD (L)	14,2541	5,8934	2,4186	0,0519
% MD (Q)	-11,9381	6,6067	-1,8069	0,1208
1 L x 2 L	-2,7025	8,3221	-0,3247	0,7564

* Fator estatisticamente significativo (95% confiança)

Em relação à coordenada a* (intensidade de cor vermelha) o tratamento estatístico encontra-se na Tabela 25. Onde houve diferença significativa entre os tratamentos (anexo 6). O melhor ajuste dos dados foi obtido pela equação $a^* = 18,89 + 3,37\%MD - 6,07\%MD^2$. Houve efeito isolado da concentração de MD sobre a intensidade de cor vermelha, na concentração de MD foi de 10 % e temperatura de entrada da amostra de 190 (E6).

Tabela 25 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para o a* (%) do pó da casca de jambo – cor a (vermelho)

	Coeficiente de Regressão	Desvio Padrão	t(6)	p-valor
Média*	18,8981	1,5566	12,1408	1,8980
(1) Temperatura (L)	0,0755	1,1023	0,0685	0,9476
Temperatura (Q)	0,0041	1,2357	0.0033	0,9974
(2) % MD (L)	3,3760	1,1023	3,0627	0,0221
% MD (Q)	-6,0066	1,2357	-4,8608	0,0028
1 L x 2 L	-1,1375	1,5566	-0,7308	0,4924

* Fator estatisticamente significativo (95% confiança)

De acordo com o gráfico da figura 36, a coordenada a* (vermelha) apresentou valores que variaram de 9,94 a 19,07, sendo que na temperatura de 190 ºC e 10% MD ocorreu a maior retenção da cor vermelha. A menor retenção foi observada na temperatura de 175 ºC e 5% MD, o que mostra a importância da concentração do carreador.

A análise estatística do parâmetro a* (Tabela 26), cujos dados encontram-se no anexo 6 mostrou que o $F_{calculado}$ (23,3779) foi maior que o

$F_{tabelado}$ (4,2565), o que comprova que houve diferenças significativas entre os tratamentos.

Tabela 26 – Análise de variância do planejamento fatorial para cor a*do pó da casca do jambo

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$
REGRESSÃO	329,23	2	164,6126	23,3779	4,2565
RESIDUOS	63,37	9	7,0413		
TOTAL	392,60	11			

Tonon *et al*. (2009) verificaram que a intensidade de cor vermelha (a*) aumentou no açaí em pó microencapsulado com o aumento da temperatura de 138 para 170 ^{0}C, e que o aumento da concentração da maltodextrina provocou diminuição do parâmetro a*. Outros autores também observaram a retenção da cor vermelha (Valduga, 2008; Tonon, 2008). No entanto o R^2 foi de 0,8519 o que mostra pouca correlação entre os resultados.

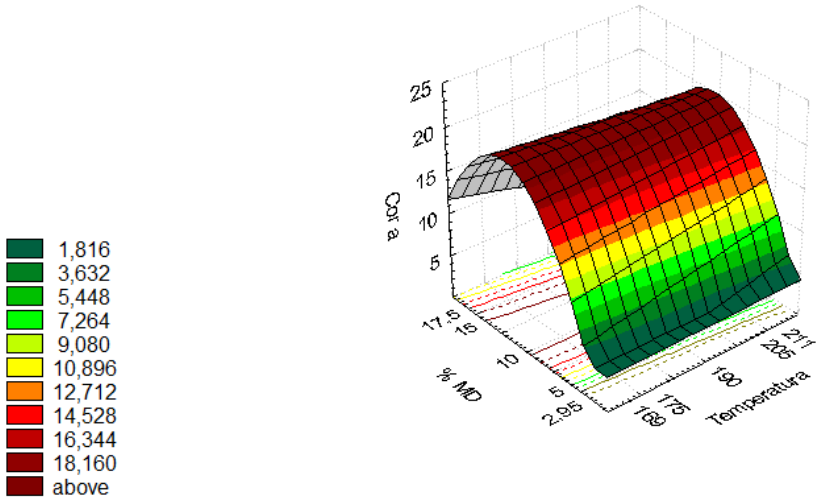

Figura 36 - Gráfico de superfície de resposta para os valores da cor a*.

A coordenada b*,que representa a intensidade do amarelo apresentou valores que variaram de 8,97 a 10,54, sendo que na temperatura de 190 ºC e 10% MD ocorreu a maior retenção da cor amarela. No entanto somente as médias estatísticas foram significativas, conforme mostra a Tabela 27, indicando que não houve correlação com as diferentes temperaturas e

concentração de maltodextrina, ocorrendo diferenças só na média do experimento.

Tabela 27 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para o L* (%) do pó da casca de jambo – cor b*

	Coeficiente de Regressão	Desvio Padrão	t(6)	p-valor
Média*	10,1387	1,2738	7,9593	0,0002
(1) Temperatura (L)	-0,2707	0,9021	-0,3002	0,7742
Temperatura (Q)	0,3944	1,0112	0,3899	0,7100
(2) % MD (L)	1,7315	0,9021	1,9195	0,1033
% MD (Q)	-1,9747	1,0112	-1,9527	0,0987
1 L x 2 L	-0,1175	1,2738	-0,0922	0,9295

* Fator estatisticamente significativo (95% confiança)

5.4.9 Rendimento (%)

O rendimento de um processo está relacionado às condições gerais do processamento. Na Tabela 28 são mostrados os coeficientes de regressão e desvio padrão do rendimento (%), sem excluir os termos não significativos, com 5% de significância. A análise estatística dos resultados mostrou que somente o termo quadrático da % MD apresentou variação significativa a um nível de confiança de 95%. Para essa resposta o $F_{calculado}$ (8,3146) foi maior que o $F_{tabelado}$ (4,9646) (Tabela 29), comprovando que houve diferença significativa entre as médias do rendimento (%) do pó da casca de jambo, que variaram de 49,14 a 78,00 % (anexo 7). No entanto o coeficiente de correlação foi de 0,6476 o que mostra pouca correlação entre os resultados.

Tabela 28 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para o rendimento (%) do pó da casca de jambo.

	Coeficiente de Regressão	Desvio Padrão	t(6)	p-valor
Média*	66,7910	7,8325	8,5274	0,0001
(1) Temperatura (L)	3,6316	5,5467	0,6547	0,5369
Temperatura (Q)	1,3808	6,2181	0,2221	0,8316
(2) % MD (L)	9,3099	5,5467	1,6784	0,1443
% MD (Q)*	-16,6766	6,2181	-2,6819	0,0364
1 L x 2 L	-0,3225	7,8326	-0,0412	0,9685

* Fatores estatisticamente significativos (95% confiança)

O maior rendimento foi encontrado no tratamento com 17,5% de MD e temperatura de secagem de 190 ºC, já o menor rendimento foi alcançado com 5% de MD e temperatura de 175 ºC. A equação encontrada para essa análise foi: 66,79 - 16,68 % MD^2. De acordo com Souza (2004) vários fatores interferem no rendimento de um processo como a temperatura de entrada do ar de secagem, vazão de alimentação, etc. A Figura 37 mostra o gráfico de superfície de resposta do rendimento.

Tabela 29 - Análise de variância do planejamento fatorial para o rendimento (%) do pó da casca de jambo.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$
Regressão	1896,92	1	1896,919	8,3146	4,2565
Resíduos	2281,44	10	228,144		
Total	4178,36	11			

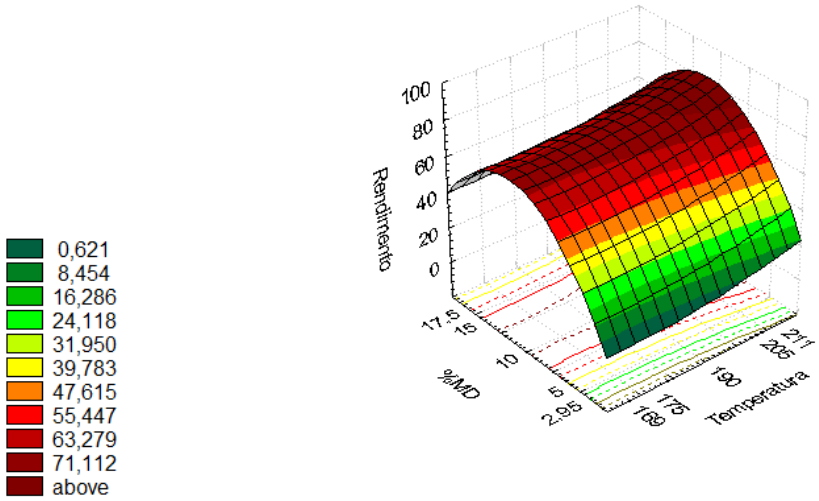

Figura 37 – Gráfico de superfície de resposta para os valores de rendimento (%).

5.4.10 Teor de antocianinas do pó da casca de jambo

A determinação do teor das antocianinas no pó da casca do jambo foi um fator importante para se calcular a retenção desses corantes, e assim avaliar as condições de processo. A Tabela 30 apresenta os coeficientes de regressão e desvio padrão do teor de antocianinas, sem excluir os termos não significativos, com 5% de significância. A análise estatística dos resultados

mostrou que o teor de antocianinas foi influenciado pela temperatura do ar de secagem, pois o aumento da temperatura provocou uma queda acentuada no teor das antocianinas, o que segundo Tonon *et al.* (2009) se deve à alta sensibilidade desse pigmento a temperaturas muito elevadas. Pela análise da variância (Tabela 31) o $F_{calculado}$ (11,5446) foi maior que o $F_{tabelado}$ (4,9646) o que comprova que houve diferença significativa entre os teores de antocianinas do pó do jambo, que variaram de 3,40 a 33,49 mg.100 g^{-1} (anexo 8). Figura 38 mostra o gráfico de superfície de resposta para os valores de antocianinas. O coeficiente de correlação foi de 0,8716 o que mostra boa correlação entre os resultados. Essa relação pode ser explicada pelo efeito da equação:

Teor de antocianina = 28,17 - 8,39 Temperatura - 5,80 $Temperatura^2$ - 8,72 % MD^2

Tabela 30 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do planejamento fatorial para o teor de antocianinas (mg.100 g^{-1}) do pó da casca de jambo.

	Coeficiente de Regressão	Desvio Padrão	t(6)	p-valor
Média*	28,1686	2,7584	10,2121	5,14E-05
(1) Temperatura (L)*	-8,3953	1,9534	-4,2978	0,0051
Temperatura (Q)*	-5,8056	2,1898	-2,6512	0,0379
(2) % MD (L)	3,1011	1,9534	1,5875	0,1635
% MD (Q)*	-8,7229	2,1898	-3,9834	0,0072
1 L x 2 L	-1,3750	2,7584	-0,4986	0,6359

* Fatores estatisticamente significativos (95% confiança)

Tabela 31 - Análise de variância do planejamento fatorial para o teor de antocianinas (mg.100g^1)do pó da casca de jambo.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$
Regressão	1155,37	3	385,1235	11,5446	4,0662
Resíduos	266,88	8	33,3596		
Total	1422,25	11			

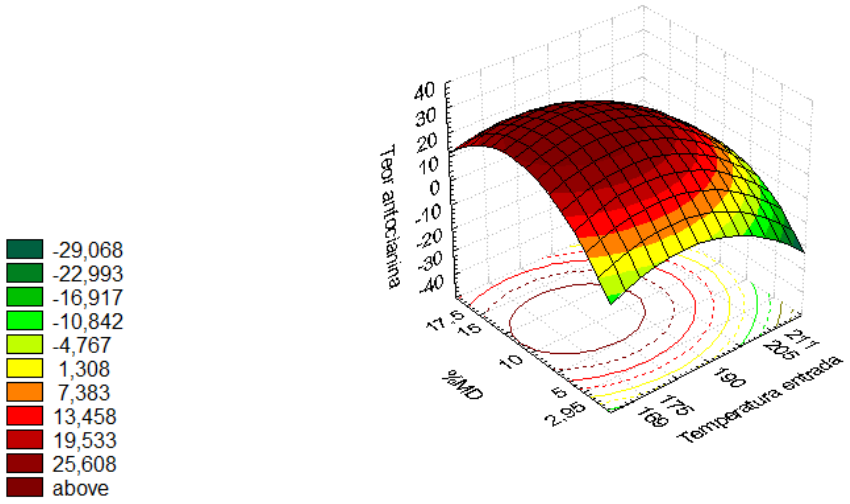

Figura 38 – Gráfico de superfície de resposta para os valores de antocianinas.

5.5. Considerações Finais:

Baseado nos estudos realizados e comparando os resultados obtidos para as diversas variáveis são feitas as seguintes considerações, avaliando os melhores resultados para cada análise;

No que se refere ao percentual de umidade em base úmida e base seca, os experimentos E1(205^0 C – 15 %MD) e E12 (190^0 C- 17,5%MD), foram os que apresentaram as menores percentual de umidade. O que favorece as condições de processamento, sendo mais estável para armazenamento.

A Aw teve o seu melhor resultado nos experimentos E2 (175^0 C – 15%MD) e E12 (190^0 C- 17,5%MD), beneficiando a parte microbiológica que é importante na indústria de alimentos.

Para a solubilidade, não houve experimento que apresentasse diferença significativa, porém o pó obtido no experimento E12 resultou no valor de solubilidade (99,06 %).

Os melhores valores de rendimento foram alcançados nos experimentos E2 e E12, o que pode ser atribuido à maior quantidade de maltodextrina empregada. No que concerne ao teor de antocianinas, o melhor experimento foi o E5 (190^0 C – 10 %MD), apresentando um teor de 33,49 mg/L^{-1}.

Diante do exposto, pode-se concluir que os melhores experimentos para a maioria dos ensaios das variáveis foram E2 e E12, entretanto para teor de antocianinas e a intensidade da cor vermelha (a*) foram os ensaios E5, ambos realizados a 190^0C e 10 %MD.

Capítulo 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As características físicas avaliadas do fruto do jambeiro, como o alto teor de umidade, diâmetro longitudinal e transversal e rendimento de polpa o caracterizam como um fruto carnoso, suculento e adequado tanto para o consumo natural, quanto para fabricação de produtos industrializados em (compotas , polpa congeladas e doces em massa)

A pesquisa bibliográfica realizada mostrou que há uma enorme carência de dados de extração, purificação e caracterização dos corantes do pó da casca de jambo, o que praticamente impossibilitou a comparação de dados.

Em relação às características físicas e químicas da casca do jambo, foi constatado que é possível o seu aproveitamento na fabricação de geléias , enriquecimento de produtos e sucos, em função do seu pH baixo , acidez elevada, alto teor de antocianinas, ácido ascórbico , fibras, proteínas, lipídeos, fibras, carboidratos , cálcio .

As análises realizadas por CLAE mostram que antocianina identificada no extrato da casca de jambo foi a cianidina-3-O-glicosídeo, cabendo ressaltar que não há menção na literatura quanto a essa identificação em frutos de jambeiro.

Na caracterização físico-química do pó da casca do jambo,constatou-se que houve um decréscimo do percentual de umidade (bu – bs) com o aumento da concentração da maltodextrina e da temperatura. Sendo que o ensaio E1(205^0C – 15% de foi considerado o mais indicado para obtenção do pó com menor teor de umidade.

Nas condições dos experimentos como esperado, as concentrações mais altas do carreador (MD a 15 e 17,5 %) levaram aos menores valores de atividade de água (Aw) e aos melhores rendimentos.

A melhor luminosidade (L*) foi obtida com aumento da concentração de MD% e redução da temperatura. A maior intensidade da cor vermelha (a*), ocorreu com a temperatura de 175^0C e 5 % de MD, indicando que o aumento da temperatura e diminuição do agente carreador aumenta a retenção da cor no produto.

A melhor condição para obtenção de antocianinas no produto, foi a do E5 (190 ^{0}C a 10 %MD).

Na morfologia das micropartículas houve predominância de forma lisa, caracterizando melhor escoamento do produto e algumas levemente rugosa como esperado. As partículas apresentaram diâmetros muito variados, com predominância de tamanho de partículas entre: 19,5 a 263,60 µm, caracterizando aglomeração do produto.

Não foi possível obter uma faixa de temperatura e carreador otimizada para todas as variáveis analisadas. Como o objetivo é a obtenção de corantes

em uma avaliação inicial, pode-se considerar os ensaios E5 e E6 como otimizados para obtenção do corante da casca do jambo. Embora as outras variações também sejam consideradas importantes no processo de obtenção.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Conforme já apontado, ainda há muito que estudar em relação ao aproveitamento do jambo para a obtenção de corantes para uso industrial.Para a continuidade desta pesquisa, sugere-se:

Otimização das condições operacionais empregando maltodextrina como carreador.

Avaliação de outros carreadores e outras temperaturas para a obtenção do pó da casca de jambo.

Estudos de estabilidade em uma faixa ampla de temperatura.

Avaliação da aplicação do pó da casca de jambo em alimentos.

Capítulo 7

REFERÊNCIAS

ABADIO, F.D.B., DOMINGUES, A.M., BORGES, S.V., OLIVEIRA, V.M., Physical . Properties of powdered pineapple (Ananás comosus) juice – effect of maltdextrin concentration and atomization speed**. Journal of Food Engineering,** v.64, n.3, 285–287, 2004.

AHMAD F. B.; ISMAIL G. Medicinal plants used by kadazandusunCommunities around crocker range,2003**. ASEAN Review of Biodiversity an Environmental Conservation (ARBEC).** @Disponívelem**:**<http://www.arbec.com.my/pdf/art1janmar03.pdf>. Acesso em: 24 out.2010

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

ALMEIDA, F.C.A., RIBEIRO, C.F.A., TOBINAGA, S., GOMES, J.P. Otimização do processo de secagem osmótica na obtenção de produtos secos da manga Tommy Atkins. Ver. Brás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 576-584, dez. 2005.

AMAYA-FARFAN, J.; DOMENE, S. M. A.; PADOVANI, R. M. DRI: Síntese comentada das novas propostas sobre recomendações nutricionais para antioxidantes. **Revista de Nutrição,** v. 14, n. 1, p. 71-78, 2001.

ALTRIA, K.D.; Capillary Electrophoresis Guide book**: Principle**

Operation, and Applications Humana Press: New York, 1996.

ANCOS, B.; IBAÑEZ, E.; REGLERO, G. & CANO, M. P. Frozen storage effects on anthocyanins and volatile compounds of raspberry fruits. **Journal Agriculture Food Chemistry** .v.48: 873-879, 2000.

ANDRADE, J.S.; ARAGÃO, C.G.; FERREIRA, S.A.N. Caracterização física e química dos frutos de Araçá-Pêra (*Psidium acutangulum* D.C.) **Acta Amazônica,** v. 23, n. 2-3, p. 213- 217, 1993.

AQUINO, L.P.; FERRUA, F.Q.; BORGES, S. V.; ANTONIASSI, R.; CORREA, J. L. G.; CIRILO, M. A. Influência da secagem pequi (*Caryocar brasiliense Cam.*) na qualidade do óleo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, p. 354-357, 2009.

ARAÚJO, L.C.; ANDRADE, S.A.C.; Desidratação Osmótica do Jambo Vermelho (Syzygium malaccense). **XX Congresso Brasileiro de Fruticultura**, Vitória /Espírito Santo. 2008.

ARCT, J.; OBORSKA, M.; MOJSKI, A.; BINKOWWSKA B.; SWIDZIKOWSKA, B. Common Cosmetic Hydrophilic Ingredients as Penetration Modifers of Flavonoids", Int. **Journal. Cosm. Science**. 24; 357, 2002.

ASCHERI, D.P.R. ; MARQUEZ, M.O.M.; MARTUCCI, E.T. Microencapsulação de óleo essencial de laranja: Seleção de material de parede. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. supl., p. 1-6, 2003.

ATTOE, E.L. VON ELBE, J. H. Photochemical Degradation of Betanine and Selected Anthocyanins**. Journal of Food Science**, v.46, p.1934 – 1937, 1981.

AUGUSTA, I.M.; RESENDE, J.M.; BORGES, S.V.; MAIA, M.C.A.; COUTO,M.A.P.G. Caracterização física e química da casca e polpa de jambo vermelho (Syzygium malaccensis, (L.) Merryl & Perry). **Ciência e Tecnologia de Alimentos** (Impresso)[JCR], v. 30, p. 928-932, 2010.

AZEREDO, H.M.C. Encapsulamento: Aplicação à Tecnologia de Alimentos. **Alimentação. Nutrição.**, Araraquara v. 16, n. 1, p. 89-97, jan./mar. 2005.

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

BARBOSA, S.J.Qualidade de suco em pó de mistura de frutas obtido por spray drying. **Dissertação de Mestrado.** Janaúba-MG. Universidade Estadual de Montes Claros. 107p. 2010.

BARBOSA- CANOVAS, G.V.; JULIANO, P. Physical and chemical properties of food powders. In: Encapsulated and Powdered Foods (edited by C. Onwulata). pp. 39–71. **Boca Raton**, FL, USA: Taylor & Francis, 2005.

BARBOSA, M.I.M.J., BORSARELLI, C.D.; MERCADANTE, A.Z. Light stability of spray-dried bixin encapsulated with different edible polysaccharide preparations. **Food Research International**, v. 38, n. 8-9, p. 989-994, 2005.

BARROS, F.A.R.; STRINGHETA, P.C. Microencapsulamento de antocianinas. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, v.** 36, p. 273-279, 2006.

BATE-SMITH, E.C. Paper chromatography of anthocyanins and relate substances in petal extracts. **Nature,** 161, 835, 1948.

BIRKOFFER, I.; KAISER, C.; MEYER – STOLL, A.; SUPPAN, F.; Z.; Naturforsh.1962, 17b, 352. **Apud Bányai** 1972.

BHANDARI, B.R.; HOWES, T. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. **Journal of Food Eng**., 40, 71-79, 1999.

BLOT, W.J., LI, J-Y., TAYLOR, P.R. Nutrition intervention trials in Linxian, China: Supplementation with specific vitamin/mineral combinations, cancer incidence and disease-specific mortality in the general population. **Journal of the National Cancer Institute**, Bethesda, v. 85, p. 1483-1492, 1993.

BOBBIO, F.O.; BOBBIO. P. A. Introdução à Química de Alimentos. **São Paulo: Varela** , 223 p. 1995.

BOBBIO, F.O.,DRUZIAN, J.I.; ABRÃO, P.A.; BOBBIO, P.A.; FADELLI, S. Identificação e Quantificação das Antocianinas do Fruto do Açaizeiro (Euterpe oleracea) Mart. **Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas**,v.20, n. 3, p.388-390, 2000.

BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O.; Química de processamento de alimentos, **Varela:** São Paulo, 3^0 ed., 2001.

BORGES, S.V.; MARTUCCI, E.T.; MÜLHER, C.O. Optimização of the Extraction of Chollesterol From Dehydrated Egg Yolk Using Acetone**.** **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, 29: 687-690, 1996.

BRAGA, M.E.M.; LEAL, P.F.; CARVALHO, J.E.; MEIRELES, M.A.A. Comparisono of Yield and Antioxidant of Turmeric (curcuma longa L.). Extracts

Obtained Using Variuos Techniques. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, n.22, p.6604-6611, 2003.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Coordenação-Geral da Política de Alimentação e Nutrição. **Guia alimentar para a população brasileira**: promovendo a alimentação saudável. Brasília: Ministério da Saúde, 2005. 236p.

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

CAMPOS, D.D.P. Extração, purificação e isolamento de antocianinas de jambolão e avaliação dos seus efeitos biológicos (*Syzygium cuminii*). **Dissertação** (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP, 2006.

CARDOSO, R.L.; ONIGENO, A.E.; COSTA, J.A; SANTIAGO, S.M. Influência de diferentes temperaturas de estocagem no teor de acidez total, sólidos solúveis totais e pH do Jambo (*Eugenia malaccensi*s). **Magistra**, 12 (1/2): 1 – 7, 2000.

CARDOSO, R.L., SRUR, A.U.O. Características sensoriais do jambo (*Eugenia malaccensis, Lin.*) enlatado. **Magistra**, n. 9, p. 7-15, 1996.

CARDOSO, R. L. Estabilidade de geléia de jambo vermelho(*Eugenia malaccensis,* L.*)* em copo de vidro. 157 f. **Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos)** –Universidade Estadual de Campinas, Campinas,1994.

CARREÑO-DIAZ, R.; GRAU, N. Anthocyanin pigments in *Dioscorea Tryphida* L. **Journal Food Science**., 42, 615-617, 1977

CARDOSO, R.L. Enlatamento do jambo (*Eugenia malaccensis*,Lin.) Seropédica: UFRRJ, 84p. (**Tese de mestrado**).1986.

CAVALCANTE, P.B. Frutas Comestíveis da Amazônia. **II IMP, Museu Paraense**; Emílio Goedi, Belém, p. 24-25, 1974.

CHANDRA, A.;RANA, J.; LI, Y.; Separation, Identification quantification, and Method Validation of Anthocyanis in Supplement Raw Materials by HPLC and HPLC- MS, **Journal Agriculture Food Chemistry**., 49 ; 3515 , 2001.

CHEN, H. T.; YAMAMOTO, H. Y. Kinetic of Anthocyanins in Royalty Grapes**. Journal of Science**, v. 32, p. 66 – 74, 1967.

CONSTANT, P. B. L. Microencapsulamento de bixina: agentes encapsulantes, avaliação da qualidade e aplicações. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa 136 f. 1999.

CONSTANT,P.B.L.; STRINGHETA, P.C. Microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.36, n.1, p. 12 – 18, 2002

CONSTANT P.B.L. Extração, caracterização e aplicação de antocianinas de açaí (Euterpe oleraea, M). **Tese de Doutorado**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa 183p. 2003.

CORANTES NATURAIS. **Revista Aditivos & Ingredientes,** n.75, 38-48, 2011.

COSTA, C.T.; HORTON, D.; MARGOLIS, S.A.; Analysis of Anthocyanins in Foods by Liquid Chromatography, Liquid Cromathograply-Mass Spectrometry and Capillary Electrophoresis, **Journal of Chromatography.** A, 881, 2000.

COSTA, R.S., OLIVEIRA, I.V.M., MÔRO, F.V., MARTINS, A.B.G. Aspectos morfológicos e influência do tamanho da semente na germinação do jambo-vermelho. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 28, n. 1, p. 117-120, Abr. 2006.

DAIUTO, E.R.; CEREDA, M.P. Influência da granulometria de grânulos de amido sobre a densidade aparente de extratos atomizados. **Revista Ciência. Farmacologia. Básica Aplicada,** v. 27, n.1, p.51-56, 2006.

DEYMONAZ, C.; HOBSON, M.; D.; GUIDINGER, N. Spray drying. Disponível em : http: // www.wsu.edu/~gmhyde/433_web_pages98/spray-dry/spray-drying-intro.htm. Acesso em 22 abril de 2002.

DESAI, K.G.H; PARK, H.J. Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients. **Drying Technology**, V. 23, n. 7, p. 1361-1394, 2005.

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

DIB TAXI, C. M. A.; SANTOS, A. B. ; MENEZES, H. C. ; GROSSO, C. R. F. Efeito da temperatura de secagem e da percentagem de encapsulante no rendimento do suco de camu-camu (*Myrciaria dubia*) microencapsulado em spray dryer. **Anais do XVII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Fortaleza, 2000.

DONADIO, C.D.; NACHTGAL, J.C.; SACRAMENTO, C.K. **Frutas exóticas.** Jaboticabal: FUNEP, 279 p,1998.

DONNER, H.; GAO, L. & MAZZA, G Separation and characterization of simple and malonylated anthocyanins in red onions, *Allium cepa L.* **Food Reserch. International**. 30: 637 – 643, 1997.

DZIEZAK, J.D. Microencapsulation and encapsulated ingredients.**Food Technology**, (April), 136–151.1988.

EINBOND, L. S.; REYNERTSON, K. A.; LUO, X.; BASILE, M.J.; KENNELY, E.J. Anthocyanin antioxidants from edible fruits**. Food Chemistry**. v.84, 23-28, 2004.

ERSUS, S. e YURDAGEL, U. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (Daucuscarota L.) by spray dryer. **Journal of Food Engineering**, 80, 805–812, 2007.

ESCRIBANO-BAILÓN, M.T.; SANTOS-BUELGA, C.; RIVAS-GONZALO, J.C. **Journal Chromatography**.129, 1054, 2004.

FALCÃO, M.A., PARALUPP, N.D., CLEMENT, C.R. Fenologia e produtividade do jambo (*Sygygium malaccensis*) na Amazônia Central. **Acta Amazônica**, v. 32, N. 1, p. 3-8, 2002.

FALCÃO L.D.; BARROS, D.M.; GAUCHE, C.; LUIZ MTB. Copigmentação intra e intremolecular de antocianinas: uma revisão. **CEPPA**, 21 : 351- 366. 2003.

FALCÃO A.P.; CHAVES, E.S.; KUSKOSKI E.M.; FETT, R.; FALCÃO, D.L.; BORDIGNON-LUIZ, T. Índice de polifenóis, antocianinastotais e atividade antioxidante de um sistema modelo de geléiade uvas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 27: 637-642. 2007.

FÁVARO-TRINDADE, C.S; PINHO, S.C.; ROCHA, G. A. Revisão: microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, p. 103-112, 2008.

FENNEMA, O.R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L. **Química de Alimentos de Fennema**. São Paulo: Artmed, 900p, 2010.

FRANCO, G. textobásico e tabela de composição de alimentos. In:Franco G., **Nutrição.6ª.ed. Atheneu, Rio de Janeiro**, p. 133-162.1982.

FRANCIS, F.J., Color and pigment measurement in fresh Cranberries. **Proceedings of American Society for Horticulture Science.** n.69, p. 296 – 301. 1957.

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

FULEKI. T. Quantitative Methods for Anthocyanins. I- Extraction and Determination of Total Anthocyanin in Cranberries. **Journal of Food Science**, V. 33.p. 72 – 7, 1968a.

-------. Anthocyanins in Red Onion , ALLIUM cepa. **Journal of Food Science, v**. 36, 101–104, 1971.

FULEKI, T.; FRANCIS, F.J. Determination of Total Anthocyanin and Degration Index for Cranberries Juice. **Journal of Food Science,** 33, 78–82, 1968b.

GAO, L.& MAZZA, G. Characterization,quantitation and distribution of anthocyanins and colorless phenolics in sweet cherries. Extraction of Anthocyanin Pigments from Purple Sunflouer Hulls **Journal Agriculture Food Chemistry**., 43: 343 – 346, 1995.

GAO, Y.; CAHOON, G.A. High performance liquid chromatographic analysis of anthocyanins in the red seedless table grape Reliance. **Amazonic Journal of Enology**., v. 46, 339-345, 1995.

GARZON, G. Anthocyanins as Natural Colorants And Bioactive Compounds : A Review. **ACTA Biology Colomb**. 13, não.3, p.27– 36. ISSN 0120-548X.2008.

GAVA, A.J**.** Tecnologia de *alimentos*: Princípios e aplicações. **São Paulo**: **editora Nobel**, 2009, 512p.

GONZÁLEZ, S.; ASTNER, S.; AN, W.; GOUKASSIAN, D. & PATHAK, M. A.Dietary Lutein /Zeaxanthin decreases ultraviolet B-induced epidermal hyperproliferation and acute inflammation in hairless mice. **Journal of Investigation Dermatology**. 121,399-405, 2003.

GERVASIO, A. P. G.; LAVORANTE, A. F.; MORAES, M. C. B.; GINÉ, M. F. G.;MIRANDA, C. E. S.; CARRILHO, E.; **Quimica Nova** *, 26*, 65. 2003

GHARSALLAOUI, A.; ROUDAUT, G.; CHAMBIN, O.; VOILLEY, A. SAUREL, R. Applications of spray- drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, v. 40, n.9, p. 1107 – 1121, 2007.

GIBBS, B.F.et al. Encapsulation in the food industry: a review. **Internation Journal Food Science Nutrition,** v.50, p.213-224, 1999.

GIUST, M.M.; RODRIGUEZ-SAONA, L.E.; BAGGET, J.R.; REED, G.L.; DURST, R.W.; WROLSTAD, R.E.; **Anthocyanin Pigment Composition of Red Radish Cultvars as Potential Food Colorants**, V. 63 , 219 ; 1998.

GIUST, M. M., RODRIGUEZ-SAONA, L. E., GRIFFIN, D., & WROLSTAD, R. E. Electrospray and tandem mass spectroscopy as tools foranthocyanin characterization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 47, 4657–4664,1999.

GIUSTI, M.M.; WROLSTAD, R.E. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. In: R.E. WROLSTAD, (Ed.). Curr ent **Protocols in Food Analytical Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, p. Fl 2.1-2.13, 2001.

------. Unit Fl.2: Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. In R.E.WROLSTAD (Ed.), handbook of Analytical Food Chemistry (pp. 19 - 31). **New York: John Wiley & Sons**, 2005.

GONDIM, J. A. M.; MOURA, M.F.V.; DANTAS, A.S.; MEDEIROS, R.L.S.; SANTOS, K.M. Composição centesimal e de minerais em cascas de frutas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 825-827, 2005.

GOIFFON, J.P.; MOULY, P.P.; GAYDOU, E.M.; Anthocyain Pigment Determination in Red Fruit Juices, Concentrated Juices and Syrups Using liquid Chromatograph, **Analitycal Chemistry. Acta.** 382 , 39 ; 1999.

GROSS, J.; Pigments in Fruits; **Academic Press**: London , 1987.

GOUVÊA, A.C.M.S.Quantificação das antocianinas majoritárias do açaí por cromatografia líquida de alta eficiência.UFRRJ, 2010. **(Dissertação**, Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Ciência dos Alimentos).

GODOY, R. L. O.; ROSA, J. S. . Cyanidin-3-glucoside and cyanidin-3-rutinoside anthocyanins standards isolation by HPLC from freeze-dried açaí (Euterpe oleraceae Mart.). In: III **Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos,** Cordoba, 2009.

HAGIWARA, A.; MIYASHITA, K.; NAKANISHI, T.; SANO, M.; TAMANO, S.;KADOTA, T.; KODA, T.; NAKAMURA, M.; IAMAIDA, K.; ITO, N.; SHIRAI, T. Pronounced inhibition by a natural anthocyanin, purple corn color, of 2-amino-16- phenylimidazol (4-5-b) pyridine (PhIP).Associated colorectal carcinogenisis. **Cancer Letters**, 171: 17-25. 2001.

HARBONE, J.B. Spectral Methods of Characterizing Anthocyanins. **Biochemistry Journal**, 70 , 222 -28. 1958.

HARBORNE, J.B.; *Phytochemical Methods* **- A Guide to Modern Techniques of Plant Analysis, Chapman and Hall**: London, 1973, p. 33.

HARBONE, J.B.; Phytochemical Methods- A Guide to modern Techniques' Plant Analysis; **Chapman and Hall**: New York , 2 edition , 1984.

HESS, V.D.; MEYER, C. Dunnschichtchromatographie von Anthocyanen. **Z. Naturforsch.** 17b, 853, 1962.

HONG, V.; WROLSTAD, R.E. Use of HPLC separation / photodiode array detection for characterization of anthocyanins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.38, p. 708 -715, 1990.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. Métodos físicos e químicos para análise de alimentos. 4. ed. São Paulo, 2008. 1018 p.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa do orçamento familiar**: 2002-2003. Análise da disponibilidade domiciliar de alimentos e do estado nutricional no Brasil. Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: www.ibge.gov.br/. Acesso em: 02 abr. 2008.

INSTITUTE OF MEDICINE. Food and nutrition board. dietary reference intakes for energy, carbohydrate, fiber, fat, fatty acids, cholesterol, protein, and amino acids (Macronutrients). Washignton, D.C: **The National Academy Press**, 2005.

JACKMAN, R.L.; YADA, R.Y.; TUNG, M.A.; SPEERS, R.A. Anthocyanins as Food Colorants. A Review. **Journal of Food Biocchemistry**, v. 11, n.1, p.201 – 247, 1987.

JACKMAN, R.L.; YADA, R.Y.; TUNG, M.A.; "A Review: Separation and Chemical properties of Anthocyanins used for Their Qualitative and quantitative Analysis", J**. Food biochemistry.** 11, 279 ; 1987.

JIMENEZ, M.; GARCÍA, H.S.; BERISTAIN, C.I. Spray-dried encapsulation of Conjugated Linoleic Acid (CLA) with polymeric matrices. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, V. 86, N. 14, P. 2431-2437, 2006.

KAJIYAMA, T.; PARK, K.J. Influência da umidade inicial da alimentação no tempo de secagem em secador atomizador. Ver. Bras. **Produção. Agroindustrial**., Campina Grande, v.10, n.1, p.1-8. 2008

KAPADIA, G.J..Inhibition of 12- O- tetradecanoylphorbol- 13 acetate induced Epstein virus early antigen activation by natural colorants. **Cancer Letters**, v. 115, p.173 – 178, 1997.

KIM, S-J.; MAEDAT, T.; ZAIDUL; TAKIGAWA, S.; MATSUURA-ENDO, C.; YAMAUCHI, H.; MUKASA, Y.; SAITO, K.; HASHIMOTO, N.; TAKAHIRO, N.; SAITOT.; SUSUKI, T. Identification of anthocyanins in the sprouts of buckwheat. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55, n. 15, p. 6314-6318, 2007.

KONG, J.; CHIA, L.; GOH, N.; T.; CHIA, T.; BROUILLARD, R. Analysis and biological activities of anthocyanins. Phytochemistry, 64 – 933. 2003 M. Analysis and biological activities of anthocyanins. **Phytochemistry**, 64: 929-933. 2003

KRAEMER-SCHAFTHALTER, A.; FUCHS, H.; PFANNHAUSER, W. Solid-Phase Extration (SPE) - a comparison of 16 materials for the purification of

anthocyanins from aronia melanocarpa var Nero. J**ournal Science Food Agriculture**. 78, 435; 1998.

KUROSAWA, C. **Jambo-Vermelho.** Disponível em: http//redeglobo.com/globorural. Acesso em: 04 jun. 2004.

LABMAQ do BRASIL LTDA Manual de Operações do Mini- Spray Dryer MSD 0,0. Depto de Engenharia ,. (**engenharia@labmaqdobrasil.com.br**). 2003.

LAGO, E. S.; GOMES, E.; SILVA, R. Produção de geléia de jambolão (*Syzygium cumini* Lamarck): processamento, parâmetros físico – químicos e avaliação sensorial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 847-852, 2006.

LANDIM, E.C. Obtenção, caracterização da estabilidade de pigmentos naturais microencapsulados [manuscrito]/ELI.**Dissertação de mestrado**- Universidade do Ceará,Fortaleza- 2008.

LAZKO, J.; POPINEAU, Y.; LEGRAND, J. Soy glycine microcapsules by simple coacervation method. Colloids and Surface B: **Biointerfaces** 37: 1-8.2004.

LEE, H.S.; HONG, V. Chromatografic analysis of anthocyanins. **Chromatografia**,v.**624**, p.221-234; 1992.

LEITE, J.T.C.; MURR, F.E.X.; PARK, K.J**.** Transições de fases em alimentos: influência no processamento e na armazenagem**. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.7, n.1, p.83-96, 2005.

LEWIS, C.E, WALKER, J.R.L.; LANCASTER, J.E.; SUTTON, K.H. Determination of anthocyanins, flavonoids and phenolic acids in potatoes. I: **Coloured cultivars of Solanum tuberosum L. J Sci Food Agric** 77, 45–57. 1998

LIMA, V. L. A. G.; MÉLO, E. A.; LIMA, D. E. S. Fenólicos e carotenóides totais em pitanga. **Scientia Agrícola**, v. 59, n. 3, p. 447-450, 2002.

LIMA, V.L.A.G.; MÉLO, E.A.; LIMA, L.S.; LIMA, D.E.S. Polpa congelada de acerola: efeito da temperatura sobre os teores de antocianinas e flavonóides totais. **Revista Brasileira de Fruticultura**. v. 27, n. 2, p. 241-244, 2005.

LIMA, V.L.A.G.; MELO, E.A. Efeito da luz e da temperatura sobre a estabilidade das antocianinas da pitanga roxa. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 25: 92-94, 2005.

LOPEZ, D; J, B; Cabrita, Luis - Análise e identificação das antocianinas de couve rôxa (Brassica spp.). In Simpósio Corante e Pigmentos. Vila Real(2004).

LÓPEZ O.P.; JIMÉNEZ A.R.; VARGAS F.D. et al. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains .characteristics, biosynthesis, processing, and stability, **Critical Reviews Food Science Nutrition,** v.40, n.3, p.173-289, 2004.

LOKSUWAN. J. Characteristics of microencapsulated β-carotene formed by spray drying with modified tapioca starch, native tapioca starch and matodextrin. **Food Hydrocolloids**, 21, p.928-935, 2007.

MACHEIX, J-J.; FLEURIET, A.; BILLOT, J. **Fruit Phenolics.** CRC press: Boca Raton, 1990.

MALIEN-AUBERT, C.; DANGLES, O.; AMIOT, M.J. Color stability ofcommercial anthocyanin - based extract in relation of the phenolic composition. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** Washington,v.49, p.170-176, 2001.

MALLACRIDA, S.R.; MOTTA, S. Antocianinas em suco de uva: composição e estabilidade. **CEPPA**, 24: 59 – 82, 2006.

MANTELL, C.; RODRIGUEZ, M.; MARTINEZ DE LAOSSA, E. Semi-batch extraction of anthocyanins from red grape pomace in packed beds:experimental results and process modeling. **Chemical Engineering Science**, [S.l.],v. 57, p. 3831-3838, 2002.

MARÇO, P. H.; SCARMINIO, I.S. Q-mode curve resolution of UV-vis spectra for structural transformation studies of anthocyanins in acidic solutions. **Analytica Chimica Acta,** v. 583, n. 1, p. 138-146, 2007

MARÇO, P.H.; POPPI, R.J. Procedimentos analíticos para identificação de antocianinas presentes em extratos naturais. **Quimica Nova** *, v.31,n.5*, 1218-1223. 2008.

MARKAKIS, P. Stability of Anthocyanin in Foods. IN: Anthocyanins as Food Colors (edted by P. Markakis). P. 163 – 180. New York: **Academic Press**. 1982.

MARTINS, A. B. G., BASTOS, D. C., SCALOPPI Jr. E. J. Lichieira (*Litchi chinensis* Sunn.). Jaboticabal:**Sociedade Brasileira de Fruticultura**, 48p. 2001a, (Série – Frutas Tropicais).

MARTINS, L., COUTINHO, E. L., PANZANI, C. R., XAVIER, N. J. D. **Fruteiras nativas do Brasil e exóticas**. Campinas: CATI, 2002, 112p.

MASTERS, K. **Spray drying handbook**. London: Longamn Scientific and Technical, 687p.1979.

MATEUS, N.; SILVA, A.M.S.; SANTOS-BUELGA, C.; RIVAS-GONZALO, J.C.; DE FREITAS, V. Identification of anthocyanin-flavanol pigments in red wines by NMR and mass spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry***,* 50:2110-2116, 2002.

MATIOLI, G.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Microencapsulação do licopeno com ciclodextrinas. **Ciência eTecnologia de Alimentos**., v.23, supl., p.102-105, 2003.

MATTOS, L.L.; MARTINS, I.S. Consumo de fibras alimentares em população adulta. **Revista de Saúde Pública,** v. 34, n. 1, p. 50-55, 2000.

MAYER-MIEBACH, E.; SPIEB, W. E. L. Infuence of cold storage and blanching on the carotenoid content of Kintoki carrots. , Essex: **Elsevier Applied Science**, v. 56, p. 211-213, 2003

MAZZA, G.; BROUILLARD, R. Recent Developments in the Stabilization of Anthocyanins in Food Products. **Food Chemistry**. V. 25, p. 207 – 225, 1987.

MERKEN, H.M.; BEECHER, G.R. Measurement of food flavonoids by high – performance liquid chromatography : A review **Journal Agriculture food chemistry**, Easton, V.48, N.3 , p. 577 – 599, 2000.

MOREIRA, G.E.G. Obtenção e caracterização de extrato microencapsulado de resíduo agroindustrial de acerola. **Dissertação de Mestrado**- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007. 72f.

MORTON, J. **Fruits of warm climates**. Maplay Apple. Julia F. Morton, Miami, FL. p. 378- 381.1987.

MURAYAMA, S. Fruticultura. Campinas: **ACEA**, 2 ed., 1973, 428 p.

MOLNÁR-PERL, I.; FUZFAI, Z. **Journal of Chromatography**.A, 1073, 201, 2005.

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

NETO, B. B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 3ª. ed. Campinas: **Editora da UNICAMP,** 2007.

NEUTZLING**,** M.B.; ARAÚJO**,** C.L.P.; VIEIRA**,** M.F.A.; HALLAL**,** P.C.; MENEZES**,** A.M.B**.** Freqüência de consumo de dietas ricas em gordura e pobres em fibra entre adolescentes**. Revista Saúde Pública**, v.41 n.3, p. 336-342, 2007.

NYBON, N.Cellulose thin for anthocianin analysis with special reference to the anthocianins of black raspberries. **Journal of Chromatography**, 38, 382, 1963.

NISHIDA, C.; UAUY, R.; KUMANYIKA, S.; SHETTY,P. The Joint WHO/FAO Expert Consultation on diet, nutrition and the prevention of chronic diseases: process, l reproduct and policy implications. **Public Health Nutrition**, v. 7, n. 1A, p. 245-250, 2004.

OBÓN, J.M.; CASTELLAR, M.R., ALACID, M.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.A. Production of a red–purple food colorant from *Opuntia stricta* fruits by spray drying and its application in food model systems. **Journal of Food Engineering**, v.90, n. 4, p. 471-479, 2009.

OLIVEIRA,G. A. ; SCARPA,V. M. ; BUENO, F. H. J.; EVANGELISTA, C. R.. Micro e Nanocápsulas. Um eficiente sistema com dimensões reduzidas para liberação controlada e direcionamento de fármacos.**Revista Ciência Farmacêutica**. São Paulo, V. 14, p. 37 – 49, 1992.

OLIVEIRA, M.C., ESPERANÇA, P.; ALMOSTER FERREIRA, M. A. Characterisation of anthocyanins by electrospray inonisaiton. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, 15, 1525, 2001.

OLIVEIRA, O.W., PETROVICK, P.R.; Secagem por aspersão (spray drying)de extratos vegetais: bases e aplicações.**Revista. Brasileira de Farmacologia** .vol.20, $n^0$4. Curitiba Aug./sept.2010.

ORDAZ-GALINDO, A.; WESCHE-EBELING, P.; WROLSTAD, R. E.; "Purification and identification of Capulin (*Prunus serotina Ehrh*) anthocyanins" ,**Food Chemistry** .n.65,201.; 1999.

PASCUAL-TERESA, S.; SANTOS-BUELGA, C.; RIVAS-GONZALO, J.C. LC-MS of anthocyanins from purple corn cob. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 82 : 1003-1006. 2002.

PAZMONÕ-DURÁN, E.A.; GIUST, M.M.; WROLSTAD, R.E.; GÓRIA, M.A.B. Anthocyanins from banana bracts (Musa X Paradisiaca) as potential food colorants. **Food Chemistry**. 73, 327; 2001.

PETRI, G.; KRAWCZYK, U.; KÉRY, À.; " Spectrophotometric and chromatographic investigation of bilberry anthocyanins for quantification purposes ", **Microchemical Journal**.55, 12; 1997.

PLUMB, G.W.; DE PASCUAL-TERESA, S.; SANTOS-BUELGA, C.; RIVAS-GONZALO, J.C.; WILLIAMSON, G.. Antioxidant properties of gallocatechins and prodelphinidins from pomegranate peel**. Redox Report**, 7 : 41-46. 2002.

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

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

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

REIS A. Berinjela(2007) (Solanum melongena,L.).Embrapa Hortaliça. Disponível em: <HTTP://sistemasdeprodução.cnptia.embrapa.br/. Acesso em: 14 de jun. 2008.

RENAUD, S.; DE LOREGERIL, M. Wine ,alcohol, platelets, and the french paradox for coronary heart disease. **Lancet** 339 : 1523-1526. 2008.

RIGHETTO, A.M.; NETTO, F.M. Effect of encapsulating materials on water sorption, glass transition and stability of juice from immature acerola. **International Journal of Food Properties**, 8, 337–346.2005.

RIJKE, E.; OUT, P.; NIESSE, W. M. A.; ARIESE, F.; GOOIJER, C.; BRINKMAN, U.A. T.; **Journal of Chromatography***, A* **2006**, *1112*, 31.

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

RODRIGUEZ-HERNANDEZ, G.R., GONZALEZ-GARCIA, R., GRAJALES-LAGUNES, A.; RUIZ-CABRERA, M.A. Spray-drying of cactus pear juice (Opuntia streptacantha): Effect on the physicochemical properties of powder and reconstituted product. **Drying Technology**, 23, 955–973. 2005.

RODRIGUEZ-SAONA, L.E.; WROLSTAD, R.E. Extraction, isolation, and purification of anthocyanins . In: WROLSTAD, R. E. (Ed.). Current Protocols in Food Analytical Chemistry. **New York: John Wiley & Sons**, p. Fl 1.1-1.11.2001.

ROOS, Y.H. Glass Transition Temperature and Its Relevance in Food Processing. **Food Science and Technology**, v. 1, 469-496, 2010.

ROSA, E.D.; TSUKADA, M.; FREITAS, L.A.P. Secagem por atomização na indústria alimentícia: **Fundamentos e aplicações**. 2003.

ROSA, J. S. **Desenvolvimento de um método rápido para análise de vitamina C por cromatografia líquida de alta eficiência utilizando coluna de troca iônica.** Rio de Janeiro, 2005, 92p. Dissertação (Mestre em Ciências), Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ).

ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I.J.; TALMON, Y. Factors Affecting Retention in Spray-Drying Microencapsulation of Volatile Materials. **Journal Agriculture Food Chemistry**., 38, p. 1288-1294, 1990.

SAENS-LOPEZ ,R.; FERNÁNDEZ-ZURBANO, P., TENA, M.T. **Journal of Chromatography***.,* 2003, 990, 247. 2003.

SANTIAGO, M.C.P.A. Avaliação via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência do efeito da microfiltração do suco da amora-preta (*Rubus* spp.) sobre a

composição de suas antocianinas majoritárias. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2010.

SANTIAGO, M.C.P.A.; GOUVÊA, A.C.M.S.; GODOY, R.L.O.; OIANO-NETO, J.; PACHECO, S.; ROSA, J.S. Adaptação de um método por cromatografia líquida de alta eficiência para análise de antocianinas em suco de açaí (*Euterpe oleraceae* Mart.). Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria de Alimentos, (**Comunicado técnico, 162. Biblioteca**: CTAA (FL CTE 0162 UMT),2010.

SANTOS, A.B.; FÁVARO-TRINDADE, C.S.; GROSSO, C.R.F. Preparo e caracterização de microcápsulas de oleoresina de páprica obtidas por atomização. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 25(2): 322-326, abr.-jun. 2005.

SAKELLARIADES, H. C. & LUH, B. S. Anthocyanins in Barbera Grapes. **Journal of Food Science** . n.39 p.329 – 333. 1974.

SERVADIO, G. J. and FRANCIS , F. J. Relation Between Color of Cranberries and Color and Stability of Sause . **Food Thecnology,** 17- 124 – 128.1963.

SHAHIDI, F.; HAN, X. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, n. 33, n.6, p 501-547, 1993.

SHU, B.; YU, W.; ZHAO, Y.; LIU, X. Study on microencapsulation of lycopene by spray drying. **Journal of Food Engineering**, 76, 664–669, 2005.

SILVA, V.G.; CONSTANT, P.B.L.; SRUR, S.A.U.O.; MARTINS, E.; MAIA, M.C.A. Quantificação das antocianinas de mangostão (garcinia mangostana L.) em safras distintas.In: **Congresso Latino Americano de Analistas de Alimentos**,15, 2007,Fortaleza. Anais.Ceará, 2007.

SILVA, A. A. Jr. Micropartículas biodegradáveis para liberação prolongada introcular de fármacos. 2005, 140p. **Dissertação de Mestrado**. Faculdade de Ciências Farmaceuticas**,** Araraquara, SP. UNESP.

SILVA, A.G. Extração, identificação e estudo da estabilidade de antocianinas de mangostão (Garcínia mangostana). 2010, 120f. Tese (**Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos**), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

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

SILVA, M.G.C.P.C.; BARRETO, W. S.; SERÔDIO, M. H. Comparação nutricional da polpa dos frutos de juçara e de açaí. **Artigo Técnico**. Disponível em :<www.ceplac.gov.br/mapa. htm>. Acesso em: 17 maio 2009.

SILVA, M.F.V.; MENEZES, H.C.; GUEDES, M.C. Efeito de diferentes tratamentos térmicos sobre as antocianinas na polpa de acerola. In:SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIADE ALIMENTOS, 3., **Campinas. Anais.** Campinas: UNICAMP,.p.152-153, 1999.

SKREDE, G.; WROLSTAD, R. E. 2002. Chapter 3: Flavonoids from berries and grapes. In Shi, J., Mazza, G., Maguer, M. L. (Ed.), **Functional Foods: Biochemical and processing aspects**, p. 71-133. New York: CRC press LLC.

SOMERS, T.C.; EVANS, M.E. Wine quality: Correlations with colour density and anthocyanin equilibria in a group of young red wines. **Journal Science Food Agriculture. 25, 1369;** 1974.

SONDHEIMER, E.; KERTESZ, Z. I. Colorimetricc determination in strawberries and strawberry products. **Analitycal Chemistry**. 20, 245, 1948.

SOUZA, M. S. M. Ativos microencapsulados encontram mais aplicações. **Revista Química e Derivados**., n. 388, 244-256, 2000.

SOUSA, A.S.; BORGES, S.V.; MAGALHAES, N.F.; RICARDO, H.V.; CEREDA, M.P.; DAIUTO, É.R. Influence of spray drying conditions on the physical properties of dried pulp tomato. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, p. 291-294, 2009.

SOUZA T.P.; LIONZO, M.I.Z.; PETROVICK, P.R. Avaliação da redução da carga microbiana de droga vegetal através do processamento tecnológico: decocção e secagem por aspersão. **Revista Brasileira Farmacologia** *16,* 94-98, 2006.

SOUSA, P.H.M. ; RAMOS, A.M., MAIA, G.A. BRITO, E.S.; GARRUTI, D.S.; FONSECA, A.V.V.; Adição de extratos de *Ginkgo biloba e Panax ginseng* em néctares mistos de frutas tropicais. **Ciência e tecnologia de Alimentos,** Campinas, v.30, n.2, p.463 – 470, 2010.

STRINGHETA, P.C. Identificação da Estrutura e estudo da Estabilidade das antocianinas extraídas de Inflorescência de Capim Gordura (*Mellinis minutiflora*, Pal de Beauv) .**Tese de Doutorado** . Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1991.

STRINGHETA, P.C.; BOBBIO, P. A.; **Biotecnic Ciencia e Desenvolvimento** P.14 – 34, 2000.

SWAIN, T.; HILLS, W.E. The phenolic constituents of prunus domestica. I. The quantitative analysis of phenolic constituents. **Journal Science Food Agriculture**.10, 63, 1959.

TAKEOKA, G.; DAO, L. 2002. Anthocyanins. In Hurst, W. J. (Ed.), **Methods of analysis for functional foods and nutraceuticals,** p. 219-241. Boca Raton, FL: CRC Press LLC.

TANNER, V.H.; RENTSCHLER, H.; SENN, G.; MiTT. (klosterneuburg), **Ser. A. Rebe wein** 13, 156; 19

TAVARES, J.T.Q.; SILVA, C.L.; CARDOSO, R.L.; SILVA, M.A.; CARVALHO, L.A.; SANTOS, C.M.G. Aplicação pós-colheita de cloreto de cálcio em frutos de jambeiro vermelho (*Eugenia malaccensis* L.). **Magistra***, v. 14, n. 2, jul./dez., 61-65, 2002.*

TEIXEIRA, L.N., STRINGHETA, P.C.; OLIVEIRA, F.A. Comparação de Métodos para Quantificação de Antocianinas. **Ceres**, 55 (4): 297-304. 2008.

TERCI, D.B.L. Aplicações analíticas e didáticas de antocianinas extraídas de frutas. **Tese (Doutorado em Química**)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 213fl, SP, 2004.

TERCI, D.B.L; ROSSI, A.V. Indicadores naturais de pH: usar papel ou solução? **Quimica Nova***,* v. 25, n. 4, 684-688, 2002.

TONON, R.V; BRABET, C.; HUBINGER, M.D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (Euterpe oleraceae Mart.) powder produced by spray drying**. Journal of Food Engineering**, v. 59, p.675, 2008.

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

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

TIMBERLAKE, C.F. Anthocyaninis-Occurrence, Extration and Chemistry . **Food Chemistry**, n.5, p. 69 – 80, 1980.

VALDUGA, E. ; LEANDRA.L. , PRADO, R.; PADILHA, F. ; TREICHEL H.; Extração, secagem por atomização e microencapsulamento de antocianinas do bagaço da uva “ISABEL”(*Vitis labrusca*). **Ciência. agrotecnica**., Lavras, v. 32, n. 5, p. 1568-1574, set./out., 2008.

VALLILO, M.I; GARBELOTTI,. M. L.; OLIVEIRA,E.; LAMARDO, L. C. A.; Características físicas e químicas dos frutos do cambucizeiro (*Campomanesia phaea*). **Revista Brasileira de Fruticultura,** v. 27, n. 2, p. 241-244, 2005.

VEIGAS, J. M.; NARAYAN, M. S.; LAXMAN, P. M.; NEELWARNE, B. Chemical nature, stability and bioefficacies of anthocyanins from fruit of *syzygium cumini* Skeels. **Food Chemistry**.105, 619– 627. 2007.

VIVAR- QUINTANA, A. M.; SANTOS- BUELGA, C.; RIVAS- GONZALO, J.C.Anthocyanins- derived pigments and colour of red wines. Analytica Chimica Acta, 458: 147- 155.

WALTON, D.E. The morphology of spray dried particles. A qualitative view. Drying **Technology**, v.18, n.9, 1943-1986, 2000.

WANG, C. J.; WANG, J.M; LIN, W.l, CHU, CY; CHOU, F.P, Tseng TH. Protective effect of hibiscus anthocyanins against tert-butyl hidroperoxideinduced hepatic toxicity in rats. **Food and Chemical Toxicology**, 38: 411-416.2000.

WROLSTAD, R. E.; CULLBERTSON, J.D.; COMWELL, C.J.; MATTICK, L. R.; " Detection of adulteration in Balckberry juice concentrates and wines", **Journal. Association of Analytical. Chemistry**.65 , 1417; 1982.

WROLSTAD, R.E.; DECKER, E.A., SCHWARTZ, S.J.**Handbook of Food Analytical Chemistry**. New Jersey: John Wiley&Sons, 2005, p606.

WROLSTAD, R.E.; DURST, R.W., & LEE, J. Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. **Trends in Food and Technology**,16, 423 – 428, 2005.

YOUDIM, K.A; MARTIN, A.; JOSEPH, J. A. Incorporation of elderberry anthocyanins by endothelial cells increases protection against oxidative stress. **Free Radical Biology & Medicine**, V. 29, p. 51 – 60, 2000.

ZANATTA, C.F. Determinação da composição de carotenóides e antocianinas de camu-camu (*Myrciaria dubia*). Campinas, 2004. **Dissertação**, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2004.

ANEXOS

ANEXO 1 – UMIDADE EM BASE ÚMIDA (bu)

Valores médios de umidade (%b.u) do pó da casca de jambo obtido por spray dryer em função de diferentes concentrações do carreador e da temperatura de secagem.

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
T (ºC) entrada	205	175	205	175	190	190	190	190	169	211	190	190
T (ºC) saída	85	85	85	85	95	94	95	93	85	95	95	96
% MD	15	15	5	5	10	10	10	10	10	10	2,95	17,5
Umid.% (BU)	4,40	4,73	5,25	6,63	6,69	5,88	6,58	6,30	6,02	4,36	0,00	4,33
	3,87	4,62	5,54	6,46	7,05	5,78	6,76	5,64	6,45	4,19	0,00	4,36
	4,40	5,34	5,23	5,78	6,30	6,29	6,93	5,70	6,23	4,32	0,00	4,28
Média	$4,22^{d}$	$4,90^{cd}$	$5,34^{bc}$	$6,29^{a}$	$6,68^{a}$	$5,98^{ab}$	$6,76^{a}$	$5,88^{ab}$	$6,23^{a}$	$4,29^{d}$	0,00	$4,32^{d}$
Desvio padrão	±0,80	±1,01	±0,45	±1,18	±0,98	±0,71	±0,46	±0,95	±0,56	±0,23	±0,00	±0,11
Variância	0,09	0,15	0,03	0,20	0,14	0,07	0,03	0,13	0,05	0,01	0,00	0,00
CV	7,2	7,9	3,2	7,2	5,6	4,5	2,6	6,2	3,4	2,1	0,0	0,9
IC	0,80	1,01	0,45	1,18	0,98	0,71	0,46	0,95	0,56	0,23	0,00	0,11

Letras iguais indicam que não houve diferença significativa a nível de 5%.

ANEXO 2 – UMIDADE EM BASE SECA (%)

Valores médios de umidade (%b.s) do pó da casca de jambo obtido por spray dryer em função de diferentes concentrações do carreador e da temperatura de secagem.

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
T (ºC) entrada	205	175	205	175	190	190	190	190	169	211	190	190
T (ºC) saída	85	85	85	85	95	94	95	93	85	95	95	96
% MD	15	15	5	5	10	10	10	10	10	10	2,95	17,5
Umid.% (BU)	4,40	4,73	5,25	6,63	6,69	5,88	6,58	6,30	6,02	4,36	0,00	4,33
	3,87	4,62	5,54	6,46	7,05	5,78	6,76	5,64	6,45	4,19	0,00	4,36
	4,40	5,34	5,23	5,78	6,30	6,29	6,93	5,70	6,23	4,32	0,00	4,28
Média	$4,22^{d}$	$4,90^{cd}$	$5,34^{bc}$	$6,29^{a}$	$6,68^{a}$	$5,98^{ab}$	$6,76^{a}$	$5,88^{ab}$	$6,23^{a}$	$4,29^{d}$	0,00	$4,32^{d}$
Desvio padrão	±0,80	±1,01	±0,45	±1,18	±0,98	±0,71	±0,46	±0,95	±0,56	±0,23	±0,00	±0,11
Variância	0,09	0,15	0,03	0,20	0,14	0,07	0,03	0,13	0,05	0,01	0,00	0,00
CV	7,2	7,9	3,2	7,2	5,6	4,5	2,6	6,2	3,4	2,1	0,0	0,9
IC	0,80	1,01	0,45	1,18	0,98	0,71	0,46	0,95	0,56	0,23	0,00	0,11

ANEXO 3 – ATIVIDADE DE ÁGUA (Aw)

Valores médios de atividade de água (A_w) do pó da casca de jambo obtido por spray dryer em função de diferentes concentrações do carreador e da temperatura de secagem.

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
T (ºC) entrada	205	175	205	175	190	190	190	190	169	211	190	190
T (ºC) saída	85	85	85	85	95	94	95	93	85	95	95	96
% MD	15	15	5	5	10	10	10	10	10	10	2,95	17,5
	0,213	0,203	0,214	0,217	0,280	0,230	0,211	0,243	0,234	0,223	0,000	0,196
Aw	0,214	0,197	0,215	0,214	0,279	0,240	0,224	0,245	0,244	0,225	0,000	0,203
	0,210	0,200	0,207	0,216	0,280	0,235	0,218	0,244	0,239	0,230	0,000	0,200
Média	$0,212^{cd}$	$0,200^{d}$	$0,212^{cd}$	$0,216^{c}$	$0,280^{a}$	$0,235^{b}$	$0,218^{c}$	$0,244^{b}$	$0,239^{b}$	$0,226^{bc}$	0,000	$0,200^{d}$
Desvio padrão	±0,005	±0,008	±0,011	±0,004	±0,002	±0,013	±0,020	±0,000	±0,010	±0,010	±0,000	±0,010
Variância	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CV	1,0	1,5	2,1	0,7	0,2	2,1	3,0	0,4	2,1	1,6	0,0	1,8
IC	0,005	0,008	0,011	0,004	0,002	0,013	0,017	0,003	0,013	0,009	0,000	0,009

ANEXO 4 – DENSIDADE APARENTE (g/mL)

Valores médios de densidade aparente(do pó da casca de jambo obtido por spray dryer em função de diferentes concentrações do carreador e da temperatura de secagem.

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
T (ºC) entrada	205	175	205	175	190	190	190	190	169	211	190	190
T (ºC) saída	85	85	85	85	95	94	95	93	85	95	95	96
% MD	15	15	5	5	10	10	10	10	10	10	2,95	17,5
Densidade aparente	0,26	0,29	0,26	0,26	0,30	0,27	0,24	0,26	0,31	0,21	0,00	0,24
	0,26	0,29	0,26	0,26	0,30	0,26	0,25	0,26	0,31	0,21	0,00	0,24
	0,26	0,29	0,26	0,26	0,30	0,26	0,25	0,26	0,30	0,21	0,00	0,24
Média	0,26[c]	0,29[b]	0,26[c]	0,26[c]	0,30[a]	0,26[c]	0,25[d]	0,26[c]	0.31[a]	0,21[f]	0,00	0,24[e]
Desvio padrão	± 0,00	±0,00	±0,00	±0,00	±0,00	±0,00	±0,00	±0,00	±0,00	±0,00	±0,00	±0,00
Variância	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CV	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
IC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

ANEXO 5 – SOLUBILIDADE %

Valores médios de solubilidade (%) pó da casca de jambo obtido por spray dryer em função de diferentes concentrações do carreador e da temperatura de secagem.

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
T (ºC) entrada	205	175	205	175	190	190	190	190	169	211	190	190
T (ºC) saída	85	85	85	85	95	94	95	93	85	95	95	96
% MD	15	15	5	5	10	10	10	10	10	10	2,95	17,5
Solubilidade %	99,75	97,76	99,21	99,31	99,27	99,57	99,9	99,63	99,76	99,4	0,00	99,08
	99,56	98,97	99,15	99,18	99,9	99,7	99,74	98,76	99,42	99,37	0,00	99,01
	99,53	98,36	99,17	99,16	99,59	99,63	99,82	99,2	99,59	99,08	0,00	99,08
Média	99,61[a]	98,36[b]	99,18[ab]	99,22[ab]	99,59[a]	99,63[a]	99,82[a]	99,20[ab]	99,59[a]	99,28[a]	0,00	99,06[ab]
Desvio padrão	±0,31	±1,58	±0,08	±0,21	±0,82	±0,17	±0,21	±1,14	±0,44	±0,46	±0,00	±0,11
Variância	0,01	0,37	0,00	0,01	0,10	0,00	0,01	0,19	0,03	0,03	0,00	0,00
CV	0,1	0,6	0,0	0,1	0,3	0,1	0,1	0,4	0,2	0,2	0,0	0,0
IC	0,31	1,58	0,08	0,21	0,82	0,17	0,21	1,14	0,44	0,46	0,00	0,11

ANEXO 6 – COR

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
T (ºC) entrada	205	175	205	175	190	190	190	190	169	211	190	190
T (ºC) saída	85	85	85	85	95	94	95	93	85	95	95	96
% MD	15	15	5	5	10	10	10	10	10	10	2,95	17,5
	54,94	70,91	63,10	60,70	64,85	69,72	69,65	69,51	67,53	32,12	0,00	73,12
Cor L*	54,95	71,12	63,56	60,84	65,13	69,65	69,96	68,80	67,76	31,94	0,00	72,88
	54,68	71,02	63,59	60,93	64,69	69,40	69,87	69,96	67,23	31,84	0,00	73,75
	54,72	70,35	63,56	60,82	64,97	69,48	68,51	70,52	68,38	32,02	0,00	72,97
Média	54,82^{h}	70,85^{b}	63,45^{f}	60,82^{g}	64,91^{e}	69,56^{bc}	69,50^{cd}	69,70^{bc}	67,73^{d}	31,98^{i}	0,00	73,18^{a}
Desvio padrão	±0,24	±0,57	±0,39	±0,16	±0,31	±0,24	±1,11	±1,20	±0,81	±0,20	±0,00	±0,65
Variância	0,02	0,12	0,06	0,01	0,03	0,02	0,45	0,53	0,24	0,01	0,00	0,15
CV	0,3	0,5	0,4	0,2	0,3	0,2	1,0	1,0	0,7	0,4	0,0	0,5
IC	0,24	0,57	0,39	0,16	0,31	0,24	1,11	1,20	0,81	0,20	0,00	0,65
	10,21	15,36	13,95	9,98	18,60	18,92	18,85	18,93	18,01	16,18	0,00	15,92
Cor a*	10,17	15,36	13,79	9,96	19,02	19,13	19,00	19,04	18,08	16,15	0,00	15,90
	10,21	15,24	13,85	9,90	18,81	19,26	18,79	18,85	18,18	15,80	0,00	15,63
	10,23	15,61	13,77	9,91	18,80	18,95	18,75	18,59	17,86	15,88	0,00	15,73
Média	10,21^{f}	15,39^{d}	13,84^{e}	9,94^{f}	18,81^{a}	19,07^{a}	18,85^{a}	18,85^{a}	18,03^{b}	16,00^{c}	0,00	15,80^{cd}
Desvio padrão	±0,04	±0,26	±0,13	±0,06	±0,28	±0,26	±0,18	±0,32	±0,22	±0,32	±0,00	±0,23
Variancia	0,00	0,02	0,01	0,00	0,03	0,03	0,01	0,04	0,02	0,04	0,00	0,02
CV	0,2	1,0	0,6	0,4	0,9	0,8	0,6	1,0	0,7	1,2	0,0	0,9
IC	0,04	0,26	0,13	0,06	0,28	0,26	0,18	0,32	0,22	0,32	0,00	0,23
	9,76	10,29	10,35	9,88	9,57	9,95	10,51	10,36	10,04	8,99	0,00	9,58
Cor b*	9,77	10,31	10,38	9,92	9,69	10,16	10,72	10,42	10,04	8,99	0,00	9,54
	9,81	10,26	10,37	9,87	9,62	10,18	10,48	10,31	10,06	8,92	0,00	9,34
	9,76	10,62	10,43	9,92	9,56	10,09	10,43	10,27	10,00	8,96	0,00	9,48
Média	9,78d^{e}	10,37a^{b}	10,38^{a}	9,90c^{d}	9,61^{e}	10,10^{bc}	10,54^{a}	10,34^{ab}	10,04^{cd}	8,97^{f}	0,00	9,49^{e}
Desvio padrão	±0,04	±0,28	±0,06	±0,04	±0,10	±0,17	±0,21	±0,11	±0,04	±0,05	±0,00	±0,17
Variancia	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
CV	0,2	1,6	0,3	0,3	0,6	1,0	1,2	0,6	0,3	0,4	0,0	1,1
IC	0,04	0,28	0,06	0,04	0,10	0,17	0,21	0,11	0,04	0,05	0,00	0,17

ANEXO 7 – RENDIMENTO %

Valores médios de rendimento (%) pó da casca de jambo obtido por spray dryer em função de diferentes concentrações do carreador e da temperatura de secagem.

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
T (ºC) entrada	205	175	205	175	190	190	190	190	169	211	190	190
T (ºC) saída	85	85	85	85	95	94	95	93	85	95	95	96
% MD	15	15	5	5	10	10	10	10	10	10	2,95	17,5
	68,50	55,75	66,60	51,87	78,00	67,14	58,73	63,51	60,23	60,71	0,00	58,69
Rendimento	68,20	55,80	65,99	51,88	77,90	67,35	59,02	63,35	60,14	60,03	0,00	58,70
	68,70	54,90	65,80	52,03	78,50	67,20	58,60	63,28	60,77	58,90	0,00	58,69
MEDIA	**68,47**	**55,48**	**66,13**	**51,93**	**78,13a**	**67,23**	**58,78**	**63,38**	**60,38**	**59,88**	**0,00**	**58,69**
DESV PAD	0,25	0,51	0,42	0,09	0,32	0,11	0,22	0,12	0,34	0,91	0,00	0,01
CV (%)	0,37	0,91	0,63	0,17	0,41	0,16	0,37	0,19	0,56	1,53	0,00	0,01
IC	**0,66**	**1,32**	**1,09**	**0,23**	**0,84**	**0,28**	**0,56**	**0,31**	**0,89**	**2,39**	**0,00**	**0,02**

ANEXO 8 – ANTOCIANINA (mg/100 g^{-1})

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
T (ºC) entrada	205	175	205	175	190	190	190	190	169	211	190	190
T (ºC) saída	85	85	85	85	95	94	95	93	85	95	95	96
% MD	15	15	5	5	10	10	10	10	10	10	2,95	17,5
Antocianina (mg/L)	4,60	23,33	8,54	22,60	33,25	27,55	25,35	24,34	27,27	3,50	0,00	19,38
	4,50	23,88	8,72	21,86	33,61	27,64	25,81	24,80	28,29	3,21	0,00	19,75
	4,31	23,51	8,54	22,13	33,61	28,10	25,53	25,53	27,55	3,50	0,00	19,38
Média	$4,47^{h}$	$23,57^{d}$	$8,60^{g}$	$22,20^{e}$	$33,49^{a}$	$27,76^{b}$	$25,56^{c}$	$24,89^{c}$	$27,70^{b}$	$3,40^{i}$	0,00	$19,50^{f}$
Desvio padrão	±0,39	±0,73	±0,27	±0,98	±0,54	±0,77	±0,61	±1,57	±0,71	±0,44	±0,00	±0,56
Variância	0,02	0,08	0,01	0,14	0,04	0,09	0,05	0,36	0,28	0,03	0,00	0,05
CV	3,3	1,2	1,2	1,7	0,6	1,1	0,9	2,4	1,9	4,9	0,0	1,1
IC	0,39	0,73	0,27	0,98	0,54	0,77	0,61	1,57	1,38	0,44	0,00	0,56