



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**SECAGEM HÍBRIDA DO RESÍDUO DE ACEROLA EM SECADOR
ROTO-AERADO COM INFRAVERMELHO E EXTRAÇÃO DE
COMPOSTOS BIOATIVOS**

PRISCILA BERNARDES SILVA

Uberlândia - MG - Brasil

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**SECAGEM HÍBRIDA DO RESÍDUO DE ACEROLA EM SECADOR
ROTO-AERADO COM INFRAVERMELHO E EXTRAÇÃO DE
COMPOSTOS BIOATIVOS**

Priscila Bernardes Silva

Orientadores:

Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo

Prof. Dr. Claudio Roberto Duarte

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química

Uberlândia - MG – Brasil

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S586s
2018 Silva, Priscila Bernardes, 1988-
 Secagem híbrida do resíduo de acerola em secador roto-aerado com
 infravermelho e extração de compostos bioativos [recurso eletrônico] /
 Priscila Bernardes Silva. - 2018.

Orientador: Marcos Antonio de Souza Barrozo.

Coorientador: Claudio Roberto Duarte.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.793>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

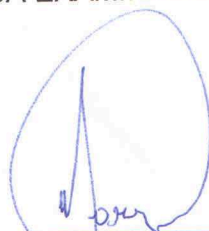
1. Engenharia química. 2. Acerola - Secagem. 3. Compostos
bioativos. I. Barrozo, Marcos Antonio de Souza, (Orient.). II. Duarte,
Claudio Roberto, 1975-, (Coorient.). III. Universidade Federal de
Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

CDU: 66.0

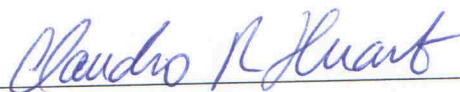
Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE DOUTORA EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 18 DE JULHO DE
2018.

BANCA EXAMINADORA



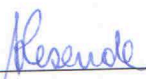
Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo
Orientador (PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. Claudio Roberto Duarte
Orientador (PPGEQ/UFU)



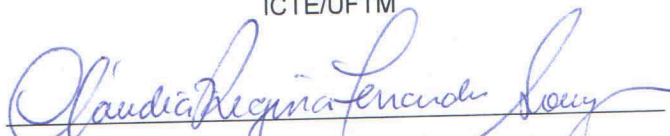
Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira
PPGEQ/UFU



Profª. Drª. Miriam Maria de Resende
PPGEQ/UFU



Profª. Drª. Beatriz Cristina Silvério
ICTE/UFTM



Profª. Drª. Claudia Regina Fernandes de Souza
FCFRP/USP

Dedico este trabalho aos meus pais, aos meus irmãos e ao Robert pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

À Deus por estar sempre presente, por mostrar os caminhos e me amparar nos momentos difíceis.

Aos meus pais, pelo apoio emocional e por acreditar. Aos meus irmãos pela amizade, carinho e companheirismo. Aos meus avós pelos preceitos de honestidade, fé e determinação. A todos meus familiares e amigos que motivaram para que este trabalho acontecesse. Ao Robert pela compreensão, amor, paciência e por todos os auxílios dados ao longo deste trabalho.

Ao CNPq e à FAPEMIG pelos recursos financeiros que possibilitaram a realização deste trabalho.

Aos professores Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo e Claudio Roberto Duarte por sua orientação e auxílios constantes. Agradeço imensamente por compartilharem seus conhecimentos comigo e me ajudando, tanto pessoalmente quanto profissionalmente, a ser uma pessoa melhor.

Aos professores Dr^a Beatriz Silvério, Dr^a Cláudia Souza, Dr Luiz Gustavo Vieira e Dr^a Miriam Resende pela disposição em colaborar com o desenvolvimento do projeto.

À Fruteza LTDA por fornecerem as sementes de acerola com tanta prontidão e eficácia.

À Cecília, Silvino, Suzana, Tiaguinho, Humberto, Ulisses, Roberta, Francielle, Helen e Ione pela boa vontade em auxiliar.

Aos alunos de iniciação científica Raquel, Isabelle, Kellen, Tayná pela participação ativa para execução deste trabalho.

Aos colegas de laboratório Geraldo, Janaína, Laiane, Rodolfo, Rondinelli, Marielle, Jeniffer, Larissa, Gláucia, Lorena, Fernanda, Angélica, Suellen, Neiton e Lidja que foram primordiais com seus conselhos e disponibilidade em ajudar.

Ao Rodolfo Brandão e ao Rondinelli Moulin pela representação gráfica da unidade experimental.

Aos colegas de laboratório e professores do NUCBIO pelos auxílios na realização de experimentos.

Agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão desse trabalho.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	7
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1- Acerola	11
2.2- Compostos bioativos e capacidade antioxidante.....	15
2.2.1- Minerais	15
2.2.2- Ácido ascórbico (Vitamina C).....	18
2.2.3- Compostos fenólicos	18
2.3- Avaliação da atividade antioxidante	20
2.4- Extração dos compostos bioativos	22
2.5- Identificação e quantificação dos compostos fenólicos	23
2.6- Secagem	26
2.7- Secadores rotatórios	27
2.8- Secagem convectiva combinada com infravermelho.....	30
MATERIAL E MÉTODOS	32
3.1- Material	32
3.2- Umidade	32
3.3- Atividade de água	33
3.4- Cinzas.....	33
3.5- Proteínas.....	33
3.6- Lipídeos.....	34
3.7- Fibras totais	34
3.8- Carboidratos	34
3.9- Calorias	35
3.10- Minerais	35
3.11- Infravermelho.....	35
3.12- pH.....	35
3.13- Determinação do teor de açúcar redutores	35
3.14- Massa específica real	36
3.15- Massa específica aparente.....	36
3.16- Esfericidade.....	36

3.17- Ângulo de repouso estático e dinâmico	36
3.18- Análise dos compostos bioativos	38
3.18.1- Determinação da acidez titulável total (TA)	38
3.18.2- Determinação de ácido ascórbico (AA)	38
3.18.3- Determinação de compostos fenólicos totais (TPC)	38
3.18.4- Determinação de compostos flavonoides totais (TFC)	39
3.19- Determinação da capacidade atividade antioxidante total	39
3.20- Extração convencional	39
3.21- Otimização da extração de compostos fenólicos utilizando ultrassom.....	40
3.22- Otimização da extração de compostos fenólicos utilizando micro-ondas	42
3.23- Determinação dos ácidos fenólicos e flavonoides em CLAE	44
3.24- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	44
3.25- Secador roto-aerado com pré-secagem com infravermelho.....	45
3.25.1- Metodologia Experimental	47
3.25.2- Medidas de vazão mássica de sólidos e velocidade do ar de secagem	47
3.25.3- Medidas do tempo médio de residência	47
3.25.4- Medidas de temperaturas	48
3.25.5- Taxa de secagem	48
3.25.6- Secagem com resíduo de acerola pré-tratados com etanol.....	48
3.25.7- Planejamento experimental	48
3.26- Otimização utilizando o algoritmo de evolução diferencial	50
RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1- Caracterização do resíduo de acerola.....	52
4.2- Extração assistida por ultrassom de compostos bioativos	56
4.2.1- Validação dos modelos.....	63
4.2.2- Ácidos fenólicos e flavonoides na condição de maior desejabilidade ..	66
4.2.3- Análise de espectroscopia de infravermelho do resíduo de acerola	67
4.3- Extração assistida por micro-ondas de compostos bioativos.....	68
4.3.1- Otimização utilizando o método da evolução diferencial e validação dos experimentos nas condições otimizadas	71
4.4- Secagem roto-aerado com infravermelho	73
4.5- Secagem em secador roto-aerado assistido por infravermelho com amostras pré-tratadas com etanol.....	85

CONCLUSÕES.....	92
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura química de alguns flavonoides (Fonte: Lima, 2008).....	19
Figura 2.2 : Estrutura química de alguns ácidos fenólicos (Fonte: Lima, 2008).....	20
Figura 2.3: Reação genérica entre o radical livre DPPH e um antioxidante.	21
Figura 2.4: Reação do ácido gálico com molibdênio.	22
Figura 2.5: Secador do tipo rotatório direto com cascadeamento.	28
Figura 2.6: Secador rotatório convencional (a) e roto-aerado (b).	29
Figura 3.1: Resíduos do processamento da acerola.	32
Figura 3.2: Estrutura para medição do ângulo de repouso estático.	37
Figura 3.3: Estrutura para medição do ângulo de dinâmico de repouso.....	37
Figura 3.4: Esquema do aparato utilizado na extração assistida por ultrassom.	40
Figura 3.5: Aparato para extração assistida por micro-ondas.	42
Figura 3.6: Desenho do aparato experimental disponível para os experimentos de secagem.	45
Figura 3.7: Distribuição de mini-tubos no secador roto-aerado.	46
Figura 3.8: Fluxograma geral da otimização por ED Adaptado de Silva (2012b).	50
Figura 4.1: Superfícies de respostas para os bioativos da extração assistida por ultrassom. ...	59
Figura 4.2: MEV do resíduo de acerola antes (a) e após (b) a extração assistida por ultrassom.	60
Figura 4.3: Análise de desejabilidade para TPC na extração assistida por ultrassom.....	61
Figura 4.4: Análise de desejabilidade para TFC na extração assistida por ultrassom.....	62
Figura 4.5: Análise de desejabilidade para IC ₅₀ na extração assistida por ultrassom.	62
Figura 4.6: Comparação dos resultados de TPC do PCC com a condição ótima.....	64
Figura 4.7: Comparação dos resultados de TFC do PCC com a condição ótima.....	65
Figura 4.8: Comparação dos resultados de IC ₅₀ do PCC com a condição ótima.	65
Figura 4.9: Espectro de infravermelho para o resíduo de acerola.	67
Figura 4.10: Superfícies de respostas para os biotivos da extração assistida por micro-ondas.	69
Figura 4.11: TPC antes e após a secagem.	75
Figura 4.12: TFC antes e após a secagem.	76
Figura 4.13: TA antes e após a secagem.	77
Figura 4.14: AA antes e após a secagem.	78

Figura 4.15: IC ₅₀ antes e após a secagem.	79
Figura 4.16: Temperatura dos sólidos após as secagens em infravermelho e roto-aerado.	80
Figura 4.17: Concentração de ácido gálico (GAE) determinado por CLAE.	81
Figura 4.18: Concentração de ácido caféico (CAF) determinado por CLAE.	82
Figura 4.19: Concentração de ácido clorogênico (ACL) determinado por CLAE.	82
Figura 4.20: : Concentração de ácido p-cumárico (APC) determinado por CLAE.	83
Figura 4.20: TA nas secagens com e sem pré-tratamento com etanol.	88
Figura 4.21: AA nas secagens com e sem pré-tratamento com etanol.	88
Figura 4.22: : TPC nas secagens com e sem pré-tratamento com etanol.	89
Figura 4.23: : TFC nas secagens com e sem pré-tratamento com etanol.	90
Figura 4.24: IC ₅₀ nas secagens com e sem pré-tratamento com etanol.	90
Figura B.1: Gráficos de Pareto para estimativa dos efeitos na EAU.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Ingestão diária de nutrientes recomendada para adultos.	17
Tabela 3.1: Planejamento composto central para extração de antioxidantes em ultrassom.	41
Tabela 3.2: Planejamento composto central para extração de antioxidantes em micro-ondas.	43
Tabela 3.3: PCC para as secagens em roto-aerado assistidas por infravermelho.	49
Tabela 4.1: Caracterização física do resíduo de acerola.	52
Tabela 4.2: Análise centesimal do resíduo de acerola.	53
Tabela 4.3: Elementos minerais no resíduo de acerola determinados por FRX.	54
Tabela 4.4: Compostos bioativos e capacidade antioxidante do resíduo de acerola.	56
Tabela 4.5: Resultados do PCC para extração assistida por ultrassom (EAU).	57
Tabela 4.6: Análise da desejabilidade para os bioativos da EAU.	63
Tabela 4.7: Resultados pelo método convencional, condição desejável e predito pelo modelo.	63
Tabela 4.8: Resultados do PCC para extração assistida por micro-ondas.	68
Tabela 4.9: Níveis preditos fornecidos pelo algoritmo de evolução diferencial.	71
Tabela 4.10: Resultados experimentais e preditos nas condições otimizadas.	72
Tabela 4.11: Resultados para o método convencional, condição otimizada e preditos pelos modelos.	72
Tabela 4.12: Resultados do PCC para as secagens em roto-aerado assistido por infravermelho.	73
Tabela 4.16: Níveis preditos fornecidos pelo algoritmo de ED para secagem.	85
Tabela 4.17: Resultados das secagens sem e com pré-tratamento com etanol.	86

LISTA DE SÍMBOLOS

A_w	Atividade de água (-)
AA	Teor de ácido ascórbico (mg ácido ascórbico/100 g amostra base seca)
ACL	Concentração de ácido clorogênico (mg /100 g amostra base seca)
APC	Concentração de ácido p-cumárico (mg /100 g amostra base seca)
C	Concentração mássica de etanol (%)
CAF	Concentração de ácido caféico (mg /100 g amostra base seca)
IC_{50}	Atividade antioxidante (μ g de amostra/ML)
GAE	Concentração de ácido gálico (mg /100 g amostra base seca)
M	Umidade (g água 100 g ⁻¹ amostra úmida)
M_{iv}	Umidade do material após o infravermelho (g água 100 g ⁻¹ amostra úmida)
M_{roto}	Umidade do material após o roto-aerado (g água 100 g ⁻¹ amostra úmida)
MR	Redução da umidade (%)
P	Potência das lâmpadas infravermelhas (W)
R	Razão de líquido e sólido (mL/g)
R_w	Taxa de secagem (g/min)
T	Temperatura (°C)
T_{si}	Temperatura do material após o infravermelho (°C)
T_{sr}	Temperatura do material após o roto-aerado (°C)
t	Tempo de extração (min)
TA	Acidez total titulável (mg ácido cítrico/100 g amostra base seca)
TFC	Compostos flavonoides totais (μ g rutina/100 g amostra base seca)
TPC	Compostos fenólicos totais (mg ácido gálico /100 g amostra base seca)
τ	Tempo de residência médio (min)
v	Velocidade do ar de secagem (m/s)

RESUMO

O Brasil é o terceiro maior produtor e exportador de frutas do mundo, são produzidas mais de 41 milhões de toneladas por ano. Aproximadamente 47% dessa produção são destinados à fabricação de polpas e sucos, estima-se ainda, que 40% em volume dessas frutas processadas se tornem resíduos. Estes resíduos são ricos em nutrientes como vitaminas, compostos fenólicos e minerais e poderiam ser reutilizados reduzindo o impacto ambiental, social e econômico. Entretanto, esse material possui elevado teor de umidade, o que dificulta seu manuseio e reduz a vida útil do produto. A secagem é uma alternativa que está constantemente evoluindo para possibilitar o reaproveitamento destes materiais. Diante disso foi desenvolvido na FEQUI/UFU um novo secador denominado roto-aerado. Este secador proporciona um melhor contato fluido-partícula do que o secador rotatório convencional, devido a uma nova forma de disposição do ar de secagem, aumentando os coeficientes de transferência de calor e massa e, como consequência, reduzindo o consumo energético. Visando a uma maior remoção de umidade, foi acoplado a este secador um sistema de pré-secagem com lâmpadas de infravermelho sobre a esteira de alimentação. Neste trabalho, foi abordada a caracterização do resíduo de acerola que apresentou satisfatórias concentrações de minerais, proteínas, fibras e compostos antioxidantes. As extrações de compostos antioxidantes utilizando ultrassom e micro-ondas foram mais eficazes que o método convencional (vórtex). Além do que estes métodos possibilitam a utilização de solvente não tóxico como etanol em substituição ao metanol. Os níveis ótimos determinados para a extração em ultrassom foram 67,5%, 13,6 min, 80,9°C e 59,8 mL/g de concentração de solvente, tempo, temperatura e razão líquido/sólido, respectivamente. Esta condição apresentou TPC máximo ($931,2 \pm 40,1$ mg GAE/100 g), TFC ($4,8 \pm 0,3$ mg de rutina/100 g) e IC₅₀ mínimo ($5,6 \pm 0,3$ µg/mL). Nas extrações com micro-ondas foi possível reduzir o tempo de extração em 70,6% e 96,1% em relação às extrações em ultrassom e convencional (agitação com metanol), respectivamente. O teor de compostos fenólicos totais e flavonoides totais foram 186,9% e 75,6% superiores aos obtidos na extração convencional, e 65,9% e 17,1% maiores que os determinados na extração com ultrassom, respectivamente. O IC₅₀ apresentou reduções de 92,4% e 87,3% em relação às extrações convencionais e com ultrassom, respectivamente. Os tempos de secagens em secador roto-aerado variaram de 12 a 16 min, sendo possível reduzir a umidade do material de 78,7 para 24,9 g/100 g base úmida. O teor de compostos fenólicos totais e a acidez total titulável apresentaram redução de até 23,6% e 20%, respectivamente. Em contrapartida, os teores de flavonoides totais e ácido ascórbico apresentaram aumento de 84,6% e 830,2%, respectivamente. As secagens com pulverização de etanol sobre o resíduo de acerola possibilitou o aumento da remoção de umidade em até 72%. Portanto, o método híbrido de secagem em conjunto com o pré-tratamento com etanol é uma alternativa para o reaproveitamento do resíduo de acerola.

Palavras-chave: secagem, secador roto-aerado, extração, compostos bioativos.

ABSTRACT

Brazil is the third biggest producer and exporter of fruits in the world, it produces more than 41 million of tons per year. Approximately 47% of these productions are used in the manufacturing of pulps and juices. It is also estimated that 40% of the processed fruit volume become residues, which are rich in nutrients such as vitamins, phenolic compounds and minerals, and could be reused to mitigate its social, environmental, and economic impact. However, this material has a high level of moisture, what hinders its handling and reduces the useful life of the product. Drying is an alternative that's continually evolving to enable reusing these materials. Accordingly, it has been developed in FEQUI/UFU a new dryer called roto-aerated. This dryer provides a better fluid-particle contact than the conventional rotatory dryer, due to a new form of drying air arrangement, increasing the heat and mass transferring coefficients, reducing the energy consumption. In order to increase moisture reduction, a pre-drying system with infrared lamps has been installed on the infeed conveyor. This work addressed the acerola residue characterization, showing that it has satisfactory minerals, proteins, fibers and antioxidant compounds concentrations. It has been shown that antioxidant compounds extraction using ultrasound and micro-waves are more efficient than the conventional method (vortex). These methods also allow the utilization of non-toxic solvents, like ethanol in place of methanol. The optimal levels determined to ultrasound extraction are 67.5%, 13.6 min, 80.9°C e 59.8 mL/g of solvent concentration, time, temperature and liquid-solid ratio, respectively. This condition presented a maximal TPC (931.2 ± 40.1 mg GAE/100 g), TFC (4.8 ± 0.3 mg de rutin/100 g) and minimal IC₅₀ (5.6 ± 0.3 µg /mL). The extraction time of the micro-wave extraction has been reduced in 70.6% and 96.1% compared to ultra-sound and conventional (agitation with methanol), respectively. The content of total phenolics compounds and total flavonoids were 186.9% and 75.6% greater than the obtained in the conventional extraction, and 65.9% and 17,1% greater than the determined in the ultra-sound extraction, respectively. The IC₅₀ presented reductions of 92.4% and 87.3% compared to the conventional and ultra-sound extractions, respectively. The drying time using the roto-aerated vary from 12 to 16 minutes, it's possible to reduce the material moisture from 78.7 to 24.9 g/100 g d. w. The content of total phenolic compounds and the total titratable acidity have shown up to 23.6% and 20% of reduction, respectively. In contrast, the content of total flavonoids and ascorbic acid presented an increase of 84.6% and 830.2%, respectively. The drying with ethanol pulverization on the acerola residue allowed an increase of up to 72% of the moisture reduction. Therefore, the hybrid drying method combined with the pre-treatment with ethanol is an alternative to reuse the acerola residue.

Keywords: drying; roto-aerated dryer, extraction, bioactive compounds.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) é uma fruta da América tropical conhecida por possuir elevado teor de vitamina C, além de vitamina A, compostos fenólicos e de outros compostos antioxidantes. Estas características destacam este fruto no campo dos nutracêuticos, pela capacidade deste capturar radicais livres do organismo. O consumo destes compostos está associado à redução do risco de doenças crônicas comuns, incluindo câncer, doenças cardiovasculares e doenças inflamatórias (Kris-Etherton et al., 2002; García-Villalón et al., 2016; Uddin et al., 2016).

Nas condições ambientes, a conservação *in natura* do fruto de acerola não ultrapassa quatro dias após a colheita (Jesus et al., 2003). Dessa forma, é necessária a utilização de meios de preservação e processamento para garantir sua qualidade nutricional. A acerola é usualmente comercializada na forma de sucos, compotas, geleias, utilizada no enriquecimento de sucos e de alimentos dietéticos, em comprimidos ou cápsulas, empregados como suplemento alimentar, chás, bebidas para esportistas, barras nutritivas e iogurtes. Segundo Martins e Faria (2002), calcula-se que, do total de frutas processadas, sejam gerados, na produção de sucos e polpas, entre 30 a 40% de resíduos agroindustriais. Estes são descartados sem tratamento no solo ou utilizados para alimentação animal, o que *a priori*, não geram ganhos econômicos para indústria.

Estudos mostram que as cascas e as sementes de algumas frutas podem apresentar teores de compostos bioativos superiores ao da polpa da fruta (Bortolotti et al., 2013). Isto, juntamente com o crescente interesse global em tecnologias que reduzam o impacto ambiental, social e econômico, explicam o interesse recente na utilização e desenvolvimento de tecnologias que agreguem valor a subprodutos da indústria de processamento de frutas (Abud e Narain, 2009; Duzzioni et al., 2013). Associado a este panorama o Estado brasileiro aprovou a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305/10) (Brasil, 2010), que prevê a redução da geração de resíduos e a correta destinação dos rejeitos. Diante disso, são necessários esforços multidisciplinares que permitam o reaproveitamento tecnológico e economicamente viável desses subprodutos que muitas vezes são negligenciados. Diversos trabalhos avaliaram o reaproveitamento desses materiais seja em fermentações (Mélo, 2016), extrações metanoicas (Marques et al., 2016) ou secagens (Duzzioni et al., 2013; Bortolotti et

al., 2013; Silva, 2014; Silva, 2015; Nogueira, 2016; Cunha, 2015; Ramadan, 2017). Entretanto, devido aos elevados custos associados aos processos de secagem e a natureza termossensível dos materiais, são necessários estudos que reduzam os custos operacionais e garantam a preservação da qualidade dos materiais.

A secagem é uma das mais antigas operações unitárias da Engenharia Química. Este processo evita deterioração do produto pela ação da umidade, torna o material mais manejável, reduz o custo do transporte, atende às exigências de consumo e favorece um aumento da vida-de-prateleira do produto, que pode ser armazenado à temperatura ambiente, desde que adequadamente acondicionado (Santos, 2010). Um desafio nos processos de secagem é reduzir o tempo de exposição do material a elevadas temperaturas o que pode provocar a deterioração dos compostos bioativos presentes no material (Fasina et al. 1997; Santos-Sánchez et al., 2012).

O secador roto-aerado foi um equipamento desenvolvido no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQ/UFU). Neste equipamento, o contato gás-partículas ocorre durante todo o tempo de residência do material dentro do secador, diferente do secador rotatório convencional em que este contato ocorre principalmente durante o tempo que as partículas estão cascadeando (Arruda et al., 2009). Em um trabalho prévio, Arruda et al. (2009) observaram que o tempo de residência do material no secador roto-aerado era até 48% menor que no convencional (com suspensores). Silvério et al. (2015) relataram que neste novo secador foram encontradas taxas de secagem 18 vezes superiores às do secador convencional. Entretanto, esses trabalhos foram realizados utilizando fertilizante como material, sendo as umidades inicial e final de 15% e 3%, respectivamente. Diferentemente, o resíduo de acerola possui umidade inicial de 78% e deseja-se que esta umidade seja inferior a 27% para evitar o crescimento de microrganismos (Nogueira, 2016). Dessa forma, no presente trabalho, visando à maior remoção de umidade, propôs-se uma associação do secador roto-aerado com um sistema utilizando lâmpadas de infravermelho.

O resíduo de acerola seco pode ser utilizado para a produção de farinhas, *cookies*, no enriquecimento de barras de cereais e produção de extratos ricos em antioxidantes (Abud e Narain, 2009; Nóbrega, 2012; Marques et al., 2016).

A composição e a bioatividade dos extratos dependem fortemente do processo de extração utilizado. Atualmente, tem-se buscado técnicas verdes, as quais reduzem o consumo de energia e o volume de solventes, garantindo um extrato seguro e de alta qualidade. Dentre

os solventes extratores destaca-se o etanol, o qual é recomendado pela US Food and Drug Administration para fins de extração por causa de sua baixa toxicidade. Dentre as técnicas de extração verde, destacam-se a extração assistida por ultrassom e por micro-ondas, pela elevada produtividade, rendimento e seletividade, por reduzir o tempo de processamento, melhorar a qualidade, reduzir dos riscos físicos e químicos e por serem ecologicamente corretas.

O ultrassom possibilita extrações em menores tempos, quando comparadas a métodos convencionais, devido à ruptura celular e consequente formação de microporos. Isto proporciona o aumento da área superficial em contato com o solvente facilitando a difusão do solvente no tecido do material aumentando, assim, a extração (Lou et al., 2010).

Na extração por micro-ondas a energia é rapidamente utilizada para o aquecimento de solventes e suspensões com base no efeito direto sobre moléculas por condução iônica e rotação do dipolo, que causam fricção e colisões entre íons e dipolos (Zhang et al., 2011). As micro-ondas podem proporcionar uma elevada quantidade de movimento e de energia para a ruptura celular, favorecendo a penetração do solvente, o que resulta na lixiviação do analito alvo através da rápida entrada do solvente de extração na matriz do material (Chang et al., 2011).

Esse trabalho pretende destacar a importância do reaproveitamento do resíduo do processamento de acerola, tendo em vista o seu alto potencial nutritivo que associado ao seu baixo custo propiciará o uso por populações carentes, além do que será atrativo ao mercado dado o crescente interesse por alimentação saudável. Sendo assim, os experimentos e os resultados apresentados, com certeza, despertarão interesse nos pesquisadores, na indústria alimentícia e no público em geral.

Considerando os aspectos supramencionados, o objetivo geral deste trabalho foi de estudar o desempenho do secador roto-aerado associado com um sistema utilizando lâmpadas de infravermelho para a desidratação do resíduo do processamento de acerola, tendo em vista a preservação da qualidade do produto final. Os objetivos específicos foram:

- Avaliar os efeitos da temperatura e da velocidade do ar de secagem e da potência das lâmpadas de infravermelho, na desidratação do resíduo de acerola;
- Avaliar o impacto da secagem sobre o teor de compostos fenólicos totais, flavonoides totais, acidez total titulável, ácido ascórbico, atividade antioxidante e ácidos fenólicos;

- Avaliar o efeito do pré-tratamento do resíduo de acerola com etanol para a posterior secagem e quantificação dos compostos bioativos;
- Avaliar a extração de compostos antioxidantes por meio da utilização de soluções hidro-etanóicas, em banho ultrassônico e micro-ondas, e comparar com os resultados obtidos na extração convencional.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, apresenta-se uma síntese da revisão bibliográfica realizada para embasar os estudos realizados neste trabalho. Dessa forma, foi apresentado o material utilizado, sua composição e relevância e posteriormente, foram discutidos os métodos de caracterização e conservação deste material.

2.1- Acerola

A acerola (*Malpighia emarginata* D. C.) é conhecida pelo seu elevado teor de vitamina C, além da presença vitamina A, ferro, cálcio, vitaminas do complexo B e de outros compostos antioxidantes que destacam este fruto no campo dos nutracêuticos, pela capacidade desses capturar radicais livres do organismo. Barboza et al. (2006) afirmam que a fruta foi trazida de Porto Rico para o Brasil na década de 1950 pela professora Maria Celene Cardoso de Almeida da Universidade Federal Rural de Pernambuco. Entretanto, ganhou expressão econômica somente a partir da década de 1990.

Atualmente, o Brasil é o maior produtor da fruta sendo o mercado voltado principalmente para a fabricação de sucos, devido à sensibilidade da fruta que dificulta o transporte e armazenagem. Estima-se que 40% do volume de frutas processadas se tornem resíduos, os quais possuem elevado potencial antioxidante (Silva, 2015). Visando o reaproveitamento desse material, diversos trabalhos foram desenvolvidos:

Abud e Narain (2009) avaliaram a incorporação de 5, 10, 15 e 20% da farinha de resíduo do processamento de frutas em biscoitos em substituição à farinha de trigo. Os autores relataram que uma maior aceitabilidade ocorreu para a incorporação de 10% da farinha dos resíduos aos biscoitos, principalmente com relação ao aroma, ao sabor e à textura.

Braga et al. (2011) fizeram um estudo da caracterização e obtenção de farinha do resíduo gerado no processo industrial de clarificação do suco de acerola. Os autores afirmam que as farinhas apresentaram alto valor nutricional, 2500 mg/100 g de vitamina C e 35% de fibras, possuindo portanto potencial para enriquecimento de produtos alimentícios.

Bortolotti et al. (2013) desidrataram o resíduo de acerola em leito de jorro, utilizando soja como inerte afim de auxiliar a escoabilidade do resíduo. Mantendo assim, a estabilidade

fluidodinâmica, prevenindo a contaminação física do material, além de preservar as suas características alimentícias. Os autores afirmaram que o teor, em base seca, de vitamina C, fenólicos e flavonoides foram maiores no resíduo seco em relação ao *in natura*, esse acréscimo foi observado principalmente nos tempos iniciais da secagem.

Duzionni et al. (2013) realizaram a secagem em leito fixo do resíduo do processamento da acerola. Os autores concluíram que o teor de vitamina C foi superior na condição de maior temperatura do ar de secagem (60 °C), cerca de 7,8 vezes superior ao do resíduo *in natura*.

Silva (2014) realizou secagens do resíduo de acerola em secador roto-aerado. Foi possível reduzir em 45,8% a umidade do resíduo de acerola em 3,2 min a 159,3 °C e 2,25 m/s. Os teores de compostos fenólicos e flavonoides foram superiores ao do resíduo *in natura*. Entretanto, a acidez total titulável diminuiu após a secagem. Foram realizados experimentos com pré-tratamento do resíduo de acerola com imersão e pulverização de etanol. Os resultados mostraram o efeito benéfico dos tratamentos em temperaturas mais baixas: redução de até 80% em relação ao sem pré-tratamento (80°C e 1,5 m/s, imersão em etanol). Em relação aos compostos bioativos houve diminuição do teor de ácido ascórbico nas sementes tratadas com etanol. Em contrapartida, o teor de fenólicos nas sementes pulverizadas com etanol foi superior às sem tratamento e às imersas em etanol. A autora realizou ainda a recirculação do material no secador roto-aerado, visando a maior redução de umidade, e observou que para a condição com temperatura e velocidade do ar de secagem de 150 °C e 3,0 m/s foram necessários três passagens pelo secador para obter uma umidade final do material de 6,7%, com um total de 8,8 min de residência no secador. Na condição experimental a 80°C e 1,5 m/s, foram necessários cinco estágios, no tempo total de 19,2 min. Este curto tempo de secagem ressaltou o bom desempenho deste novo secador, devido ao excelente contato do ar de secagem com as partículas (Silverio et al., 2015). Ademais longos tempos de secagem podem resultar na degradação de compostos bioativos (Huang et al., 2016; Arenas et al., 2016). O teor de ácido ascórbico aumentou ao longo da secagem. Os teores de fenólicos e flavonoides diminuíram com o tempo de secagem, entretanto, em algumas situações ainda foram superiores ao do resíduo *in natura*.

Silva (2015) realizou secagens em leito fixo (0,25 m de altura) visando o reaproveitamento do resíduo de acerola. Os tempos de secagem variaram de 159,3 a 300,7 min, até atingir o teor de umidade adequado. O autor relatou que em algumas condições de secagens os teores de bioativos foram superiores ao do resíduo *in natura*. As análises

químicas permitiram identificar a presença de ácido málico, dois fitoesteróis (sigmasterol e β -sitosterol), ômega 6, açúcares e ausência de compostos anti-alimentares.

Cunha (2015) avaliou a desidratação do resíduo de acerola em leito de jorro utilizando como pré-tratamentos ultrassom com meio aquoso, imersão e pulverização de solução etanólica. A utilização de ultrassom em meio aquoso apesar de contribuir para a redução de umidade do resíduo de acerola, implicou em degradações dos teores de ácido ascórbico e de fenólicos. A troca do meio de imersão de água por etanol e o tratamento com pulverização de etanol se mostraram favoráveis, sendo possível a redução do tempo de secagem em até 25%.

Nogueira (2016) realizou um estudo de técnicas híbridas de desidratação de resíduos de acerola. Foram realizadas desidratações do resíduo de acerola em micro-ondas a vácuo e em leito fixo com infravermelho. O autor reportou que a secagem em micro-ondas proporcionou o aumento do teor de flavonoides totais em base seca e a inserção do vácuo minimizou a degradação do ácido ascórbico devido à diminuição das reações de oxidação. A utilização de imersão do material em etanol permitiu a redução do tempo de secagem em até 54% além do aumento do teor de ácido ascórbico. A utilização de infravermelho na parte superior do leito fixo possibilitou a redução da heterogeneidade final do produto, que é característica deste secador. O autor determinou ainda que não houve crescimento microbiano quando a umidade do resíduo de acerola foi inferior a 26%.

Mélo (2016) estudou a produção de celulasas por fermentação em estado sólido em resíduo de acerola (*Malpighia sp.*) utilizando *Trichoderma reesei*. Avaliou-se ao longo do tempo, o pH, a umidade, a concentração de açúcares redutores e a atividade enzimática, expressa em carboximetilcelulase. Posteriormente, avaliou-se a influência da umidade inicial e concentração da fonte de nitrogênio, sob a atividade enzimática. Numa etapa seguinte realizou-se um estudo da extração das enzimas avaliando a influência da agitação, do tempo e da proporção massa de fermentado e volume de solvente, sob a atividade enzimática. Por fim, verificou-se a estabilidade das enzimas produzidas frente a variações da temperatura e do pH. A autora conclui que o ensaio com 45% de umidade e 1% de concentração de nitrogênio foi melhor para a produção enzimática. Ressalta-se dessa forma a necessidade da secagem para redução da umidade do resíduo de acerola de aproximadamente 80% para 45%. Em relação à extração das celulasas, a melhor condição foi agitação de 150 rpm, por 45 min e na proporção 1:45 massa de fermentado para volume de solvente. Por fim, a estabilidade foi maior a 50 °C

e pH entre 3,5 e 5,5. Portanto, o resíduo de acerola foi um substrato adequado para a produção de celulase.

Marques et al. (2016) visando agregar valor ao resíduo de acerola estudaram a extração metanoica dos compostos bioativos, em especial os compostos fenólicos, da farinha do bagaço de acerola. Com o intuito de avaliar seu potencial como fonte de inibidores das enzimas alfa-amilase, alfa-glicosidase, lipase e tripsina e determinar o teor de compostos fenólicos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os ensaios de inibição enzimática foram conduzidos na presença e ausência de fluido gástrico simulado. No extrato de metanol da farinha de bagaço de acerola, foram identificados os seguintes compostos fenólicos: ácido gálico, ácido siríngico e p-coumárico, catequina, galato de epigallocatequina, epicatequina e quercetina. Na ausência de fluido gástrico, as enzimas simuladas apresentaram uma inibição variável do extrato de farinha de bagaço de acerola, com exceção da lipase, que não foi inibida. Na presença de fluido gástrico simulado, houve uma inibição de 170,08 IEU (unidade de enzima inibida em $\mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}$) para α -amilase e 69,29 IEU para α -glicosidase, indicando que este extrato mostra potencial como um adjuvante no tratamento da obesidade e outras dislipidemias.

Ramadan (2017) avaliou a secagem de resíduos de acerola em tambor rotativo acoplado a micro-ondas. Foi realizado um planejamento fatorial com três níveis e duas variáveis: velocidade de rotação (15, 30, 45 rpm) e potência (200, 300 e 400 W) com grau de enchimento fixo igual a 13%. A autora reporta que os teores de bioativos foram maiores para as condições com maior velocidade de rotação e potência de 300 W, condição que evita o superaquecimento da amostra. Posteriormente, realizou-se um planejamento composto central a fim de avaliar o efeito do grau de enchimento (9 a 35%) e da velocidade de rotação (7 a 41 rpm). Os teores dos compostos bioativos foram maiores em condições com maior velocidade e baixo grau de enchimento. Por fim, a autora ressaltou que a concentração de compostos bioativos foi superior ao do resíduo *in natura* na maioria das condições estudadas.

Reis et al. (2017) realizou um trabalho para avaliar a produção e a estabilidade de conservação de farinha de acerola desidratada em diferentes temperaturas. As secagens foram realizadas em estufa de recirculação forçada a 60, 70 e 80 °C. Avaliaram-se o pH, sólidos solúveis, acidez total, ácido ascórbico e a cor a cada 15 dias no período de 75 dias. O pH e os sólidos solúveis variaram de 3,5 a 4,2 e de 6,3 a 11,7, respectivamente. A acidez total aumentou até 10%. Em contrapartida, o ácido ascórbico reduziu de 76,2-80%, 23,9-55% e 37,9-65% para as farinhas com e sem sementes desidratadas a 60, 70 e 80 °C,

respectivamente. Dessa forma, os autores consideram como melhor forma de desidratação a temperatura de 70 °C a qual implica em melhor qualidade durante os 75 dias de conservação.

2.2- Compostos bioativos e capacidade antioxidante

A dieta humana contém uma série de diferentes compostos que possuem atividades antioxidantes. Frutas, vegetais, cereais e chás representam excelentes fontes de compostos bioativos e seu consumo é associado à redução do risco de doenças crônicas comuns, incluindo câncer, doenças cardiovasculares e doenças inflamatórias crônicas (Kris-Etherton et al., 2002; García-Villalón et al., 2016; Uddin et al., 2016). Este efeito protetor se deve à capacidade que os compostos antioxidantes possuem de neutralizar os radicais livres os quais são provenientes do estresse oxidativo em sistemas biológicos e que acarretam disfunções da membrana celular e danos ao DNA.

Os compostos bioativos são metabólitos secundários provenientes do desenvolvimento normal de plantas e em resposta a condições de estresse. Esses compostos contribuem para qualidades sensoriais, como cor e sabor de frutas e vegetais frescos e seus produtos. Os compostos bioativos podem ser classificados em compostos inorgânicos (minerais) e orgânicos tais como os isoprenoides (carotenoides, saponinas, tocoferol etc), compostos fenólicos (ácidos fenólicos, flavonoides, taninos e ligninas), lipídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos (Pérez, 2016).

2.2.1- Minerais

Os minerais são substâncias nutritivas fundamentais, entretanto, não são produzidos no organismo devendo dessa forma ser ingeridos. Eles podem ser divididos em dois grupos: macrominerais (K, Na, Ca, Mg, Cl, P, S e C) e os elementos traços que estão em quantidades inferiores a 50 ppm, dentre os quais se tem os nutricionalmente essenciais (Fe, Cu, I, Co, Mn, Zn, Cr, Ni, Si, F, Mo e Se), elementos não nutritivos e não tóxicos (Al, B, Sn) e os elementos não nutritivos e tóxicos (Hg, Pb, As, Cd e Sb) (deMan, 1999).

O potássio contribui para o metabolismo e para a síntese de proteínas e glicogênio. Está associado à excitabilidade neuromuscular e à regulação de água no organismo. A deficiência de potássio pode ocasionar câimbras, paralisias, aumento da pressão arterial e até distúrbios graves do ritmo cardíaco. As causas da deficiência geralmente estão associadas à

ingestão de diuréticos, laxantes, tratamentos com insulina ou ingestão prolongada de corticoides (Fiorini, 2008).

O cálcio é primordial para a formação de ossos e dentes, além de estar presente, em menor quantidade, no sangue, líquidos extracelulares e dentro das células dos tecidos moles. A menor absorção se dá devido à competição com outros elementos tais como ferro, manganês e zinco, e devido à presença de oxalatos e fitalatos (Hayes, 2014).

O magnésio regula a atividade de diversas enzimas, atua na excitabilidade neural e na transmissão de influxo nervoso. Estudos associam a ingestão de magnésio com a diminuição dos sintomas de diabetes, síndrome metabólica, hipertensão, arritmias cardíacas, aterosclerose e Alzheimer (He e Tsinovoi, 2017, Barbagallo et al., 2015). O ferro faz parte da mioglobina que estoca o oxigênio no músculo, está associado à ativação de inúmeras enzimas, como a catalase que assegura a degradação de radicais livres. O cobre está envolvido em diversas reações oxirredução. É fundamental para o metabolismo do ferro, age na formação da elastina e do colágeno (Baran, 1995).

O manganês atua como antioxidante, na ativação de enzimas e constituinte de várias metaloenzimas (Shils et al., 1999). Possui ação hipoglicemiante, ação sobre o metabolismo de gorduras, ação protetora das células hepáticas e implicação no metabolismo dos neurotransmissores. A deficiência em manganês pode interferir no crescimento, disfunções reprodutivas, menor tolerância à glicose e alteração no metabolismo de carboidratos e gorduras (Fiorini, 2008).

O zinco está associado ao crescimento, à resposta imune do organismo, à função neurológica e reprodutiva. Além do que participa das reações de síntese e degradação dos carboidratos, lipídeos e proteína (Shils et al., 1999). Participa diretamente da neutralização do radical livre hidroxila e induz a produção de metalotioninas, substâncias que também atuam na remoção desse radical (Prasad, 2008). Trabalhos associam a ingestão de zinco com a redução de marcadores de estresse oxidativo plasmáticos e com a prevenção da ocorrência de diabetes mellitus 2 (Begin-Heick et al., 1985; Roussel et al., 2003; Prasad et al., 2004).

O silício é necessário para formação dos ossos, cartilagem e tecido conjuntivo. O molibdênio é co-fator de enzimas responsáveis por metabolizar os aminoácidos, metionina e cistina, quebrar os nucleotídeos precursores do RNA e DNA para a formação de ácido úrico e participar do metabolismo de toxinas (Fiorini, 2008).

A ANVISA estabeleceu o índice de Ingestão Diária Recomendada (IDR), Tabela 2.1, que é a quantidade de nutrientes que deve ser consumida diariamente para atender às necessidades nutricionais da maior parte de indivíduos saudáveis.

Tabela 2.1: Ingestão diária de nutrientes recomendada para adultos.

Nutrientes	Adulto
Cálcio	1000 mg/d
Ferro	14 mg/d
Magnésio	260 mg/d
Zinco	7 mg/d
Iodo	130 µg/d
Fósforo	700 mg/d
Flúor	4 mg/d
Cobre	900 µg/d
Selênio	34 µg/d
Molibdênio	45 µg/d
Cromo	35 µg/d
Manganês	2,3 mg/d
Colina	550 mg/d

(ANVISA, 2005)

A ANVISA (Portaria 33/98) preconiza que um produto para ser considerado fonte de determinado mineral, far-se-á necessário, no mínimo 15% da IDR de referência por porção e para ser considerado rico deverá possuir, no mínimo, 30% da referência por porção (100 mL ou 100g).

Sancho et al. (2015) avaliou diferentes resíduos industriais e seu potencial para a aplicação na alimentação humana. Dentre os resíduos estudados, destaca-se o de acerola, para o qual o autor afirma que o teor de fenólicos totais, ácido ascórbico e minerais (Ca, Fe, K, Mg, Mn e Na) são superiores no resíduo do que na parte comestível. Portanto, observa-se a importância da quantificação dos minerais no material utilizado neste trabalho.

2.2.2- Ácido ascórbico (Vitamina C)

O ácido ascórbico, conhecido com vitamina C, é essencial à saúde humana, pois atua no desenvolvimento e regeneração dos músculos, pele, dentes e ossos, na formação de colágeno, na regulação da temperatura corporal, na produção de diversos hormônios e anticorpos, e atua na biossíntese de aminoácidos. O ácido ascórbico está associado à regulação do colesterol, diminuição da concentração de chumbo no sangue, aumento da fertilidade e diminuição da suscetibilidade ao câncer (Pereira, 2008).

A vitamina C é hidrossolúvel e a ingestão diária deve ser de 45 a 75 mg (Guilland e Lequeu, 1995). Vendramini e Trugo (2000) relatou que a concentração de vitamina C para a acerola madura foi 1074 mg de ácido ascórbico/100 g de amostra, enquanto que para acerola semi-madura e verde foram respectivamente, 1065 e 2164 mg de ácido ascórbico/100g de amostra.

O consumo da vitamina C como suplementação ocorre principalmente pela ingestão de cápsulas e comprimidos efervescentes, mas há um mercado potencial de enriquecimento de alimentos, principalmente na formulação de sucos em pó, bebidas isotônicas e outros produtos de frutas, como sorvetes, doces e geleias. O crescimento do interesse do consumidor na ligação entre dieta e saúde tem causado uma grande demanda de informação e produtos. Entre os fatores que aceleram o interesse nos alimentos estão: os avanços na ciência e tecnologia, o aumento dos gastos destinados à saúde, o envelhecimento da população e um maior enfoque nos benefícios atingidos por intermédio da dieta.

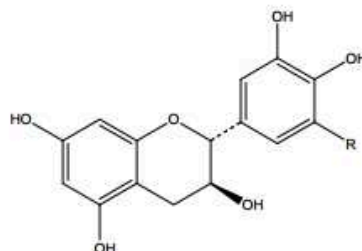
2.2.3- Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos englobam uma ampla classe de fitoquímicos, os quais se dividem em flavonoides e ácidos fenólicos. Os flavonoides são formados por dois anéis aromáticos ligados a um heterociclo oxigenado (Figura 2.1). Encontram-se, geralmente, ligados a açúcares formando glicosídeos. Os ácidos fenólicos se caracterizam pela presença de um anel aromático com uma ou mais hidroxilas (Figura 2.2). Os compostos fenólicos possuem atividade farmacológica, inibem a oxidação lipídica e a proliferação de fungos, participam nos processos responsáveis pela cor, adstringência e aroma de vários alimentos. Estão associados à inibição de tumores (Chen et al., 2016), efeitos cardioprotetores (García-Villalón, 2016), prevenção de Alzheimer (Fang et al., 2016) e diabetes (Hemalatha et al.,

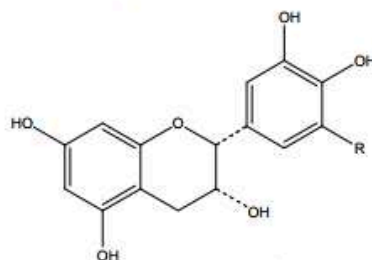
2016). Estudos demonstram que estes compostos possuem atividades microbianas notáveis e podem substituir os antioxidantes sintéticos em alimentos (Goli et al., 2005). O efeito benéfico se deve a ação dos antioxidantes que são capazes de neutralizar os radicais livres e reduzir o dano oxidativo sobre o corpo.

Flavanóis:

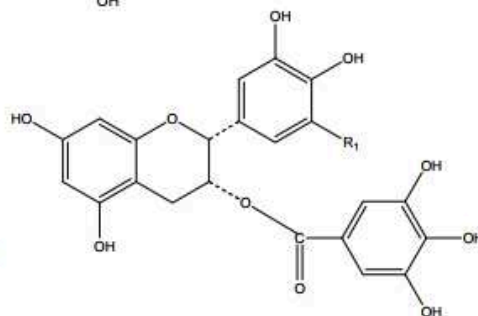
- (+)-Catequina: $R=H$
- (+)-Galocatequina: $R=OH$



- (-)-Epicatequina: $R=H$
- (-)-Epigallocatequina: $R=OH$

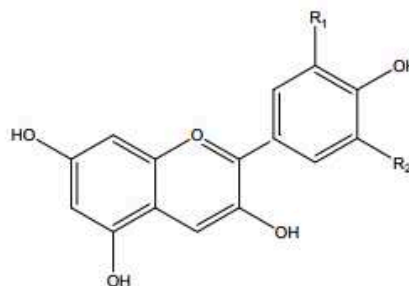


- (-)-Epicatequina-3-galato: $R_1=H$
- (-)-Galato de epigallocatequina: $R_1=OH$



Antocianidinas:

- Cianidina: $R_1=OH, R_2=H$
- Delfinidina: $R_1=OH, R_2=OH$
- Peonidina: $R_1=OCH_3, R_2=H$
- Malvidina: $R_1=OCH_3, R_2=OCH_3$



Flavonóis:

- Kampferol: $R_1=H, R_2=H, R_3=H$
- Quercetina: $R_1=H, R_2=OH, R_3=H$
- Miricetina: $R_1=H, R_2=OH, R_3=OH$

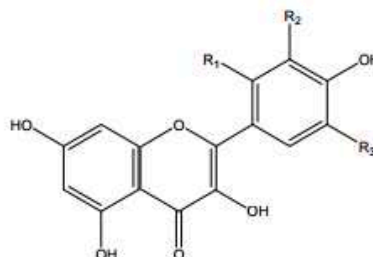
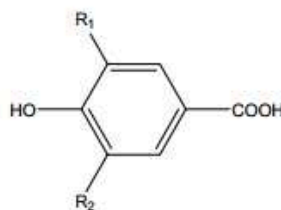


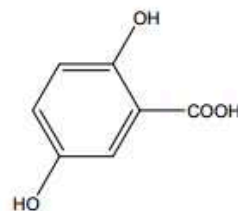
Figura 2.1: Estrutura química de alguns flavonoides (Fonte: Lima, 2008).

Ácidos hidroxibenzoicos C₆-C₁:

- Ácido *p*-hidroxibenzoico: R₁=R₂=H
- Ácido protocatéquico: R₁=OH, R₂=H
- Ácido vanílico: R₁=OCH₃, R₂=H
- Ácido gálico: R₁=R₂=OH
- Ácido siringico: R₁=R₂=OCH₃



- Ácido gentísico



Ácidos cinâmicos C₆-C₃:

- Ácido *p*-cumárico: R₁=R₂=H
- Ácido caféico: R₁=OH, R₂=H
- Ácido ferúlico: R₁=OCH₃, R₂=H
- Ácido sinápico: R₁=R₂=OCH₃

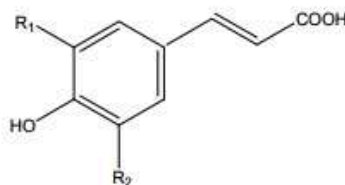


Figura 2.2 : Estrutura química de alguns ácidos fenólicos (Fonte: Lima, 2008).

A atividade antioxidante dos compostos fenólicos está relacionada com o número e a posição dos grupos hidroxílicos e conjugações, além da presença de elétrons doadores no anel aromático que possui capacidade de suportar o desaparecimento de elétrons deslocalizados do sistema de elétrons π (Ramirez-Tortosa et al., 2001).

Na acerola, autores relatam a presença de ácido caféico, *p*-cumárico, ferúlico, quercetina e kaempferol (Bataglion et al., 2015). Mezandri et al. (2008) mensuraram a quantidade de procianidina, ácido clorogênico, galato de epigallocatequina, epicatequina e rutina em polpas, na fruta e no suco de acerola. A composição das frutas depende de vários fatores como condição climática, tratamento do plantio, localização geográfica, aplicação de pesticidas, estágio de maturação e forma de estocagem.

2.3- Avaliação da atividade antioxidante

A medida da capacidade antioxidante engloba a ação cumulativa de todos antioxidantes presentes na amostra. Um método ideal para avaliação da capacidade

antioxidante deve ser rápido, reprodutível, requerer pequenas quantidades de reagente e não ser influenciado pelas propriedades físicas dos compostos (Marco, 1968). Essa avaliação *in vitro* é importante para verificar se há correlação entre os antioxidantes potentes e os níveis de estresse oxidativo (Huang et al., 2005).

Os métodos para avaliação podem se basear na transferência de elétrons, tais como método Folin-Ciocalteu, sequestros de radicais livres, tais como o DPPH (2,2-difenil-1-picrilidrazil) ou ainda baseados na reação de transferência de átomos de hidrogênio, pelo método ORAC (*Oxygen Radical Absorbance Capacity*).

O método do DPPH é simples e altamente sensível o que o torna amplamente utilizado nos estudos de antioxidantes naturais. O DPPH (2,2-difenil-1-picrilidrazil) é um radical de nitrogênio orgânico, solúvel em meio orgânico, estável e possui absorbância máxima na faixa de 515-520nm. O DPPH é formado diretamente em solução e possui coloração violeta e na presença de doadores de hidrogênio (antioxidantes sequestrantes de radicais livres) se reduz a hidrazina a qual possui coloração amarela (Figura 2.3). A redução do DPPH é acompanhada pelo monitoramento do decréscimo da absorbância.

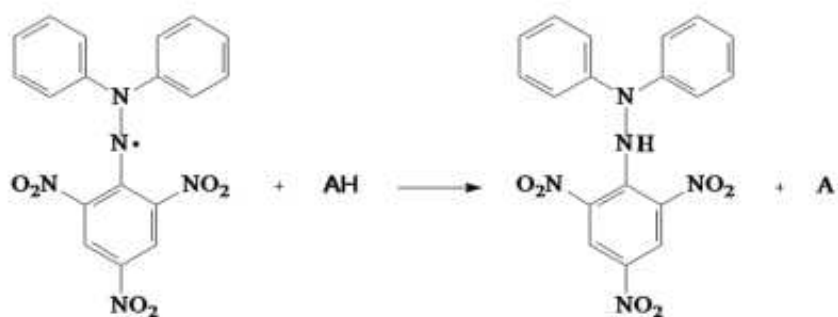


Figura 2.3: Reação genérica entre o radical livre DPPH e um antioxidante.

A determinação de compostos fenólicos pelo método de Folin-Ciocalteu também é simples, de fácil reprodutibilidade e bem aceita na literatura. O reagente Folin-Ciocalteu consiste do ácido fosfotúngstico-fosfomolibdídico e quando reage com os compostos fenólicos, em condições alcalinas, ocorre a dissociação de um próton e a formação do ânion fenolato que é capaz de reduzir o reagente formando um complexo azul de molibdênio (Huang et al., 2005). A Figura 2.4 apresenta a desprotonação do ácido gálico (exemplo de composto fenólico) em meio básico, gerando ânions de fenolato. Em seguida, ocorre a reação

de oxirredução entre este ânion e o reagente de Folin na qual o molibdênio sofre redução e muda de coloração.

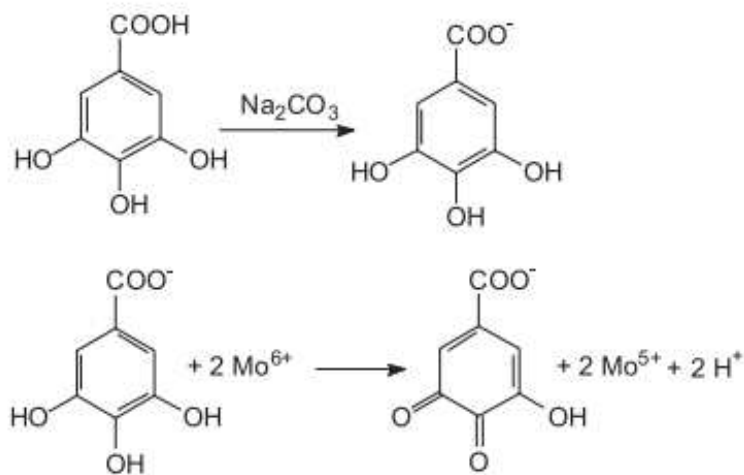


Figura 2.4: Reação do ácido gálico com molibdênio.

2.4- Extração dos compostos bioativos

Devido à complexidade da composição da maioria das matrizes o procedimento de preparação da amostra é uma etapa crítica na extração. Usualmente, realiza-se a secagem, moagem e homogeneização antes da extração. A secagem aumenta a estabilidade do material e a moagem frequentemente melhora a cinética da extração dos analitos (Santos-Buelga et al., 2012).

Diversas variáveis podem afetar o rendimento da extração de antioxidantes provenientes de fontes naturais, tais como: composição, concentração do solvente, tempo de extração, temperatura, pH, tamanho da partícula, umidade, razão líquido-sólido, agitação e tipo de solvente. Dentre estas variáveis, se destaca o tipo de solvente, sendo os mais polares capazes de extrair os compostos fenólicos com maior eficiência. Entretanto, a recuperação desses compostos naturais por extração com solventes orgânicos convencionais (hexano, acetato de etila, metanol, acetona, clorofórmio e éter) tem muitos inconvenientes, como problemas associados à toxicidade, questões ambientais, econômicas e alto consumo energético. Portanto, é essencial o estudo da utilização de técnicas menos agressivas e eficientes para extrair, purificar e/ou concentrar esses compostos. Usando solventes de baixa toxicidade e seguros tais como etanol, dióxido de carbono e isopropanol.

Nesta vertente, as técnicas convencionais de extração apresentam algumas limitações como o uso de grandes quantidades de solventes, longo tempo de extração e degradação dos compostos antioxidantes. Diante disso, novas técnicas de extração não-convencionais têm sido desenvolvidas visando um menor impacto ambiental, economia e capacidade de preservar os antioxidantes presentes no material. A extração assistida por ultrassom é considerada uma tecnologia verde e possui vantagens como: alta eficiência de extração, boa reprodutibilidade, baixos requisitos ambientais, menor tempo de extração e baixo consumo de solventes. Esta técnica vem sendo estudada e modificada para seu melhor aproveitamento.

Estudos tem evidenciado que a melhoria no processo de extração utilizando-se o ultrassom ocorre devido ao processo de cavitação que ocorre no sistema, que significa crescimento e colapso de bolhas. O processo de cavitação produzido pelo ultrassom pode romper as paredes celulares facilitando a penetração do solvente no material vegetal e permitindo que o conteúdo intracelular seja liberado, aumentando assim a transferência de massa. Outro efeito mecânico causado pelo ultrassom é a agitação do solvente utilizado para extração, aumentando assim a área de contato superficial entre o solvente e os compostos alvos, permitindo uma maior penetração do solvente na matriz da amostra (Wei et al., 2013; Corbin, 2015; Zhu et al., 2017).

Outra técnica que destaca como tecnologia verde é a extração assistida por micro-ondas (MAE), a qual requer menor tempo de extração e menor consumo de solventes. Quando MAE é aplicada a absorção da energia por moléculas polares leva à ruptura celular o que facilita a extração (Bouras et al., 2015). A utilização de micro-ondas implica no rápido aquecimento do solvente e aumento da pressão interna dentro do sólido, aumentando a eficiência de extração e também reduzindo a deterioração dos compostos fenólicos (Bhuyan et al., 2015; Vieira et al., 2017).

Considerando os aspectos supramencionados, nesse trabalho foram avaliadas as extrações dos compostos antioxidantes do resíduo de acerola utilizando solução hidro-alcóolica como solvente e as técnicas de ultrassom e micro-ondas.

2.5- Identificação e quantificação dos compostos fenólicos

A quantificação dos compostos fenólicos totais pode ser realizada por diversas técnicas espectrofotométricas, entretanto, o método que utiliza o reagente Folin-Ciocalteu é o mais amplamente utilizado. Esse reagente consiste de uma mistura de ácidos fosfomolibdico e

fosfotúngicos, quando em meio básico e na presença de agentes redutores, como os compostos fenólicos, sofrem redução apresentando então coloração azul. A intensidade dependerá da concentração de substâncias redutoras na amostra (Cicco et al., 2009). Entretanto, essa metodologia possui uma limitação, pois além dos compostos fenólicos quantifica também outros compostos com capacidade redutora, tais como ácido ascórbico e açúcares redutores (Zhao et al., 2017).

Diante disso, uma alternativa que permite a quantificação e identificação dos compostos fenólicos presentes na amostra é a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Este processo consiste na separação dos componentes de uma mistura entre a fase móvel e a fase estacionária. Ao adicionar a amostra no sistema cromatográfico, há uma distribuição dos componentes da amostra entre as duas fases, e estes componentes se deslocam mais lentamente que a fase móvel devido ao efeito retardante da fase estacionária. A velocidade com que cada componente desloca-se pelo do sistema é determinada pelo equilíbrio de distribuição. Esta cromatografia emprega pequenas colunas, recheadas de materiais especialmente preparados e uma fase móvel que é eluída sob altas pressões. É uma técnica amplamente usada para quantificação de compostos fenólicos, açúcares, ácidos orgânicos, aminoácidos e proteínas. Tem a capacidade de realizar separações e análises quantitativas de uma grande quantidade de compostos presentes em vários tipos de amostras, em escala de tempo de poucos minutos, com alta resolução, eficiência e sensibilidade (Skoog, 2002).

A fase móvel nas análises em CLAE deve ser líquida, apresentar elevado grau de pureza, dissolver a amostra sem decompor seus componentes, não dissolver a fase estacionária, deve ser compatível com o detector, não tóxica, de baixa viscosidade (efeito sobre a transferência de massa entre as fases móvel e estacionária) e ter polaridade adequada para permitir uma separação satisfatória dos componentes da amostra. A fase móvel poderá ser isocrática, ou seja, um único solvente de composição constante. Entretanto, algumas amostras requerem a variação da composição da fase móvel a qual é denominada gradiente. A separação por gradiente tem as vantagens de reduzir o tempo de análise, aumentar a resolução e reproduzir picos, tornando-os mais finos e mais simétricos. Entretanto, pode aumentar o custo, por requerer uma bomba com misturador, ademais pode danificar a coluna devido à mudança de força da fase móvel ao longo da análise (Skoog et al., 2002).

A fase estacionária deve apresentar resolução na separação da mistura, ser de fácil introdução na coluna, produzir pequenas quedas de pressão e baixo custo. As partículas

devem ser pequenas (3 a 40 μm) e uniformes. Quanto menores as partículas, menores serão as distâncias de contato do soluto com as fases estacionárias e móvel e maior será a eficiência da coluna. Podem ainda ser classificadas como: sólidos rígidos, semi-rígidos ou não rígidos, podem ser porosas ou peliculares (superficialmente porosas), esféricas ou irregulares. O material mais utilizado atualmente é a sílica que pode possuir diversos grupos funcionais ou camadas poliméricas ligadas à sua superfície (Ciola, 2000).

A cromatografia pode ser classificada em fase normal ou com fase reversa de acordo com a natureza das fases móvel e estacionária. Na fase normal a fase estacionária utilizada é polar e a fase móvel é apolar, em relação à eluição, os solutos mais apolares são eluídos primeiramente, enquanto que os polares são retidos pela fase estacionária e são eluídos depois. Com fase reversa, a fase estacionária é apolar e a fase móvel polar, portanto os compostos polares são eluídos primeiro e os mais apolares eluídos posteriormente (Vogel, 1981; Collins et al., 2006).

A cromatografia líquida de alta eficiência é amplamente utilizada em vários processos, como em indústrias alimentícias, farmacêuticas, refinarias, químicas, dentre outras, na qual há a necessidade de separar, isolar, purificar e quantificar componentes de misturas que apresentam elevada complexidade.

Vendramini e Trugo (2004) avaliaram a composição fenólica da acerola em um HPLC-UV-VIS, com coluna Lichrospher-100 RP 18, utilizando as soluções de metanol com citrato de sódio (solvente A) e metanol (solvente B) como fases móveis. A vazão foi de 1,0 mL/min e a detecção foi a 325 nm. Os compostos detectados foram: ácido clorogênico, ácido caféico, ácido p-cumárico, ácido ferúlico, quercetina e kaempferol.

Mezadri et al. (2008) também avaliaram a composição da acerola em HPLC, com coluna Merck Superspher 100 RP-18 (250 x 4 mm), a vazão de 0,9 mL/min, a 40°C. As fases móveis utilizadas foram solução de ácido acético e acetonitrila acidificada com ácido acético. Os compostos detectados foram: ácido clorogênico, epigallocatequina, epicatequina, procianidina e rutina.

Ribeiro et al. (2015) avaliaram o perfil de compostos bioativos do bagaço de uva usando CLAE. Foram identificados neste estudo treze diferentes tipos de antocianinas, sete tipos de ácidos fenólicos, três tipos de compostos flavonoides e um tipo de estilbeno presente no material estudado.

Oboh et al. (2015) determinaram por meio de análises em CLAE os compostos fenólicos presentes em frutas tropicais. As análises foram realizadas com gradiente e as fases

móveis utilizadas foram água acidificada com ácido fosfórico 2% e metanol. Os resultados mostraram a presença de quercetina em todas as amostras. Outros compostos identificados foram: ácido gálico, catequina, epicatequina, rutina e ácido clorogênico.

Rodríguez et al. (2016) avaliaram a composição fenólica de maqui antes e após a secagem em cromatográfica líquida de alta eficiência com detector por arranjo de diodos (CLAE-DAD). A coluna utilizada foi Kromasil 100-5C18, com taxa de 0,7 mL/min, a 25°C. As fases móveis foram ácido fórmico 0,1% (solução A) e acetronitrila (solução B). Foram detectados: ácido gálico, ácido elágico, catequina, rutina, mirecetina, quercetina, protocatequina e ácido p-cumárico. Os autores relataram o aumento dos ácidos gálico e elágico após a secagem.

2.6- Secagem

A secagem é uma operação unitária amplamente utilizada em processos industriais. Consiste da remoção de umidade e/ou voláteis do sólido por evaporação. Este processo envolve a transferência de calor e massa simultaneamente. A transferência de calor ocorre a partir do ambiente para evaporar a umidade superficial, depende de condições externas como temperatura, umidade do ar, fluxo e direção de ar, área de exposição do sólido (forma física) e pressão. E a transferência de massa que ocorre do interior para a superfície do material e a subsequente evaporação. O movimento interno da umidade no material sólido é função da natureza física do sólido, sua temperatura e conteúdo de umidade (Mujumdar et al., 2007). A secagem possibilita o aumento da vida útil do material, facilita o transporte e o armazenamento além de, se realizada em condições adequadas, preservar a qualidade do material.

A água pode estar na forma livre ou ligada, a primeira está presente nos espaços intergranulares e poros do material, agindo como dispersante ou solvente dos compostos. A segunda interage com as moléculas constituintes do material e não pode ser removida. A água livre está relacionada com a atividade de água que corresponde à pressão de vapor de água e a pressão de vapor d'água saturada.

Nos alimentos, a umidade elevada impede a preservação podendo ocorrer deterioração por microrganismos e alterações por reações químicas e enzimáticas. Diante disso, a atividade de água (A_w) é um parâmetro importante na conservação de alimentos. Autores relatam que a atividade de água crítica para o crescimento de microrganismos

patogênicos é 0,87, enquanto para mofo e leveduras é 0,7. Atividades enzimáticas e escurecimento não enzimáticos ocorrem quando A_w é superior a 0,73. Dessa forma, é desejável que o material possua atividade de água inferior a 0,7 (Notermans e Heuvelman, 1983; Taoukis et al., 1997; Bruijn et al., 2016).

A secagem pode ser realizada de forma natural, baseada nas ações do vento e do sol para remoção da umidade, ou de forma artificial, com auxílio de alternativas mecânicas, elétricas ou eletrônicas. As secagens convectivas artificiais apresentam as vantagens de permitir o controle da vazão e temperatura do ar. O material pode estar estacionário e o ar atravessar o leito de partículas o que implica na formação de camadas heterogêneas, ou o material pode estar em movimento o que permite as secagens mais homogêneas.

As secagens podem ser realizadas também pela aplicação de vácuo, liofilização, micro-ondas e infravermelho. A radiação infravermelha é uma radiação não ionizante e não requer meio material para se propagar dessa forma o aquecimento do material ocorre sem aquecimento do ar ao seu redor. Portanto, a temperatura do material não é limitada pela temperatura de bulbo úmido do ar, ao contrário da secagem convectiva (Khir et al., 2011). Usualmente é utilizada para secagem de materiais com elevada umidade e pode ser mais intensa que a secagem convectiva. A irradiação infravermelha penetra cerca de 1 mm abaixo da superfície do material, abaixo desta camada até o núcleo o calor é transferido por condução (Costa, 2010). A radiação é convertida em calor latente no interior do material. No sentido contrário a umidade é transferida do núcleo do material até a superfície.

Estudos de secagem híbrida convectiva com infravermelho mostram que é possível reduzir o tempo de secagem preservando a qualidade do material. Destacam-se a facilidade de incorporação do aquecimento infravermelho, altas taxas de transferência de calor com aquecedores compactos, inexistência de contato com o material e economia energética (Hebbar et al., 2004; Nathakaranakule et al., 2010; Nascimento, 2014).

2.7- Secadores rotatórios

Os secadores rotatórios convencionais são constituídos por uma câmara cilíndrica horizontal, que gira em torno do seu eixo e é equipado com suspensores, os quais podem possuir diferentes formatos (Figura 2.5). Os suspensores tem a função de coletar o material na parte inferior da câmara cilíndrica, transportá-los até a parte superior e então os despejar em forma de cascata. É nesse período, que varia de 5 a 10% do tempo de residência do material

dentro do secador, que ocorre o maior contato fluido-partícula, responsável pela secagem do material (Matchett e Baker, 1987). O fluxo de ar pode ser concorrente ou contracorrente e dessa forma acelerar ou retardar, respectivamente, o fluxo do material dentro do secador. O cilindro é levemente inclinado em relação à horizontal e seu comprimento varia de quatro a dez vezes o seu diâmetro (Perry e Green, 1999).

A alimentação do material é realizada na parte superior do secador e devido à inclinação e rotação do secador, ao arraste pela corrente de gás e pelos movimentos de repique e rolagem o material é conduzido até a parte baixa do tambor (extremidade), na qual será descarregado. O transporte é influenciado pelas características do material, projeto do secador e condições operacionais. Esse transporte influencia diretamente a carga e o tempo de residência do material dentro do secador.

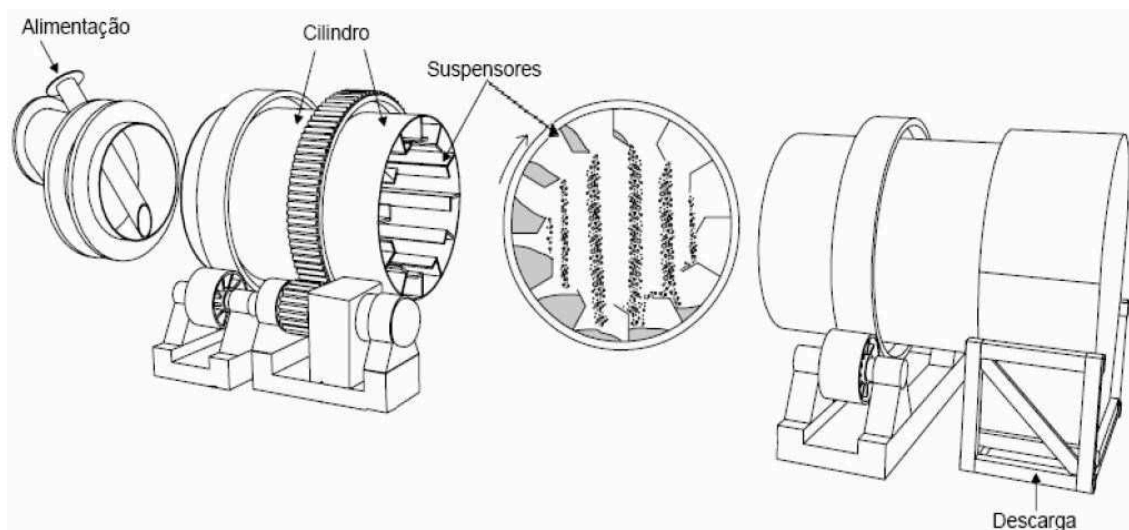


Figura 2.5: Secador do tipo rotatório direto com cascadeamento.

Fonte: Fernandes, 2008.

Considerando o significativo custo operacional da etapa de secagem, diversos estudos foram realizados com intuito de melhorar o desempenho dos secadores rotatórios. Dessa forma, uma nova versão do secador rotatório foi desenvolvida na Faculdade de Engenharia Química da UFU, denominada secador roto-aerado. A característica principal deste secador rotativo não convencional é a eficácia do contato sólido-partículas e, consequentemente, a eficiência de secagem (Arruda et al., 2009b; Silverio et al., 2015). Neste novo equipamento, os suspensores (Figura 2.6 (a)) foram substituídos por um tubo central equipado com minitubos (Figura 2.6 (b)). Estes são acoplados ao tubo no interior do cilindro giratório, e são

responsáveis por transportar o gás quente e colocá-lo em contato direto com as partículas dentro do leito de secagem, promovendo a fluidização do material. O cilindro externo gira em torno do seu eixo longitudinal promovendo o transporte das partículas. No secador roto-aerado, o contato gás-partícula ocorre durante todo o tempo de residência do material dentro do secador, diferente dos secadores convencionais nos quais esse contato ocorre majoritariamente durante o cascadeamento.

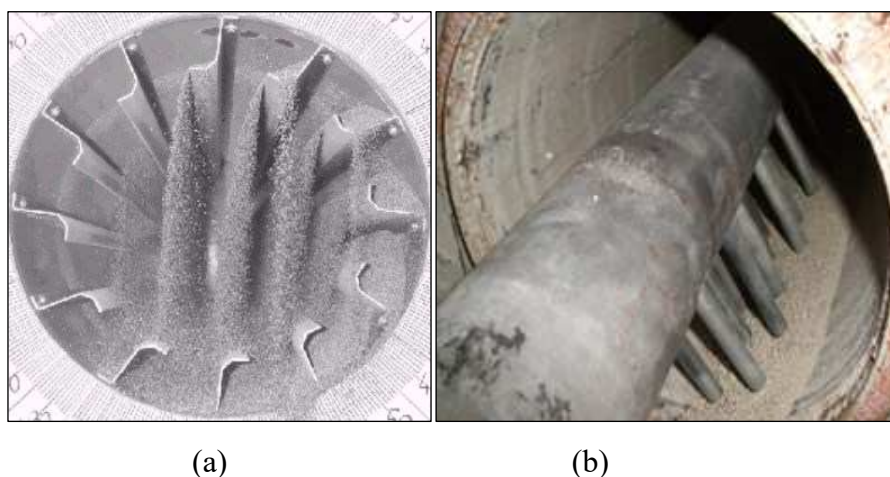


Figura 2.6: Secador rotatório convencional (a) e roto-aerado (b).

Arruda et al. (2009) compararam o desempenho do secador rotatório convencional com o secador roto-aerado e relataram que o tempo de residência do fertilizante neste novo secador era 48% menor que no convencional. Silvério et al. (2015) avaliaram diferentes configurações do secador roto-aerado em relação ao secador rotatório convencional. Estes autores relataram que a diferença da temperatura dos sólidos (fertilizante), na entrada e saída do secador, foi até 5 vezes maiores no secador roto-aerado do que no convencional. Além disso, a taxa de secagem neste novo secador foi até 18 vezes maior do que as obtidas no secador rotatório convencional nas mesmas condições operacionais.

Silva et al. (2016) realizaram secagens de resíduo de acerola em secador roto-aerado e observaram a remoção de até 41% e 45,8% da umidade do material nas condições 150°C e 3,0 m/s e 159,3°C e 2,25 m/s, respectivamente. Visando o aumento da secagem os autores realizaram o pré-tratamento do material com imersão ou pulverização de etanol. Os autores relataram que foi possível aumentar a remoção da umidade em até 80% quando as sementes foram imersas em etanol e secas a 80°C e 1,5 m/s. Entretanto, nas condições com elevada temperatura do ar de secagem 150°C e 3,0 m/s a remoção foi apenas 15,1% superior quando

se utilizou o pré-tratamento. Silva (2014) realizou a recirculação do material sendo necessários 5, 4 e 3 estágios para reduzir a umidade do material a 17,2% na condição 80°C e 1,5 m/s, a 10,7% em 115,0°C e 2,25 m/s e 6,7% em 150°C e 3,0 m/s, respectivamente. Diante desses resultados o objetivo do presente trabalho foi propor uma alternativa que possibilite a remoção da umidade do material em apenas um estágio, preservando, contudo, a qualidade do material.

2.8- Secagem convectiva combinada com infravermelho

O aquecimento infravermelho tem sido usado combinado a outras técnicas de secagem devido à simplicidade do equipamento, eficiência e por possibilitar altas taxas de secagem. Na secagem com infravermelho a densidade de potência pode ser de seis a dez vezes maiores que a secagem convectiva com ar aquecido (Abukhaiifeh et al., 2003). Alguns trabalhos disponíveis na literatura, como citados a seguir, avaliaram a secagem de alimentos combinando as duas técnicas.

Nathakaranakule et al. (2010) estudaram a desidratação de longan (originária da Ásia Oriental), estes autores relataram que a combinação de infravermelho com a secagem convectiva possibilitou maiores taxas de remoção de umidade, menores tempos de secagens e produto final mais poroso. A análise sensorial não mostrou diferença acentuada do material seco com ou sem aplicação de infravermelho. A energia geral utilizada para os processos de secagem assistidos por infravermelho diminuiu com o aumento da potência fornecida pelos aquecedores infravermelhos.

Santos (2014) reportou que, nos estudos do beneficiamento de polén apícola em leite fixo assistido por infravermelho, houve uma redução de até 51% no gasto energético e aumento de até 30% da difusividade efetiva. Além do que aumentou a estabilidade microbiológica e a preservação do teor de carotenoides totais e betacaroteno no material seco.

Lechtanska et al. (2015) avaliaram a secagem de pimentas verdes utilizando micro-ondas e infravermelho em conjunto com a secagem convectiva. Os autores relataram que as secagens convectivas, quando assistidas por micro-ondas ou infravermelho, apresentaram menores tempos de secagem, o que garantiu a preservação do teor de vitamina C, melhoraram a cor do produto e reduziram o gasto energético.

Nogueira (2016) realizou a desidratação de resíduo de acerola em leito fixo e observou que a incorporação do infravermelho foi capaz de reduzir a heterogeneidade do leito. Entretanto, houve a redução dos teores de compostos bioativos.

Adak et al. (2017) realizaram a secagem convectiva combinada com infravermelho de morangos. Os autores recomendam a utilização dessa secagem híbrida devido à sua capacidade de preservar a qualidade nutricional e pela aceitação dos consumidores. As ótimas condições de secagem, a fim de preservar os compostos bioativos, foram com potência de 200 a 300 W, temperatura e velocidade do ar de 60 a 100°C e 1,0 a 1,5 m/s, respectivamente.

Portanto, optou-se por, neste trabalho realizar a secagem do resíduo de acerola em secador roto-aerado combinado com infravermelho.

Capítulo 3

MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, apresenta-se o material (Seção 3.1) e os métodos utilizados para a caracterização do resíduo de acerola (Seções 3.2 a 3.19), bem como, para as otimizações das extrações dos compostos fenólicos e antioxidantes (Seções 3.20 a 3.21), para as análises dos compostos fenólicos e flavonoides por cromatográfica líquida de alta eficiência (Seção 3.22), para as microscopias eletrônicas de varredura (Seção 3.23) e para as secagens realizadas em secador roto-aerado com infravermelho (Seção 3.24).

3.1- Material

Os resíduos do processamento de acerola (Figura 3.1) foram fornecidos pela Fruteza LTDA, localizada no Município de Dracena (SP). O material foi armazenado em embalagens de 1 kg, as quais foram congeladas a aproximadamente -18°C e retiradas do *freezer* 12 h antes da realização da secagem e colocadas na geladeira para descongelar.



Figura 3.1: Resíduos do processamento da acerola.

3.2- Umidade

Avaliou-se o teor de umidade do produto pelo do método de estufa a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ por 24 h.

3.3- Atividade de água

A atividade de água foi determinada no analisador de atividade de água da marca Novasina, modelo Labswift.

3.4- Cinzas

O teor de cinzas foi determinado utilizando-se o método proposto pelo Instituto Adolfo Lutz (1985) no qual o material é incinerado em mufla a 500°C por 3 h, seguida pelos processos de resfriamento em dessecador e pesagem até obtenção de peso constante.

3.5- Proteínas

A determinação da proteína bruta foi pelo método Kjeldahl de acordo com as normas da *Association of Official Analytical Chemists* (A.O.A.C., 1995). Este método apresenta três etapas: digestão, destilação e titulação. Para a digestão utilizou-se ácido sulfúrico em presença de catalisador (sulfato de potássio anidro, sulfato de cobre e selênio) a 350 °C por 2 h. Depois da digestão, procede-se a destilação, realizada no Destilador de Nitrogênio TE-036 TECNAL®. Na destilação, o sulfato de amônio é tratado com NaOH para que ocorra a liberação da amônia. A amônia liberada foi recebida pela solução de ácido bórico e então foi feita a titulação com solução de HCl 0,05 N. O mesmo procedimento foi realizado para o branco. O resultado foi multiplicado pelo fator de conversão estabelecido pela Legislação Brasileira (Resolução RDC n. 360 de 23 de dezembro de 2003, da ANVISA), correspondentes a 6,25 para proteínas vegetais. A porcentagem de proteína (P_b %) bruta foi determinada por meio da Eq. 3.1:

$$P_b \% = \frac{(V_a - V_b)}{m} \cdot N \cdot 0,014 \cdot 0,05 \cdot f \cdot 100 \quad 3.1$$

Em que: V_a = volume de HCl 0,05 N gasto na titulação (mL); V_b = volume de HCl 0,05 N gasto para o branco (mL); N = Normalidade padronizada; f = fator de transformação de nitrogênio em proteína ($f = 6,25$); 0,014 = miliequivalente grama de nitrogênio; m = massa da amostra (g).

3.6- Lipídeos

O teor de lipídeos foi determinado pelo método Goldfish utilizando éter de petróleo como extrator (A.O.A.C., 1990). Após a extração a gordura extraída foi posta em estufa para a evaporação do éter residual, por fim pesou-se o extrato gorduroso. A porcentagem de extrato etéreo foi calculada por meio da Eq. 3.2:

$$EE\% = \frac{(P_b - P_a)}{m} 100 \quad 3.2$$

Em que: EE = Extrato etéreo (g); Pa = Peso do reboiler (g); Pb = peso do reboiler mais o extrato etéreo (g); m = Massa da amostra (g).

3.7- Fibras totais

A determinação das fibras alimentares totais (FAT%) foi realizada com detergente neutro 20% (A.O.A.C., 1995).

$$FAT\% = \frac{RT - P - C - B}{m} 100 \quad 3.3$$

Sendo: RT: Média do resíduo total da amostra (mg); P: média da proteína do resíduo (mg); C: Média de cinzas do resíduo (mg); m: Média das massas das amostras (mg); B: Branco (B=Média do resíduo solúvel do branco – média da proteína do branco – média de cinzas do branco).

3.8- Carboidratos

O teor de carboidratos foi determinado pela diferença entre 100 e a soma das porcentagens de umidade, proteínas, lipídeos totais e cinzas (Eq. 3.4). Os valores de carboidratos incluem a fibra alimentar total.

$$Carb\% = 100 - (Umidade + Cinzas + Proteínas + Lipídeos) \quad 3.4$$

3.9- Calorias

O valor energético do material foi determinado usando a Equação 3.5:

$$\text{Energia (kcal)} = 4 (\text{g proteínas}/100\text{g}) + 4 (\text{g carboidratos}/100\text{g}) + 9 (\text{g lipídeos}/100\text{g}) + 2 (\text{g fibras}/100\text{g}) \quad 3.5$$

3.10- Minerais

Os minerais foram quantificados por fluorescência de raios-X (FRX). Para o preparo das pastilhas foi utilizada a proporção de 9 g de amostra para 1 g de cera, prensada a 300 N por 1 min. O equipamento utilizado foi o Shimadzu modelo EDX-720.

3.11- Análises de infravermelho

Os espectros infravermelhos foram determinados em um espectrômetro da marca Buker, modelo Equinox 55. As condições de determinação do espectro foram pastilhas de KBr (1:100 m/m), 64 scans para o número de varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} , a faixa de varredura foi de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.12- pH

O pH do resíduo de acerola foi determinado utilizando 15 g da amostra triturada em 100 mL de água destilada. A mistura foi mantida em agitador magnético da marca Fisatom e modelo 751 por 30 min. Posteriormente, a solução foi centrifugada e o sobrenadante teve seu pH aferido com phmetro ION PH-300.

3.13- Determinação do teor de açúcar redutores

A determinação de açúcares redutores foi realizada pelo método do ácido 3,5 – dinitrosalicílico (DNS) (MILLER, 1959). A determinação da concentração de açúcares redutores foi feita adicionando 1 mL do extrato preparado para obtenção do pH a 2 mL do reagente DNS em Tubos de Folin-Wu sendo a mistura mantida em banho de água fervente por

5 min. Após este tempo, resfriava-se os tubos em banho com água e completava-se o volume a 25 mL com água destilada, os quais foram homogeneizados e a seguir realizada a leitura da absorbância.

A calibração do zero no aparelho foi feita utilizando um teste em branco, em que 1mL de água destilada substituiu a amostra, seguindo o mesmo procedimento.

O método foi previamente padronizado por uma curva de calibração de glicose (0,1 a 1,0 mg/mL com intervalos de 0,1 g/L). As leituras foram realizadas a 540 nm em espectrofotômetro V-1200, da Pró-análise, utilizando cubetas de quartzo.

3.14- Massa específica real

As sementes, secas em estufa a $105 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h, foram trituradas em liquidificador até não haver grânulos. Fez-se a medida utilizando-se picnômetro a gás Hélio da marca *Micromeritics*, modelo *AccuPyc* 1330.

3.15- Massa específica aparente

A determinação da densidade aparente, das sementes úmidas, foi realizada por picnometria utilizando-se éter de petróleo ($\rho = 635 \text{ kg/m}^3$).

3.16- Esfericidade

A análise de esfericidade das partículas foi realizada usando o equipamento CamSizer-XT, que é um analisador de tamanho e formas das partículas por imagem dinâmica digital.

3.17- Ângulo de repouso estático e dinâmico

O ângulo de repouso foi determinado utilizando o sistema apresentado na Figura 3.2. Este sistema consiste de uma estrutura metálica sobre a qual foi colocada uma superfície de madeira, sendo que uma das partes de madeira era móvel. Junto à parte de madeira fixa colocaram-se um transferidor, o qual permite a leitura do ângulo. A determinação deste ângulo é importante para a compreensão da fluidodinâmica do resíduo e é definido como o

ângulo máximo do talude formado pelos grãos em relação à horizontal, sendo influenciado pela umidade, tamanho, forma e constituição do material (SILVA e CORRÊA, 2000).

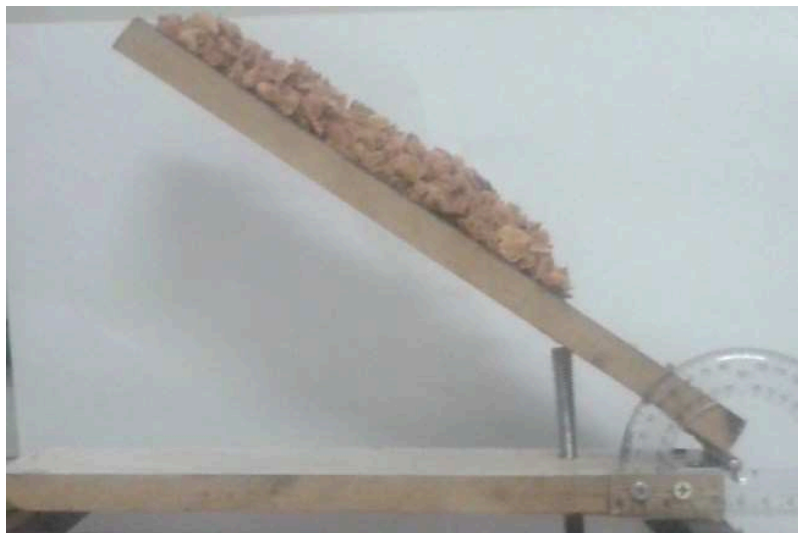


Figura 3.2: Estrutura para medição do ângulo de repouso estático.

O ângulo dinâmico de repouso foi determinado utilizando um tambor rotativo confeccionado em acrílico, com diâmetro e altura iguais a 0,1 m (Figura 3.3). O tambor foi preenchido até 50% do seu volume o que correspondeu a 0,125 kg de resíduos de acerola, a velocidade rotacional foi de 2,7 rpm e o ângulo dinâmico de repouso foi obtido com resultados de fotografias do experimentos utilizando-se o *software* ImageJ. Esta metodologia foi baseada no trabalho de Silvério (2012).



Figura 3.3: Estrutura para medição do ângulo dinâmico de repouso.

3.18- Análise dos compostos bioativos

As análises dos compostos bioativos foram realizadas em ambiente climatizado com a luz apagada para evitar a degradação dos compostos. Ainda com este intuito, as amostras foram armazenadas em saco plástico vedado e embrulhadas com papel alumínio. As amostras *in natura* foram colocadas em geladeira por 12 h para descongelar enquanto as sementes submetidas à secagem foram também colocadas em embalagens de prolipropileno lacradas, envolta em papel alumínio e armazenadas na geladeira a $\pm 8^{\circ}\text{C}$ até o momento das análises. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.18.1- Determinação da acidez titulável total (TA)

O teor de acidez titulável total das amostras foi realizado de acordo com os métodos da *Association of Official Analytical Chemists* (1995). A extração foi realizada por maceração das amostras com água destilada. Utilizou-se hidróxido de sódio 0,1 N para as titulações dos extratos. Os resultados foram expressos em g de ácido cítrico/100 g amostra em base seca.

3.18.2- Determinação de ácido ascórbico (AA)

O conteúdo de ácido ascórbico foi determinado por titulometria, em um método que se baseia na redução do 2,6-diclorofenol-indofenol pelo ácido ascórbico. Nesta análise, utilizou o extrato dos resíduos provenientes da maceração com água destilada misturados com ácido oxálico na proporção de 1 mL de extrato para 1 mL de ácido oxálico. Os resultados expressos em mg de ácido ascórbico/100 g de amostra seca (AOAC, 1995).

3.18.3- Determinação de compostos fenólicos totais (TPC)

Os compostos fenólicos totais foram determinados usando a metodologia descrita por Singleton and Rossi (1965). O reagente de Folin Ciocalteau é uma solução de íons complexos poliméricos formados a partir de heteropoliácidos fosfomolibdicos e fosfotungsticos. Esse reagente oxida os fenolatos, reduzindo os ácidos a um complexo azul Mo-W. O ácido gálico monohidratado (99%) da Sigma foi utilizado como padrão. A equação da curva de calibração foi $y = 0,2411x$, preparada no intervalo de 0,2 a 2,0 mg de ácido gálico por mL ($r^2 = 0,9987$;

F=3753,02; $p < 0,0001$). A leitura da absorbância foi feita a 622 nm. A concentração de fenólicos totais foram expressos em mg de ácido gálico/100 g de amostra (base seca).

3.18.4- Determinação de compostos flavonoides totais (TFC)

Os compostos flavonoides totais foram determinados usando a metodologia descrita por Zhishen et al. (1999). A rutina hidratada (94%) da Sigma foi utilizada como padrão. A leitura da absorbância foi a 450nm. Este método utiliza o $AlCl_3$ como agente de deslocamento para diminuir a interferência de outros compostos na leitura da absorbância da solução. A equação da curva de calibração foi $y=10,769x$, preparada no intervalo de 0,2 a 80,0 μ g de rutina por mL ($r^2 = 0,9942$; F=1624,4; $p < 0,0001$). A concentração de flavonoides totais foram expressos em mg de rutina 100/g de amostra (base seca).

3.19- Determinação da capacidade atividade antioxidante total

As análises de 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) foram realizadas de acordo com Brand-Williams et al. (1995), com algumas modificações. Adicionaram-se 3,9 mL de DPPH (0,024 g/L) à alíquota de 0,1 mL de cada concentração e a deixaram em repouso no escuro por 30 min. A absorbância foi medida à 515 nm. A concentração de DPPH foi calculada pela curva de calibração determinada por regressão linear. A porcentagem de DPPH remanescente foi representada graficamente em relação à concentração de extrato para obter a quantidade de antioxidante necessária para diminuir a concentração inicial de DPPH em 50% (IC_{50}).

3.20- Extração convencional

As extrações de compostos fenólicos e antioxidantes utilizando metanol ou etanol foram realizadas em vórtex QL-901 da Biomixer por 3 min. Após a agitação, a mistura foi armazenada em um local escuro por 1 h, sendo posteriormente centrifugada em centrífuga KC4 da marca Kindly a 4000 rpm por 8 min. O sobrenadante foi utilizado para as análises (Duzzioni et al., 2013).

3.21- Otimização da extração de compostos fenólicos utilizando ultrassom

As extrações dos compostos antioxidantes do resíduo de acerola seco foram realizadas em banho ultrassônico modelo LS-55DA-2X, 33 kHz e 1050 W (Figura 3.4). O material foi previamente seco, triturado, peneirado (0,6 mm) e armazenado em embalagem escura a -18°C até a extração. O banho foi ajustado à temperatura de trabalho, a amostra foi colocada em bquer ao qual foram adicionados 40 mL da solução hidroetanólica. Após a extração, o filtrado foi utilizado para as análises de compostos bioativos. A Tabela 3.1 apresenta o planejamento composto central proposto para determinar a condição ideal de extração de compostos fenólicos e antioxidantes do resíduo de acerola em ultrassom. O planejamento apresentou 27 experimentos, dos quais 16 pontos fatoriais, 8 pontos axiais e 3 pontos centrais ($\alpha = 1,55$). As variáveis independentes foram: concentração mássica de etanol (%), tempo de extração (min), temperatura do banho ultrassônico (°C) e razão de líquido e sólido (mL/g).

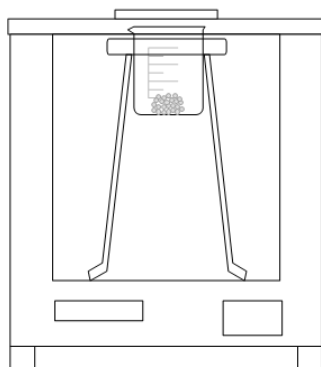


Figura 3.4: Esquema do aparato utilizado na extração assistida por ultrassom.

As equações de codificação podem ser observadas nas Equações 3.6 a 3.9:

$$x_1 = \frac{C(\%) - 81,8}{11,8} \quad 3.6$$

$$x_2 = \frac{t(\text{min}) - 60}{30} \quad 3.7$$

$$x_3 = \frac{T(^{\circ}\text{C}) - 50}{20} \quad 3.8$$

$$x_4 = \frac{R(\text{mL/g}) - 32}{18} \quad 3.9$$

Tabela 3.1: Planejamento composto central para extração de antioxidantes em ultrassom.

x_1	x_2	x_3	x_4	C (%)	t (min)	T (°C)	R (mL/g)
-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	70,0	30,0	30,0	14,0
-1,0	-1,0	-1,0	1,0	70,0	30,0	30,0	50,0
-1,0	-1,0	1,0	-1,0	70,0	30,0	70,0	14,0
-1,0	-1,0	1,0	1,0	70,0	30,0	70,0	50,0
-1,0	1,0	-1,0	-1,0	70,0	90,0	30,0	14,0
-1,0	1,0	-1,0	1,0	70,0	90,0	30,0	50,0
-1,0	1,0	1,0	-1,0	70,0	90,0	70,0	14,0
-1,0	1,0	1,0	1,0	70,0	90,0	70,0	50,0
1,0	-1,0	-1,0	-1,0	93,6	30,0	30,0	14,0
1,0	-1,0	-1,0	1,0	93,6	30,0	30,0	50,0
1,0	-1,0	1,0	-1,0	93,6	30,0	70,0	14,0
1,0	-1,0	1,0	1,0	93,6	30,0	70,0	50,0
1,0	1,0	-1,0	-1,0	93,6	90,0	30,0	14,0
1,0	1,0	-1,0	1,0	93,6	90,0	30,0	50,0
1,0	1,0	1,0	-1,0	93,6	90,0	70,0	14,0
1,0	1,0	1,0	1,0	93,6	90,0	70,0	50,0
-1,5	0,0	0,0	0,0	63,5	60,0	50,0	32,0
1,5	0,0	0,0	0,0	100,0	60,0	50,0	32,0
0,0	-1,5	0,0	0,0	81,8	13,6	50,0	32,0
0,0	1,5	0,0	0,0	81,8	106,4	50,0	32,0
0,0	0,0	-1,5	0,0	81,8	60,0	19,1	32,0
0,0	0,0	1,5	0,0	81,8	60,0	80,9	32,0
0,0	0,0	0,0	-1,5	81,8	60,0	50,0	4,2
0,0	0,0	0,0	1,5	81,8	60,0	50,0	59,8
0,0	0,0	0,0	0,0	81,8	60,0	50,0	32,0
0,0	0,0	0,0	0,0	81,8	60,0	50,0	32,0
0,0	0,0	0,0	0,0	81,8	60,0	50,0	32,0

Os resultados foram analisados no *software* Statistica pela análise da ANOVA e função desejabilidade. Foram analisados os efeitos das variáveis independentes sobre a resposta por gráficos de Pareto e pelos efeitos estimados. Os termos não significativos foram

eliminados e os resultados foram reajustados apenas com os parâmetros significativos ($p < 0,05$). A adequabilidade e a qualidade do ajuste foram avaliadas pelo coeficiente de determinação (R^2), valor de F e p-level. Os resultados apresentaram distribuição normal e desvios aleatoriamente distribuídos.

A análise da desejabilidade permitiu encontrar a melhor condição operacional. Os resultados foram apresentados como média \pm desvio padrão. Para verificar a adequabilidade do modelo, foram realizadas extrações com solução hidroetanólica nas condições ideais e os resultados obtidos foram comparados com os previstos pelo modelo de regressão. A diferença entre as médias foi determinada pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

3.22- Otimização da extração de compostos fenólicos utilizando micro-ondas

As extrações dos compostos antioxidantes do resíduo de acerola foram realizadas em um forno micro-ondas da marca Panasonic, modelo nº NN-SF560WRUK, frequência de 2450 Hz. O forno foi adaptado para a inserção de uma mangueira a qual era conectada um balão volumétrico e um condensador (Figura 3.5).

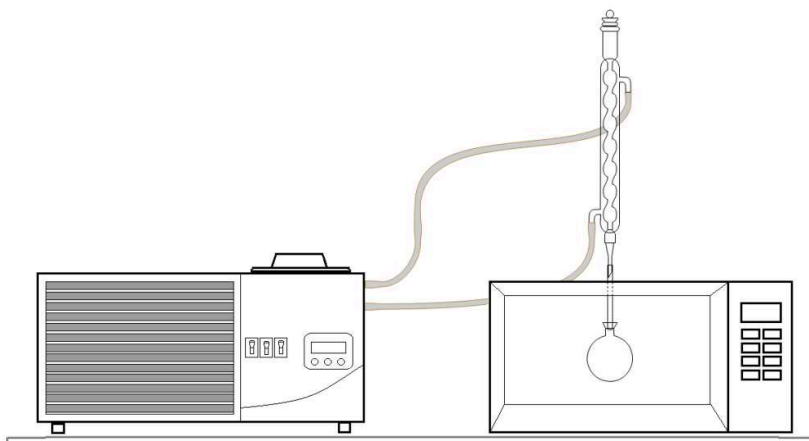


Figura 3.5: Aparato para extração assistida por micro-ondas.

A potência do forno e o tempo de extração foram ajustados, a amostra foi colocada em um balão volumétrico ao qual foi adicionado 40 mL da solução hidroetanólica. Após a extração, o filtrado foi utilizado para as análises de compostos bioativos. A Tabela 3.2 apresenta a matriz do planejamento composto central proposto para determinar a melhor

condição de extração. O planejamento foi composto por 17 experimentos, dos quais 8 pontos fatoriais, 6 pontos axiais e 3 pontos centrais ($\alpha = 1,35$). As variáveis independentes foram: tempo de extração (s), razão de líquido e sólido (mL/g) e concentração mássica de etanol (%). A potência definida em testes preliminares foi igual a 229 W. Os níveis de potência foram determinados pela metodologia descrita no Apêndice A. As codificações para estas variáveis são representadas pelas Equações 3.10, 3.11 e 3.12, respectivamente:

$$x_1 = \frac{t(s) - 140,0}{100,0} \quad 3.10$$

$$x_2 = \frac{R(mL/g) - 60,0}{30,0} \quad 3.11$$

$$x_3 = \frac{C(\%) - 70,0}{10} \quad 3.12$$

Tabela 3.2: Planejamento composto central para extração de antioxidantes em micro-ondas.

x_1	x_2	x_3	t (s)	R (mL/g)	C (%)
-1	-1	-1	40	30,0	60,0
-1	-1	1	40	30,0	80,0
-1	1	-1	40	90,0	60,0
-1	1	1	40	90,0	80,0
1	-1	-1	240	30,0	60,0
1	-1	1	240	30,0	80,0
1	1	-1	240	90,0	60,0
1	1	1	240	90,0	80,0
-1,35	0	0	5	60,0	70,0
1,35	0	0	275	60,0	70,0
0	-1,35	0	140	19,4	70,0
0	1,35	0	140	100,6	70,0
0	0	-1,35	140	60,0	56,5
0	0	1,35	140	60,0	83,5
0	0	0	140	60,0	70,0
0	0	0	140	60,0	70,0
0	0	0	140	60,0	70,0

3.23- Determinação dos ácidos fenólicos e flavonoides em CLAE

Os padrões utilizados para a construção de curvas de calibração foram: ácido gálico, ácido caféico, ácido ferúlico, ácido p-cumárico, rutina, quercetina e kaempferol. Todos os padrões foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Todos os demais reagentes foram de grau analítico. A água foi purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore, Milford, MA, USA.). O extrato do resíduo de acerola foi concentrado em roto-evaporador e redissolvido em metanol, posteriormente filtrado em filtro de seringa do tipo membrana PVDF de 0,22 μm . Os ácidos fenólicos e flavonoides individuais foram determinados por cromatografia líquida em um HPLC Shimadzu, modelo LC-20 Prominence equipado com uma coluna Discovery HS C18.

Os ácidos fenólicos foram determinados de acordo com a metodologia proposta por Ribeiro et al. (2015) com algumas modificações. A fase móvel consistiu de 2% (v/v) de ácido acético em água (eluente A) e 0,5% (v/v) de ácido acético em água e acetonitrila (50:50, v/v; eluente B). O gradiente utilizado foi: de 10 a 24% B (20 min), de 24 a 30% B (20 min), de 30 a 55% B (20 min), de 55 a 100% B (15 min), 100% B isocrático (8 min), de 100 a 10% B (2 min). Portanto, 90 min de análise. A eluição dos ácidos fenólicos foi monitorada a 280 nm. Os flavonoides foram determinados de acordo com a metodologia proposta por Haminiuk et al. (2012) com algumas modificações. As fases móveis consistem de água acidificada com ácido fosfórico 1% (v/v) (eluente A) e acetonitrila (eluente B). O gradiente utilizado foi: 0 a 15 % B (2 min), 15 a 25 % B (3 min), 25 a 30 % B (5 min), 30 a 35 % B (5 min), 35 a 50 % B (10 min), 50 a 60 % B (5 min), 60 a 80 % B (5 min), 80 a 100 % B (10 min) e 100 a 5 % B (15 min). O tempo total de análise foi de 60 min. A eluição dos flavonoides foi monitorada a 320 nm. O volume injetado para todas as amostras foi de 20 μL , vazão de 0,7 mL/min e temperatura de 40°C. Os ácidos fenólicos e os flavonoides foram identificados por comparação dos tempos de retenção com os dos padrões.

3.24- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Carlzeiss, modelo EVOMA10, após as amostras terem sido fixadas nos stubs e metalizadas com ouro no metalizador da marca Leica modelo SCD050. Para isto, o MEV foi

regulado a uma distância focal de 9,5 mm e voltagem de aceleração de 10 kV para todas as amostras. A ampliação utilizada foi 3520 vezes.

3.25- Secador roto-aerado com pré-secagem com infravermelho

A unidade experimental de secagem em secador roto-aerado (Figura 3.6), em escala semi-piloto era constituída por um soprador de 7,5 CV (1) acoplado a um duto com comprimento de 2 m e 0,2 m de diâmetro. Entre esse duto e o secador existia um sistema de aquecimento com resistências elétricas (2), controladas por dois variadores de voltagem. Esse sistema permitia a variação da tensão e consequentemente da corrente elétrica que, por fim, implicavam em alterações do calor fornecido ao ar.

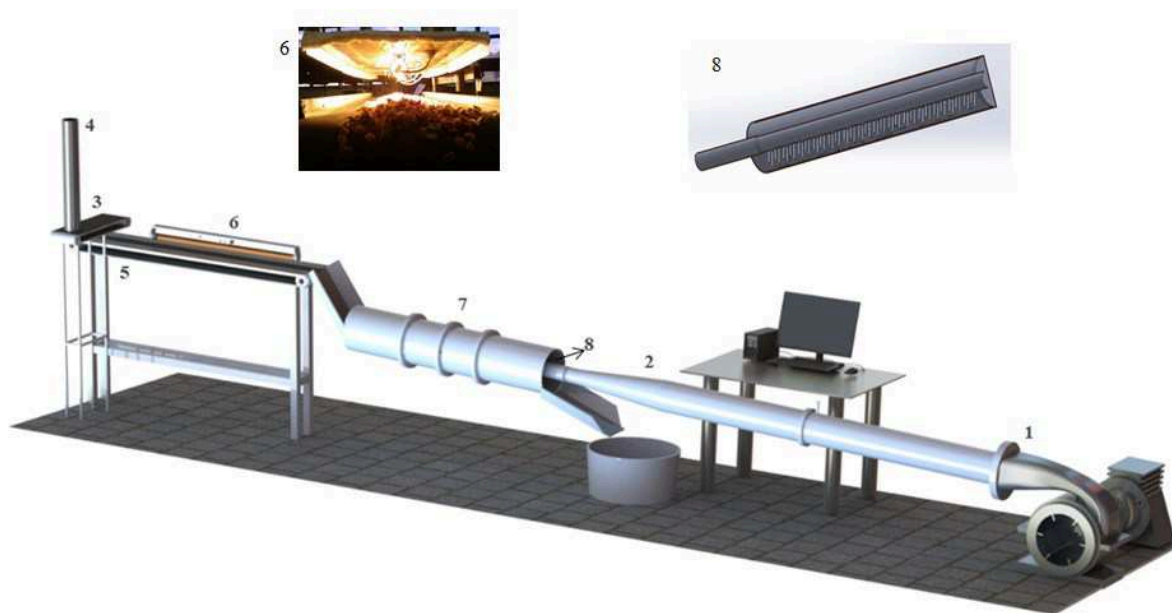


Figura 3.6: Esquema do aparato experimental disponível para os experimentos de secagem.

A alimentação de sólidos foi realizada por meio de uma correia transportadora (3) montada abaixo de um reservatório (4), na qual o material particulado úmido foi armazenado. A correia era acionada por um motor de 0,5 CV acoplado a um moto-redutor e a velocidade era ajustada com auxílio de um inversor de frequência. O material foi encaminhado para outra esteira (5) a fim de ajustar com mais eficácia a vazão de alimentação. Além do ajuste de velocidade, a distância entre o bocal do silo e a correia também podia ser regulada, fornecendo mais uma opção para o ajuste da vazão de sólidos. Sobre a segunda esteira foi

montado um sistema com quatro lâmpadas infravermelho (6) a fim de pré-secar o resíduo de acerola. A potência das lâmpadas podia ser ajustada por um variador de voltagem (0 a 1200W). Os sólidos eram removidos na outra extremidade do secador, e o material era direcionado por meio de uma calha para um reservatório.

O tambor rotatório (7) possuía a superfície interna coberta por chapas de aço inoxidável de 0,5 mm de espessura com o intuito de evitar processos de oxidação ocasionados pela umidade do resíduo. O comprimento era de 1,5 m e 0,29 m de diâmetro (relação $L/D=5$), a estrutura permitia variações de inclinação enquanto a rotação do tambor podia ser ajustada por meio de um inversor de frequência.

A configuração do secador roto-aerado possui mini-tubos (8), os quais direcionam o ar para as sementes de acerola. Foram utilizados, para as secagens no secador roto-aerado, 56 mini-tubos de diâmetros variados, de 0,095 m de comprimento e a 0,02 m de distância do leito de partículas (Figura 3.7). Os 10 primeiros mini-tubos, próximos à alimentação de sólidos, tinham diâmetros internos iguais a 4 mm, os 12 mini-tubos posteriores tinham diâmetros internos de 6 mm e, por fim, os 34 mini-tubos próximos à descarga de sólidos possuíam diâmetros internos iguais a 9 mm. Esta configuração foi utilizada com base nos resultados encontrados por Silvério (2012) e a fim de garantir o escoamento adequado do resíduo de acerola (Silva, 2014). Isto porque o resíduo tende a acumular na entrada do secador e o ar de secagem oferecia resistência ao seu escoamento. Dessa forma, optou-se por colocar mini-tubos com diâmetros menores no começo do secador. Logo, as velocidades do ar na saída dos tubos variavam para as diferentes regiões do secador, sendo maiores na entrada dos sólidos e menores próximos à descarga dos sólidos. Estudos sobre estas variações foram realizados por Silvério (2012).

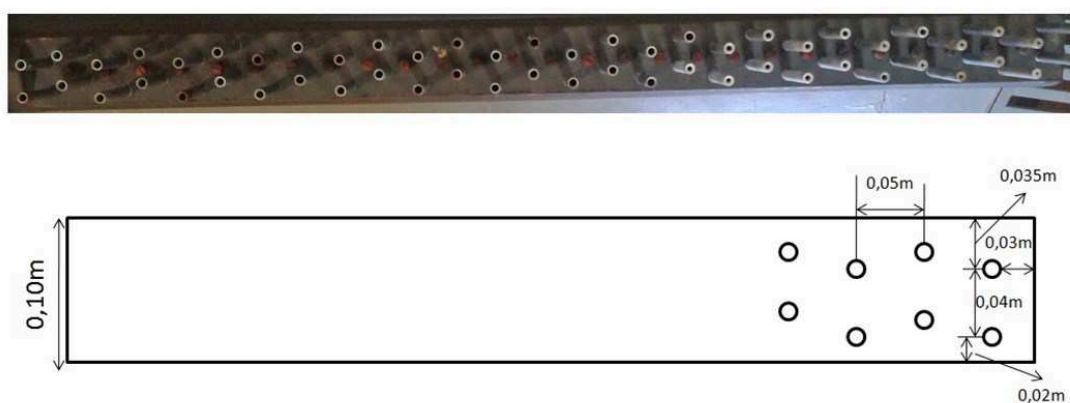


Figura 3.7: Distribuição de mini-tubos no secador roto-aerado.

3.25.1-Metodologia Experimental

A secagem do resíduo (semente de acerola) foi realizada no secador roto-aerado com inclinação de 3°, rotação do tambor de 2,7 rpm e vazão de alimentação de 0,045 kg/min. Esta condição foi fixada de acordo com os resultados obtidos por Silva (2014).

Para os testes de secagem, após o secador ter sido lavado e seco, ligaram-se o soprador, o sistema de aquecimento e a rotação do tambor nas condições operacionais estabelecidas pelo planejamento experimental. O sistema permaneceu nessas condições, ainda sem alimentação do resíduo, até que a temperatura e a velocidade do ar estabilizassem. Em seguida, os resíduos foram alimentados ao secador. Após certificar que o sistema estava em regime permanente recolheram-se as amostras para análises de umidade, atividade de água, acidez titulável total, ácido ascórbico, IC₅₀, fenólicos e flavonoides. Deve-se ressaltar que todos os experimentos de secagem, em secador roto-aerado, foram realizados em uma faixa de 25 a 40% de umidade relativa do ar.

3.25.2-Medidas de vazão mássica de sólidos e velocidade do ar de secagem

A velocidade do ar de secagem foi medida por um anemômetro de fio quente TSI *Incorporated*, modelo 9545. As medidas de velocidade do ar de secagem foram realizadas antes do sistema de aquecimento (na tubulação de 0,2 m), para isto, o anemômetro foi colocado em diferentes posições radiais. A partir dos resultados encontrou-se a velocidade média.

A vazão mássica de sólidos foi ajustada pela coleta periódica de amostra na entrada do secador e pesagem em balança analítica da marca Marte, modelo AY220, de precisão 10⁻⁴ g. Após o início da secagem as coletas foram realizadas na saída do secador e então obteve-se a massa.

3.25.3-Medidas do tempo médio de residência

As medidas do tempo médio de residência foram realizadas aferindo a carga de sólidos do secador em balança analítica da marca Marte, modelo AY220, de precisão 10⁻⁴ g e dividindo pela vazão de sólidos alimentados. Os cálculos foram feitos utilizando base seca.

Vale ressaltar que essas medidas eram realizadas apenas no final de cada corrida, considerando a necessidade de remoção das sementes do leito do secador.

3.25.4-Medidas de temperaturas

As temperaturas do ar, na entrada e na saída do secador, foram medidas utilizando-se termopares de cobre-constantan previamente calibrados. As temperaturas dos sólidos, na entrada e saída, também foram medidas por termopares de cobre-constantan. Sendo que, para estas medidas, os sólidos foram coletados em um recipiente isolado termicamente, a fim de evitar interferências do ambiente.

3.25.5-Taxa de secagem

A taxa de secagem (R_w) foi calculada por balanço de massa no sistema. Esta taxa é relação entre a quantidade de água evaporada e o tempo de residência das partículas no secador.

3.25.6-Secagem com resíduo de acerola pré-tratados com etanol

Os resíduos de acerola foram pulverizados com etanol 93,2 °GL, na proporção de 2 L para 3 kg de resíduo de acerola úmido, sendo as mesmas deixadas em repouso por 1,5 h até o momento da secagem (Silva, 2014).

3.25.7-Planejamento experimental

As secagens híbridas do resíduo de acerola foram realizadas de acordo com um planejamento composto central com 17 experimentos (Tabela 3.3), dos quais 8 pontos fatoriais, 6 pontos axiais e 3 réplicas no pontos centrais ($\alpha_{\text{ortogonalidade}} = 1,35$). As variáveis independentes foram: temperatura do ar de secagem (°C), velocidade do ar de secagem (m/s) e potência das lâmpadas infravermelhas (W). As codificações para estas variáveis são representadas pela Equação 3.13, Equação 3.14 e Equação 3.15, respectivamente:

$$x_1 = \frac{T(^{\circ}\text{C}) - 115,0}{35,0} \quad 3.13$$

$$x_2 = \frac{v(\text{m/s}) - 2,3}{0,75} \quad 3.14$$

$$x_3 = \frac{P(\text{W}) - 850,0}{250} \quad 3.15$$

Tabela 3.3: PCC para as secagens em roto-aerado assistidas por infravermelho.

x_1	x_2	x_3	T (°C)	v (m/s)	P (W)
-1	-1	-1	80,0	1,5	600,0
-1	-1	1	80,0	1,5	1100,0
-1	1	-1	80,0	3,0	600,0
-1	1	1	80,0	3,0	1100,0
1	-1	-1	150,0	1,5	600,0
1	-1	1	150,0	1,5	1100,0
1	1	-1	150,0	3,0	600,0
1	1	1	150,0	3,0	1100,0
-1,3	0	0	67,6	2,3	850,0
1,3	0	0	162,4	2,3	850,0
0	-1,3	0	115,0	1,3	850,0
0	1,3	0	115,0	3,3	850,0
0	0	-1,3	115,0	2,3	511,7
0	0	1,3	115,0	2,3	1188,3
0	0	0	115,0	2,3	850,0
0	0	0	115,0	2,3	850,0
0	0	0	115,0	2,3	850,0

As respostas avaliadas foram umidade, atividade de água, temperatura do material, acidez titulável total, ácido ascórbico, atividade antioxidante, fenólicos e flavonoides.

3.26- Otimização utilizando o algoritmo de evolução diferencial

As otimizações combinaram o algoritmo de evolução diferencial com as funções objetivo geradas a partir das regressões múltiplas oriundas das matrizes de planejamento utilizando o *software* Statistica®. Para isto, foi implementado um código no *software* Matlab® baseado no trabalho desenvolvido por Silva (2012b). Este algoritmo segue as etapas descritas no fluxograma apresentado na Figura 3.8. Não foram impostas restrições.

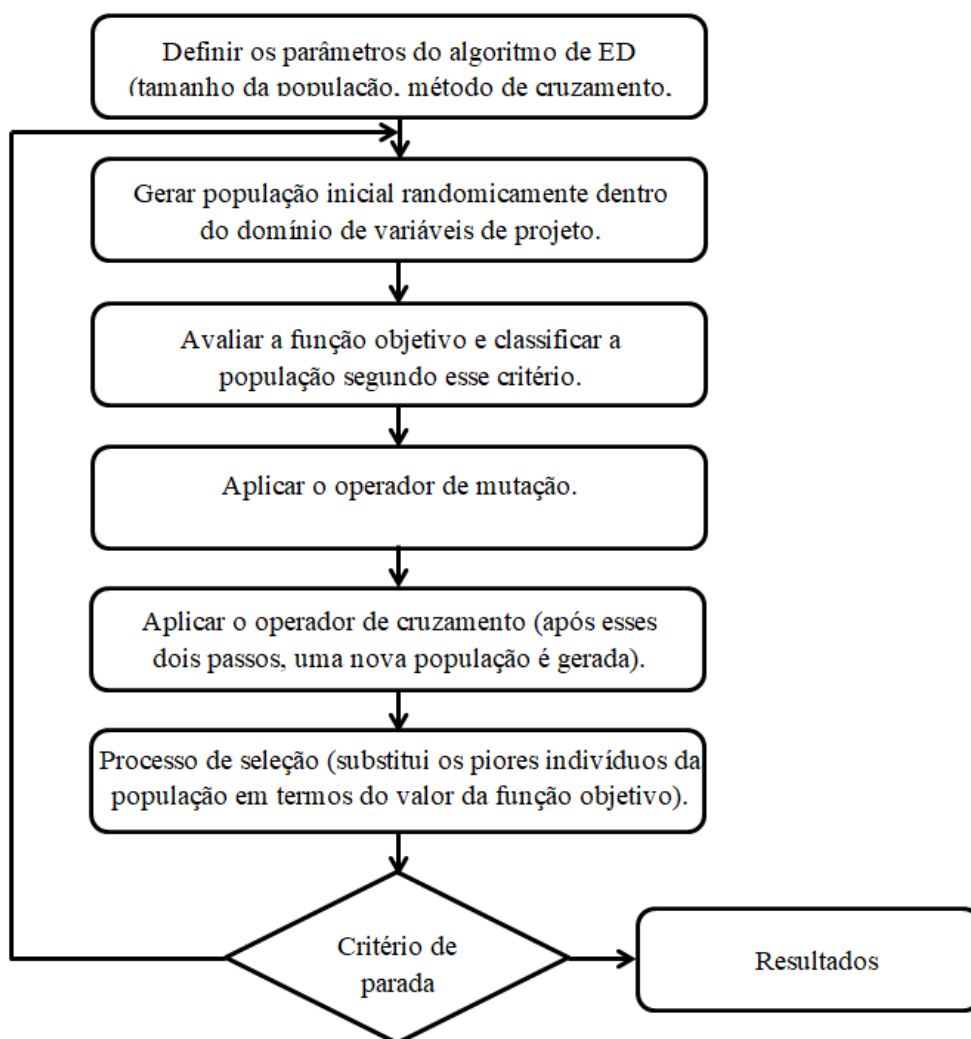


Figura 3.8: Fluxograma geral da otimização por ED Adaptado de Silva (2012b).

Foram realizadas duas otimizações em diferentes etapas deste trabalho. A primeira visando à maximização da extração de compostos bioativos do resíduo de acerola. E a segunda com intuito de maximizar a secagem em secador roto-aerado assistida por infravermelho.

Na primeira otimização, isto é, maximização da extração de compostos antioxidantes foram realizados três estudos de caso de otimização: o Caso 1 visando a maximização do teor de fenólicos totais, o Caso 2 a maximização do teor de flavonoides totais e o Caso 3 com intuito de minimizar o IC_{50} . As variáveis de projeto, na forma codificada, foram tempo de extração, razão líquido/sólido e concentração de etanol.

Na segunda otimização, isto é, maximização da secagem dos resíduos de acerola, foram realizados dois estudos de caso de otimização: o Caso 1 visando a maximização da remoção de umidade e o Caso 2 a minimização da atividade de água. As variáveis de projeto, na forma codificada, foram temperatura do ar de secagem, velocidade do ar de secagem e potência das lâmpadas de infravermelho.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados da caracterização do resíduo do processamento da acerola, das extrações de bioativos realizadas com soluções hidroetanólicas em ultrassom e micro-ondas, das secagens em secador roto-aerado assistidas por infravermelho com e sem pré-tratamento dos resíduos com etanol.

4.1- Caracterização do resíduo de acerola

A composição das frutas pode ser influenciada por diversos fatores como a localização geográfica, práticas de cultivo, regime pluvial, exposição à luz do sol, características genéticas e, principalmente, o estágio de maturação em que os frutos se encontram (Matsuura et al., 2001). A caracterização do resíduo de acerola mostrou que este material possui elevados ângulos de repouso estático e dinâmico (Tabela 4.1), que podem estar relacionados à sua elevada umidade, baixa esfericidade, e rugosidade, sendo assim caracterizados como material de difícil escoamento (Nogueira, 2016; Medeiros et al., 2001). Esses resultados foram próximos aos reportados por Bortolotti (2012) e Silva (2015) para os resíduos de acerola utilizados em seus trabalhos, os quais apresentaram ângulos de repouso estático de $40,0 \pm 2,2^\circ$ e $50,67 \pm 0,44^\circ$ e dinâmico de $49,3 \pm 4,2^\circ$ e $55,87 \pm 0,28^\circ$, respectivamente. Os resultados da massa específica real e aparente foram próximos aos encontrados por Nogueira (2016) e Ramadan (2017), $1,575 \pm 0,035$ e $1,486 \pm 0,032$ g/cm³, $0,886 \pm 0,035$ e $0,813 \pm 0,014$ g/cm³, respectivamente.

Tabela 4.1: Caracterização física do resíduo de acerola.

Ângulo de repouso estático (°)	$48,0 \pm 0,2$
Ângulo de repouso dinâmico (°)	$50,5 \pm 2,1$
Massa específica real (g/cm ³)	$1,414 \pm 0,007$
Massa específica aparente (g/cm ³)	$0,845 \pm 0,030$
Esfericidade	$0,60 \pm 0,02$

A análise da composição centesimal mostrou que o resíduo de acerola possui elevada concentração de fibras totais (Tabela 4.2). A *Food Nutrition Board* (FNB), por meio das Referências Diárias Indicadas (DRI), definiu a recomendação adequada para as fibras de 38g para homens e 25g para mulheres, ambos adultos. O termo fibra descreve uma variedade de polissacarídeos vegetais que contêm constituintes que não podem ser facilmente digeridos e absorvidos pelo sistema digestivo humano. Esses constituintes, portanto, não possuem valor calórico, mas demonstraram auxiliar no tratamento de uma grande variedade de problemas digestivos, como promover a microbiota intestinal útil (Dreher, 2001). O consumo de fibras está associado à prevenção de câncer no trato gastrointestinal, colo-retal, fígado e mama (Bradbury et al., 2014). O consumo também está relacionado à prevenção de diabetes, doenças cardiovasculares, controle do apetite, melhoria da função imune e alívio de condições inflamatórias (síndrome do intestino irritável) (Slavin, 2013).

Tabela 4.2: Análise centesimal e caracterização físico-química do resíduo de acerola.

Fibras totais (g/100 g b.s.)	51,12 ± 0,52
Proteínas (g/100 g b.s.)	10,13 ± 0,15
Lipídeos (g/100 g b.s.)	5,43 ± 0,37
Carboidratos (g/100 g b.s.)	30,86 ± 0,12
Calorias (kcal/100g)	315,0 ± 7,71
Cinzas (g)	2,46 ± 0,09
Açúcares redutores (g/100 g b.s.)	2,13 ± 0,08
Umidade (g/100 g b.u.)	79,58 ± 2,61
pH	3,9 ± 0,1

A quantidade de proteínas foi superior ao encontrados por Silva et al. (2012a) e Sobrinho (2014), $7,04 \pm 0,5$ e $8,70 \pm 0,10\%$, respectivamente. Esse material pode ser utilizado como complemento nos ingredientes para o preparo de produtos alimentícios, com intuito de agregar valores proteicos. A RDC-ANVISA 360/03 preconiza 75 g/dia para uma dieta de 2000 kcal/8400 kJ para um indivíduo adulto.

A quantidade de lipídeos e carboidratos presentes no resíduo de acerola foram superiores aos encontrados por Sobrinho et al. (2014). Os lipídeos são fornecedores de calorias e de ácidos graxos, substâncias muito importantes em nosso organismo por auxiliarem a absorção das vitaminas A, D, E e K. Os carboidratos servem como fonte de

energia, pois se transformam em glicose, poupando assim as proteínas da função energética. Os teores de lipídeos e carboidratos quantificados no resíduo de acerola representam 15,5 e 23,0% da recomendação diária da FNB, respectivamente. O teor de açúcares redutores foi próximo ao de Nóbrega (2012) e Ramadan (2017), $2,50 \pm 0,10$ e $2,66 \pm 0,02$ g / 100 g, respectivamente. O pH inferior a 4,0 caracteriza o resíduo de acerola como muito ácido (Ribeiro e Seravalli, 2007). Baixo pH aliado à baixa umidade inibe a proliferação de microrganismos, o que propicia uma maior estabilidade, pois os fungos geralmente preferem pH entre 4,5-5,0 e as bactérias preferem pH próximo à neutralidade (6,5-7,0).

Os resultados da análise de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) mostraram a predominância de potássio, cálcio e fósforo no resíduo de acerola (Tabela 4.3). O potássio contribui para o metabolismo e para a síntese das proteínas e glicogênio. Estudos epidemiológicos mostraram que dietas ricas em potássio implicam na diminuição da pressão arterial, redução da mortalidade devido a doenças cardiovasculares, prevenção de doenças renais, diminuição de osteoporose e prevenção de diabetes, pois baixos teores de K estão relacionados à intolerância à glicose (He e McGregor, 2008).

Tabela 4.3: Elementos minerais no resíduo de acerola determinados por FRX.

Minerais	Concentração (mg/100g)	Recomendação diária (mg/dia)*	% V. D.
K	3650 ± 56	4700	77,7
Ca	805 ± 7	1000	80,5
P	420 ± 14	700	60,0
Cl	230 ± 0	3600	6,4
Mg	130 ± 0	260	50,0
Fe	45 ± 7	14	321,4
Ru	30 ± 0	-	-
Mo	30 ± 7	0,045	66666,7
Zn	20 ± 0	7	285,7
Si	20 ± 0	-	-
Sr	25 ± 7	-	-
Cu	2 ± 0	0,900	222,2

*ANVISA.

O cálcio é um componente essencial do osso e é importante para muitas funções fisiológicas, incluindo contração e o relaxamento muscular, na transmissão de impulsos nervosos, na ativação das reações enzimáticas, e na estimulação da secreção hormonal. Com a falta deste mineral na alimentação, o organismo busca manter os níveis sanguíneos diminuindo a excreção, aumentando a absorção e retirando cálcio dos ossos (Battestin et al., 2002; Gattineni, 2014). O baixo consumo de cálcio está associado à osteoporose, câncer de cólon, hipertensão arterial e obesidade (Pereira et al., 2009). O fósforo combinado com o cálcio tem participação na formação de ossos e dentes, contribui na metabolização do carboidrato, colabora com vários sistemas enzimáticos e no sistema nervoso.

Em menores quantidades, mas satisfatórias se comparadas com as recomendações diárias da ANVISA, foram mensurados magnésio, ferro, molibdênio, zinco e cobre. O magnésio é cofator em mais de 300 reações enzimáticas envolvendo o metabolismo energético, síntese de proteína e ácido nucléico. É absorvido no intestino delgado e a concentração sérica é controlada pela excreção do rim. A deficiência de magnésio pode causar fraqueza, tremores, convulsões e arritmias cardíacas (Elin, 1988; Musso, 2009). O ferro participa de diversos processos metabólicos, incluindo o transporte de oxigênio, síntese do DNA e transporte de elétrons (Lieu et al., 2001). O Molibdênio catalisa reações de transferência de oxigênio e diversas enzimas-chave que ajudam o corpo a usar hidratos de carbono, gorduras e proteínas. A deficiência de molibdênio pode acarretar em males como: taquicardia, náusea, vômitos, falta de ar e até mesmo o coma (Barceloux, 1999). O zinco possui propriedades anti-inflamatórias e antioxidantes, está associado à regulação do nível de testosterona, sua deficiência pode implicar em distúrbios neuro-sensitivos e diminuição da massa magra corporal (Prasad, 2008). O cobre é um cofator essencial de diversas metaloenzimas, ademais estudos mostraram que a associação de cobre e zinco com β -amiloide peptídeo é uma alternativa para o tratamento e prevenção de Alzheimer (Cherny et al., 2001).

A Portaria nº 31/98, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, define “alimento fonte de vitaminas e minerais” como “aquele com no mínimo 15% da Ingestão Diária Recomendada (IDR) de referência por 100 gramas de alimento sólido” e “alimento rico em minerais e vitaminas” como “aquele que contém no mínimo 30% da IDR de referência por 100 gramas de alimento sólido”. Portanto, como se pode observar na Tabela 4.3 o resíduo de acerola é rico em minerais e pode ser classificado como fonte de potássio, cálcio, fósforo, magnésio, ferro, molibdênio, zinco e cobre.

As análises físico-químicas para determinação dos compostos bioativos mostraram a presença de compostos fenólicos totais, flavonoides totais e ácido ascórbico (Tabela 4.4). Foram determinados ainda a acidez total titulável e a capacidade antioxidante pelo método de redução do radical DPPH. Os resultados foram próximos aos relatados por Duzzioni et al. (2013), Nogueira (2016), Silva (2014) e Silva (2015) em trabalhos com resíduo de acerola. As concentrações de ácido gálico compreendidas entre 100 e 1000 mg/100 g são considerados pela literatura como valores intermediários (Vasco, 2008). De acordo com Garmus et al. (2015) os extratos podem ser classificados em quatro categorias de acordo com IC_{50} , sendo muito ativos se $IC_{50} < 50 \mu\text{g/mL}$, moderadamente ativos se $50 < IC_{50} < 100 \mu\text{g/mL}$, ligeiramente ativos se $100 < IC_{50} < 200 \mu\text{g/mL}$ e inativos se $IC_{50} > 200 \mu\text{g/mL}$. Portanto, o resíduo de acerola *in natura* possui elevada capacidade antioxidante ($IC_{50} = 36,6 \mu\text{g/mL}$), sendo uma excelente fonte de antioxidantes naturais.

Tabela 4.4: Compostos bioativos e capacidade antioxidante do resíduo de acerola.

Ácido ascórbico (mg/100 g b.s.)	$38,7 \pm 0,4$
Ácido cítrico (mg/100 g b.s.)	$2776,2 \pm 35,2$
Fenólicos totais (mg/100 g b.s.)	$660,8 \pm 37,6$
Flavonoides totais (mg/100 g b.s.)	$3,9 \pm 0,2$
Atividade antioxidante ($\mu\text{g/mL}$)	$36,6 \pm 3,0$

A caracterização do resíduo de acerola mostrou seu elevado potencial nutricional podendo auxiliar a suplementação de dietas, amenizando dessa forma, a carência em relação aos nutrientes que fazem parte da composição química dessa espécie. Além disso, esses resíduos com baixo ou nenhum valor econômico agregado podem ter uma destinação comercial, devido ao crescente interesse da população pelos alimentos funcionais.

4.2- Extração assistida por ultrassom de compostos bioativos

A Tabela 4.5 apresenta os resultados do planejamento composto central proposto para avaliar o efeito da concentração de etanol (x_1), tempo de extração (x_2), temperatura do banho ultrassônico (x_3) e razão líquido/sólido (x_4) sobre o teor de compostos bioativos (TPC, TFC e IC_{50}).

Tabela 4.5: Resultados do PCC para extração assistida por ultrassom (EAU).

Exp.	C(%)	t (min)	T (°C)	R (mL/g)	TPC	TFC	IC ₅₀
1	70,0	30,0	30,0	14,0	367,4	2,2	13,9
2	70,0	30,0	30,0	50,0	867,6	3,1	7,8
3	70,0	30,0	70,0	14,0	354,4	2,0	8,6
4	70,0	30,0	70,0	50,0	872,0	4,5	6,3
5	70,0	90,0	30,0	14,0	375,3	2,2	20,4
6	70,0	90,0	30,0	50,0	910,5	3,3	12,0
7	70,0	90,0	70,0	14,0	346,0	1,8	12,8
8	70,0	90,0	70,0	50,0	864,4	4,4	7,3
9	93,6	30,0	30,0	14,0	249,8	2,3	41,9
10	93,6	30,0	30,0	50,0	420,3	3,8	19,2
11	93,6	30,0	70,0	14,0	336,1	1,6	23,3
12	93,6	30,0	70,0	50,0	548,8	4,7	11,8
13	93,6	90,0	30,0	14,0	277,1	2,5	27,3
14	93,6	90,0	30,0	50,0	467,4	4,0	27,1
15	93,6	90,0	70,0	14,0	329,8	2,9	20,0
16	93,6	90,0	70,0	50,0	580,8	4,3	12,0
17	63,5	60,0	50,0	32,0	690,8	3,6	9,9
18	100,0	60,0	50,0	32,0	248,4	3,2	32,8
19	81,8	13,6	50,0	32,0	612,2	2,7	9,0
20	81,8	106,4	50,0	32,0	644,3	3,3	7,2
21	81,8	60,0	19,1	32,0	556,6	2,3	11,1
22	81,8	60,0	80,9	32,0	588,4	3,7	7,3
23	81,8	60,0	50,0	4,2	100,7	0,6	33,6
24	81,8	60,0	50,0	59,8	752,8	3,4	10,1
25	81,8	60,0	50,0	32,0	694,4	2,9	7,9
26	81,8	60,0	50,0	32,0	707,5	3,0	8,5
27	81,8	60,0	50,0	32,0	684,5	2,9	8,3

TPC (mg_{GAE}.100 g⁻¹); TFC (mg_{rutina}.100 g⁻¹); IC₅₀ (μg.mL⁻¹)

As equações empíricas para predição de TPC, TFC e IC₅₀ foram obtidas usando técnicas de regressão múltipla e são apresentadas a seguir:

$$TPC = 647,12 + \underline{x}'b_1 + \underline{x}'B_1\underline{x} \quad 4.1$$

$$\text{Na qual: } b_1 = \begin{bmatrix} -112,81 \\ 0 \\ 22,54 \\ 192,27 \end{bmatrix}; B_1 = \begin{bmatrix} -61,21 & 0 & 16,06 & -36,15 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 16,06 & 0 & 0 & 0 \\ -36,15 & 0 & 0 & -79,15 \end{bmatrix} \text{ e } x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix}.$$

$$TFC = 2,99 + \underline{x}'b_2 + \underline{x}'B_2\underline{x} \quad 4.2$$

$$\text{Na qual: } b_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0,24 \\ 0,92 \end{bmatrix}; B_2 = \begin{bmatrix} 0,32 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,15 \\ 0 & 0 & 0,15 & -0,30 \end{bmatrix} \text{ e } x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix}.$$

$$IC_{50} = 8,24 + \underline{x}'b_3 + \underline{x}'B_3\underline{x} \quad 4.3$$

$$\text{Na qual: } b_3 = \begin{bmatrix} 6,20 \\ 0 \\ -3,53 \\ -4,87 \end{bmatrix}; B_3 = \begin{bmatrix} 4,60 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4,79 \end{bmatrix} \text{ e } x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix}.$$

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para avaliar a adequação das equações e significância dos fatores. Os modelos completos apresentaram r², r_{ajd}², valor F e p-valor de TPC (0,977; 0,951; 36,944; <0,0001), TFC (0,933; 0,854; 118,866; <0,0001) e IC₅₀ (0,911; 0,806; 8,734; 0,0003), respectivamente. Os gráficos de Pareto e a significância dos fatores para um nível de confiança de 95% são disponíveis no Apêndice B. Os modelos reduzidos apresentaram r², r_{ajd}², valor F e p-valor de TPC (0,972; 0,961; 93,275; <0,0001), TFC (0,891; 0,865; 34,363; <0,0001) e IC₅₀ (0,842; 0,804; 22,343; <0,0001), respectivamente. Isso demonstra a capacidade das equações para descrever a relação entre variáveis independentes e dependentes. Vale ressaltar que os resíduos foram aleatoriamente e normalmente distribuídos.

A Figura 4.1 apresenta as superfícies para as respostas investigadas em função de duas das variáveis independentes analisadas, com as demais no nível central.

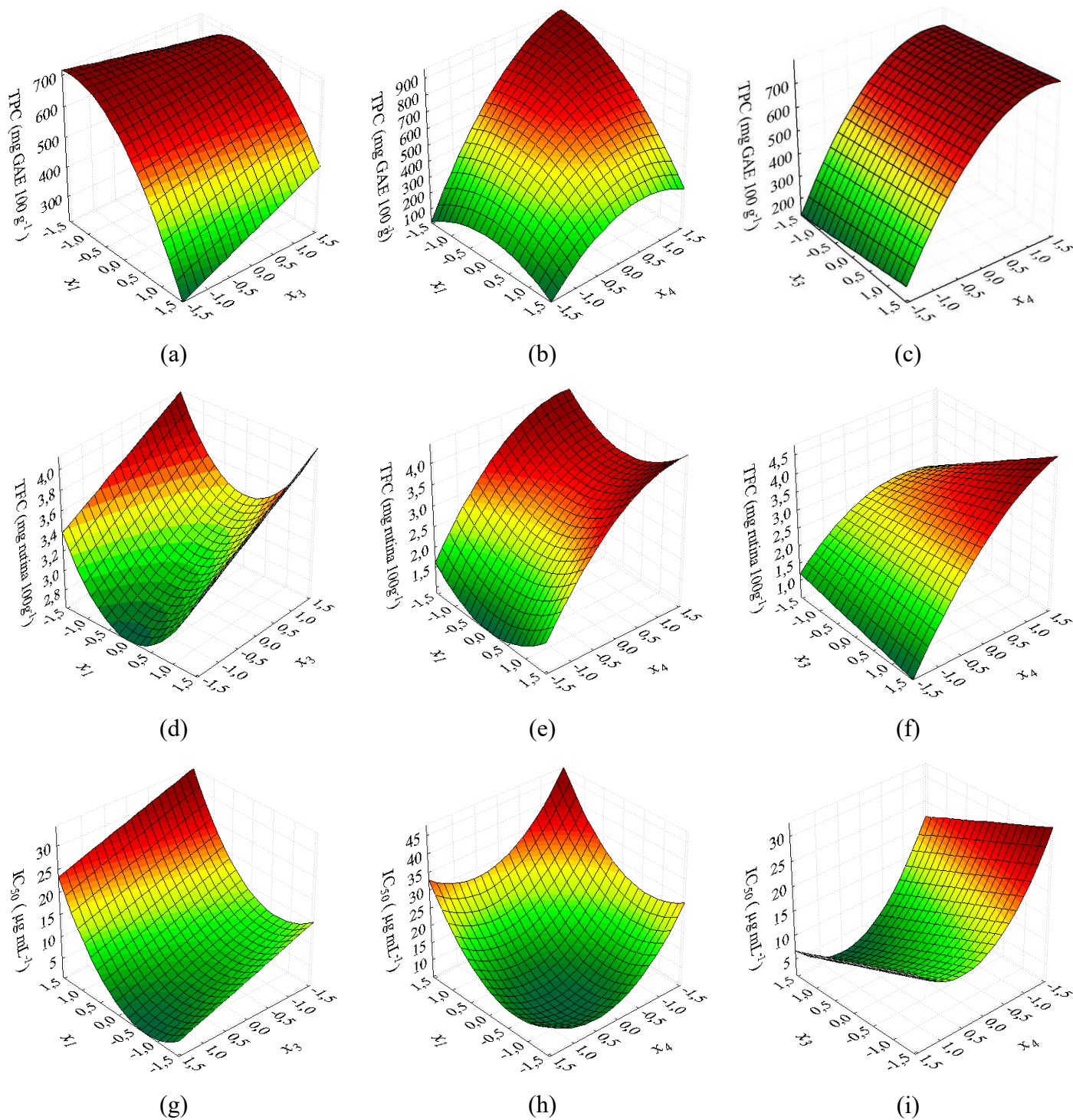


Figura 4.1: Superfícies de respostas para os bioativos da extração assistida por ultrassom.

O efeito linear da concentração de etanol foi negativo e significativo para o conteúdo fenólico total e positivo para IC_{50} . Portanto, maiores concentrações de etanol reduzem a extração de compostos fenólicos e antioxidantes (ver Fig. 4.2). Observou-se que uma redução na concentração de etanol de 93,6% para 70% duplicou a extração de TPC e reduziu IC_{50} em 59,4% na comparação das condições P10 e P2. A adição de uma pequena quantidade de água em solventes orgânicos, geralmente cria um meio mais polar, o que facilita a extração de polifenóis que estão intimamente relacionados com a atividade antioxidante desses materiais.

O efeito do tempo de extração (x_2) não foi estatisticamente significativo ($p < 0,05$), portanto, os tempos reduzidos propostos no PCC são suficientes para a extração de compostos fenólicos. Goula et al. (2016) enfatizam que o uso de ultrassom permite executar extrações em tempos até 100 vezes menores do que quando se utilizam métodos convencionais. As imagens do microscópio eletrônico de varredura (Figura 4.2) mostraram ruptura da parede celular e consequentemente formação de microporos na amostra submetida ao ultrassom. Isto proporciona um aumento da área superficial em contato com o solvente o que favorece a extração (Lou et al., 2010).

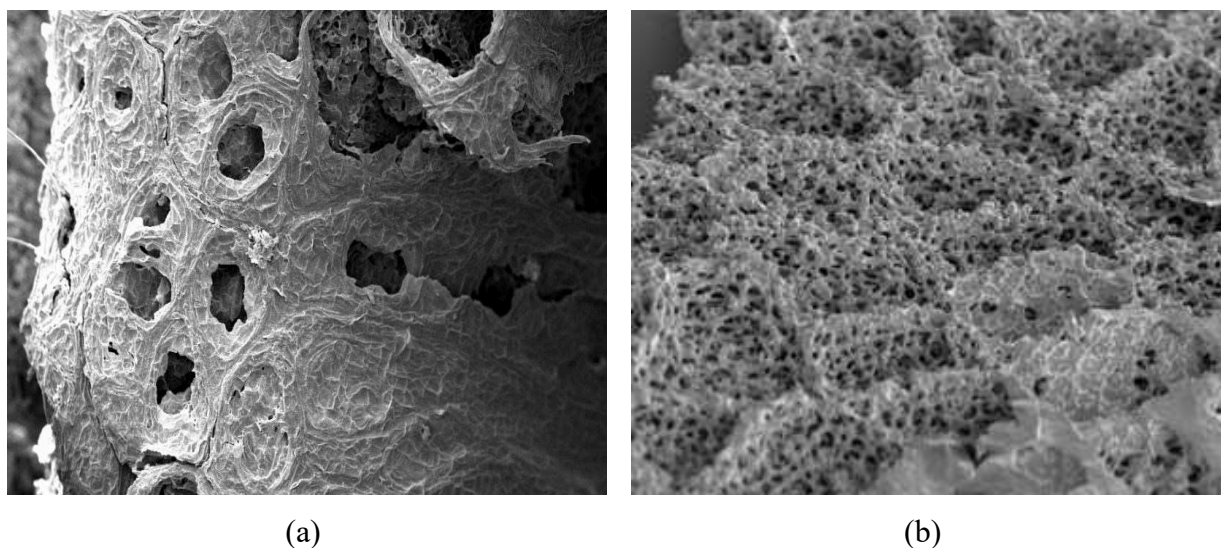


Figura 4.2: MEV do resíduo de acerola antes (a) e após (b) a extração assistida por ultrassom.

A temperatura teve um efeito significativo e positivo sobre o teor de flavonoides totais, observa-se, por exemplo, comparando os experimentos P2 (realizado a 30°C) com o P4 (realizado a 70°C) que houve um aumento de 31,0% no TFC. O IC_{50} apresentou os valores mais baixos em temperaturas mais elevadas (Figura 4.1), e houve redução de 55,7% da

condição P14 (realizado a 30°C) a P16 (realizado a 70°C). Lou et al. (2010) enfatizam a influência desta variável nas propriedades do solvente, temperaturas mais elevadas implicam maior pressão de vapor, formação de mais bolhas e, portanto, maior rompimento celular. Além disso, o aumento da temperatura aumenta a solubilidade dos analitos no solvente facilitando a difusão a partir da matriz da amostra para a região externa.

O efeito linear da razão líquido/sólido foi positivo e significativo para TPC e TFC e negativo para IC₅₀ (Fig.4.1). Razões líquidos/sólidos maiores podem aumentar até 149,8% a extração de compostos fenólicos (P7 a P8), 144,4% do conteúdo total de flavonoides (P7 a P8) e reduz em até 50,2% IC₅₀ (P9 a P10). Acredita-se que isso ocorra pois soluções menos concentradas favorecem o processo de transferência de massa do soluto para o solvente.

Os maiores valores dos compostos bioativos obtidos neste conjunto de experimentos foram: TPC igual a 910 mg/100 g (P6: 70,0%, 90 min, 30°C, 50 mL/g), TFC igual a 4,7 mg/100g (P12: 93,6%, 30 min, 70°C, 50 mL/g) e IC₅₀ igual a 6,3 µg/mL (P4: 70,0%, 30 min, 70°C, 50 mL/g). Observa-se, portanto que as condições operacionais para obter as maiores extrações para TPC, TFC e elevada atividade antioxidante são diferentes. Diante disso, realizou-se a otimização por meio da análise com a função de desejabilidade para determinar uma condição de operação que maximizasse a extração (Figuras 4.3, 4.4 e 4.5).

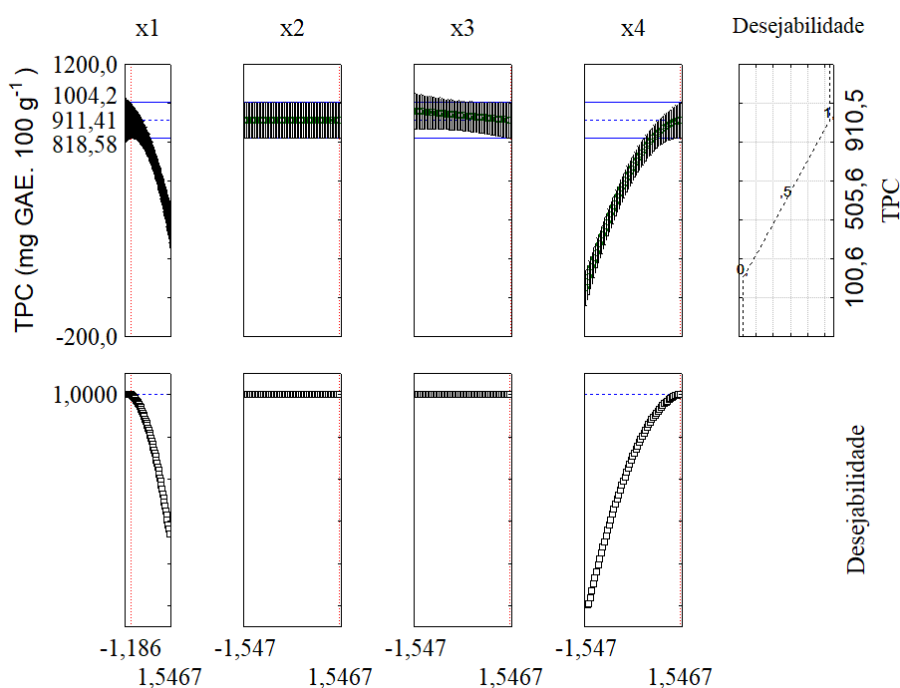


Figura 4.3: Análise de desejabilidade para TPC na extração assistida por ultrassom.

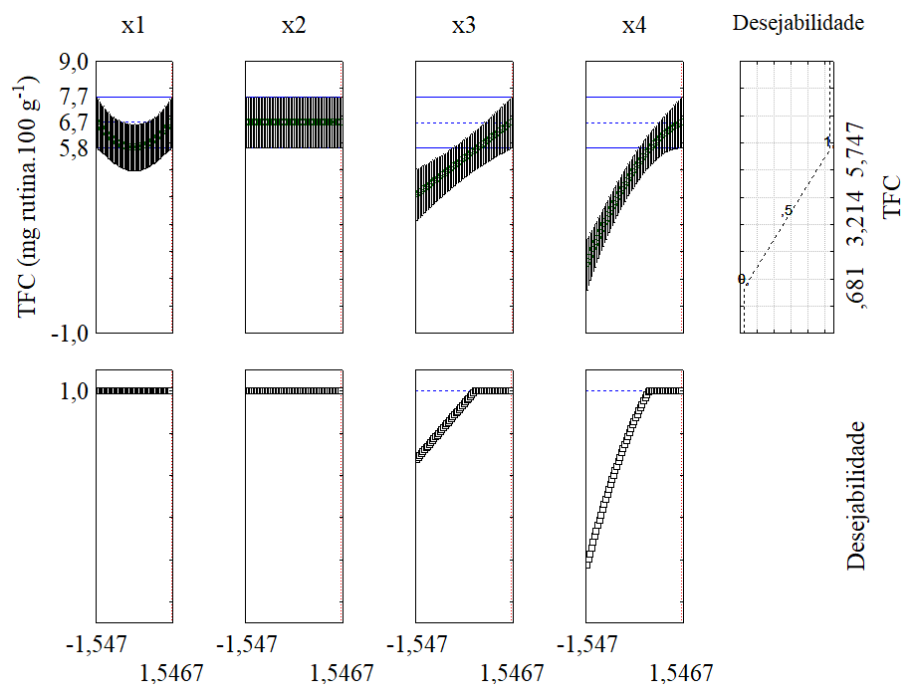


Figura 4.4: Análise de desejabilidade para TFC na extração assistida por ultrassom.

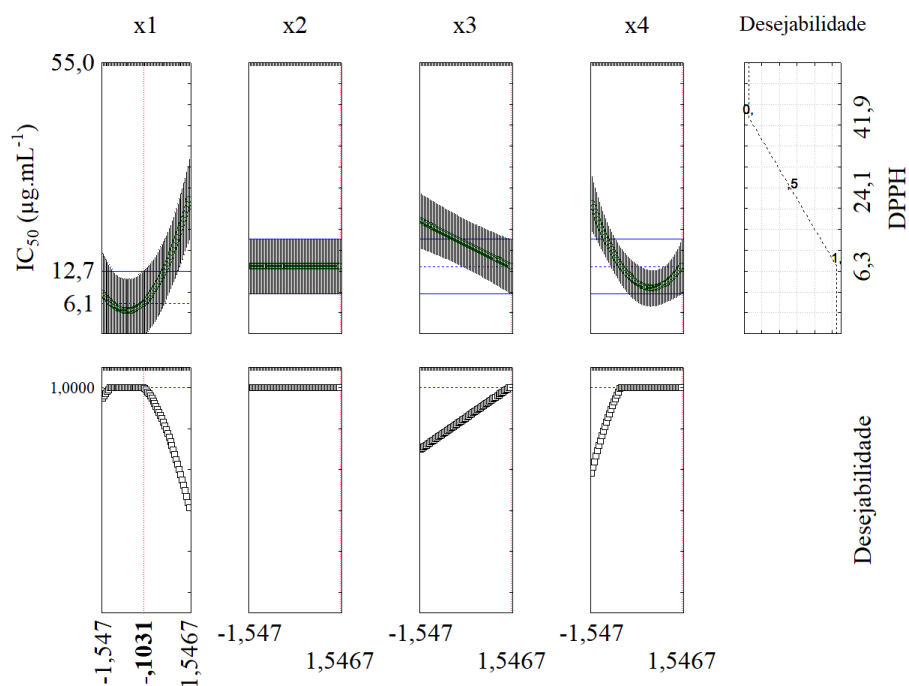


Figura 4.5: Análise de desejabilidade para IC₅₀ na extração assistida por ultrassom.

Observa-se nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 que além do fato já constatado que o tempo de extração (x_2) não influencia nenhuma das respostas, o TPC é pouco afetado pela temperatura

(x_3), TFC é pouco influenciado pela concentração (x_1) e IC_{50} é pouco afetado pela razão líquido/sólido (x_4).

A Tabela 4.6 mostra o resultado da análise da melhor condição de extração. A concentração de etanol deve estar entre 67,2 e 67,8%, portanto, o valor médio (67,5%) foi selecionado. O tempo não foi estatisticamente significativo para as extrações, portanto, foi usado o menor tempo proposto no PCC (13,6 min). As maiores temperatura e razão líquido/sólido apresentaram os melhores resultados, portanto, utilizaram-se as máximas temperatura e razão líquido/sólido do PCC (80,9°C e 59,8 mL/g).

Tabela 4.6: Análise da desejabilidade para os bioativos da EAU.

	C (%)	t (min)	T (°C)	R (mL/g)
	x_1	x_2	x_3	x_4
TPC	< -1,186	Independe	Independe	1,547
TFC	Independe	Independe	> 0,412	> 0,513
IC_{50}	$-1,237 \leq X_1 \leq -0,1031$	Independe	1,547	Independe
Conclusão	$-1,237 \leq X_1 \leq -1,186$	Independe	1,547	1,547
	$67,2 \leq C (\%) \leq 67,8$	13,6 min	80,9 °C	59,8 mL/g

4.2.1- Validação dos modelos

A condição de maior desejabilidade foi testada em um experimento adicional para validar a previsibilidade dos modelos estabelecidos. Como comparação, realizou-se uma extração convencional utilizando metanol como extrator. Os resultados experimentais obtidos na condição de maior desejabilidade, utilizando o método de extração convencional e aqueles preditos pelos modelos reduzidos são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Resultados pelo método convencional, condição desejável e predito pelo modelo.

	Extração conventional	Condição: maior desejabilidade	Predito pelo modelo reduzido
TPC (mg/100 g)	$538,5 \pm 13,8$	$931,2 \pm 40,1$	912,14
TFC (mg/100 g)	$3,2 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,3$	5,26
IC_{50} (µg/mL)	$9,3 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,3$	5,95

Verificou-se que a extração estudada usando o banho ultrassônico e solução hidroetanólica foi mais eficiente do que o método convencional com metanol. Resultados semelhantes foram encontrados por Oniszczuk e Olech (2016) utilizando 80% de etanol e 80% de metanol para a extração de ácidos fenólicos da *Brassica oleracea L. var. sabellica*. O etanol e suas diluições são recomendados pela *US Food and Drug Administration* para fins de extração por causa de sua baixa toxicidade. O maior valor obtido é devido ao processo de cavitação que ocorre no banho ultrassônico. As cavitações rompem a estrutura do material, melhorando o contato do solvente com o material (Sharmila et al., 2016). Além disso, a polaridade dos solventes e sua afinidade com os polifenóis devem ser consideradas (Bouras et al., 2015).

Os resultados experimentais obtidos para TPC, TFC e IC₅₀ na condição desejável foram comparados aos resultados dos 27 experimentos do PCC, Figuras 4.6 a 4.8, em que os valores da condição desejável são indicados por uma linha horizontal. Como esperado, os resultados obtidos nas condições estabelecidas pelo método de desejabilidade foram os melhores quando comparados com todos os experimentos realizados no planejamento experimental, pois apresentaram maiores valores de compostos fenólicos e flavonoides e inferior IC₅₀.

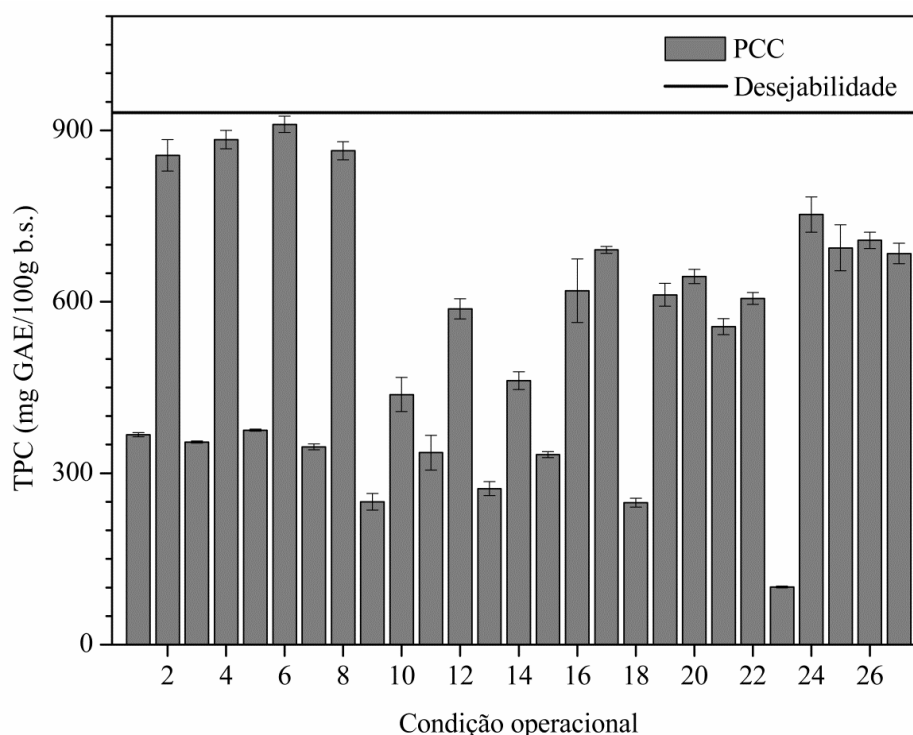


Figura 4.6: Comparação dos resultados de TPC do PCC com a condição ótima.

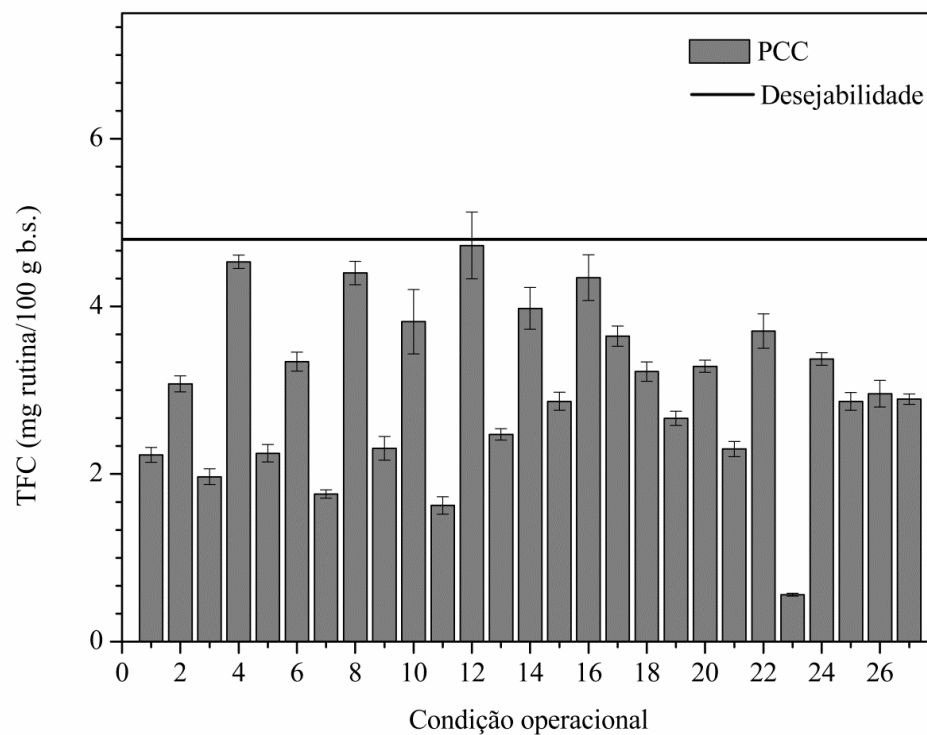


Figura 4.7: Comparação dos resultados de TFC do PCC com a condição ótima.

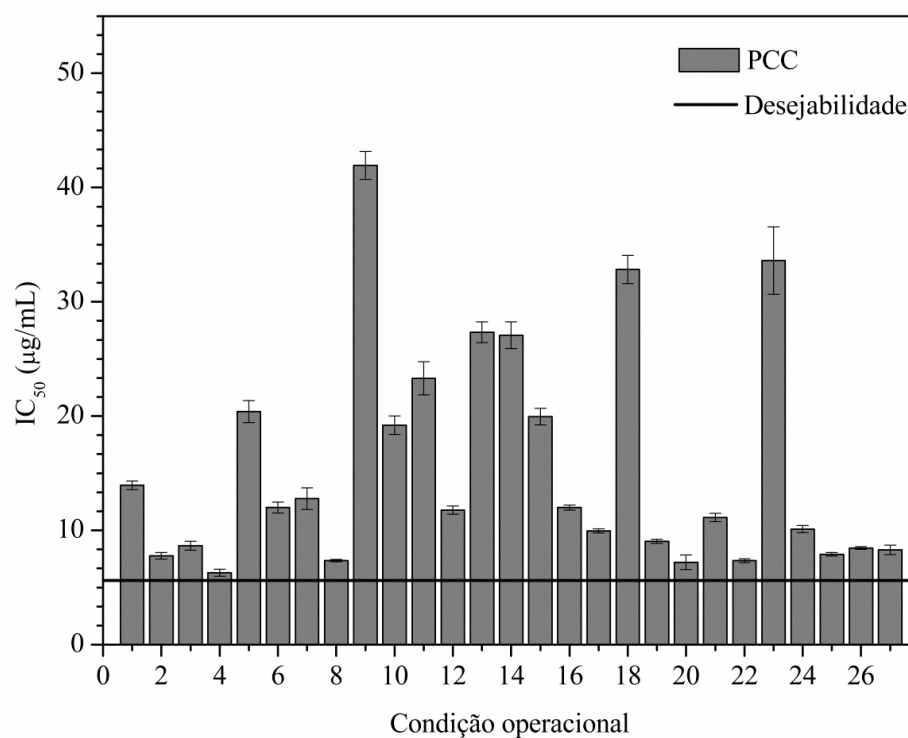


Figura 4.8: Comparação dos resultados de IC₅₀ do PCC com a condição ótima.

Portanto, usando a concentração de etanol, tempo, temperatura e razão líquido/sólido em condições ideais, é possível extrair compostos fenólicos e antioxidantes com menores custos de energia, menor impacto ambiental e maior rendimento. Os resultados obtidos experimentalmente não foram significativamente diferentes dos previstos pelos modelos (t-Student, $p > 0,05$), confirmando que os modelos são adequados para representar a otimização.

4.2.2- Ácidos fenólicos e flavonoides na condição de maior desejabilidade

O cromatograma obtido em HPLC para o extrato do resíduo de acerola na condição ótima mostrou presença majoritária de ácido gálico ($111,7 \pm 16,0$ mg/100 g) e em menores quantidades de ácido caféico ($1,4 \pm 0,2$ mg / 100 g), ácido p-coumárico ($4,9 \pm 0,2$ mg/100g) e rutina ($1,2 \pm 0,2$ mg / 100g). Quercetina, kaempferol e ácido ferúlico não foram detectados. Os níveis de ácido caféico e p-coumárico quantificados por Bataglioni et al. (2015) para a polpa de acerola foram $5,33 \pm 0,67$ e $11,36 \pm 1,42$ µg/g, respectivamente. Mezzadri et al. (2008) relataram que o teor de rutina de frutas, celulose e suco de acerola variou de $0,58 \pm 0,06$ a $3,01 \pm 0,13$ g/L. Diferenças nos teores de bioativos podem ocorrer devido à diferença no cultivo e na maturação da fruta.

As propriedades antioxidantes dos ácidos fenólicos estão relacionadas à doença cardíaca e prevenção do câncer, inibição do colesterol e envelhecimento (García-Villalón et al., 2016, Zhao et al., 2017). O ácido gálico e o ácido caféico têm a capacidade de inibir o processo de peroxidação lipídica (Bianchi et al., 1999). Enquanto o ácido p-coumárico está associado à prevenção de doenças vasculares, como trombose além de câncer (Luceri et al., 2007; Janicke et al., 2005).

De acordo com Brand-Williams e Berset (1995), a capacidade antioxidante dos ácidos fenólicos segue a ordem: ácido gálico > ácido caféico > ácido protocatequínico > ácido ferúlico > ácido p-coumarico. A rutina possui propriedades antidiabéticas, anti-inflamatórias e pode ser utilizada no tratamento da doença de Alzheimer e Parkinson (Gullón et al., 2017). Portanto, a extração de compostos fenólicos a partir de resíduos de acerola é uma boa alternativa para agregar valor a este material e reutilizar os compostos bioativos.

4.2.3- Análise de espectroscopia de infravermelho do resíduo de acerola

A análise de espectroscopia em infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) do resíduo de acerola, Figura 4.9, apresentou bandas entre 3398 cm^{-1} e 2924 cm^{-1} que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento hidroxílico e deformação axial de C-H as quais podem estar associadas a ácidos fenólicos e carboxílicos (Hu et al., 2004, Anjos et al., 2015, Liao et al., 2015). Os picos correspondentes a 1631 a 1452 cm^{-1} são devido à vibração O-H de moléculas de água e polifenóis, estiramento da carbonila (C = O) e do anel fenil (C = C) (Cascant et al., 2016; Movasaghi et al. 2008; Liao et al., 2015). A banda de absorção a 1294 cm^{-1} foi atribuída ao alongamento C = C-O-C (Jin et al., 2007). O pico a 1151 cm^{-1} corresponde a C-OH de fenil (Hu et al., 2016). As bandas entre 1200 e 1050 cm^{-1} são atribuídas aos compostos fenólicos e à vibração de estiramento C-O do polissacarídeo. A região entre 800 e 550 cm^{-1} é dominada por vibrações de vários minerais de carbonato, além de ser característica das amins aromáticas C-H e N-H (Cascant et al., 2016).

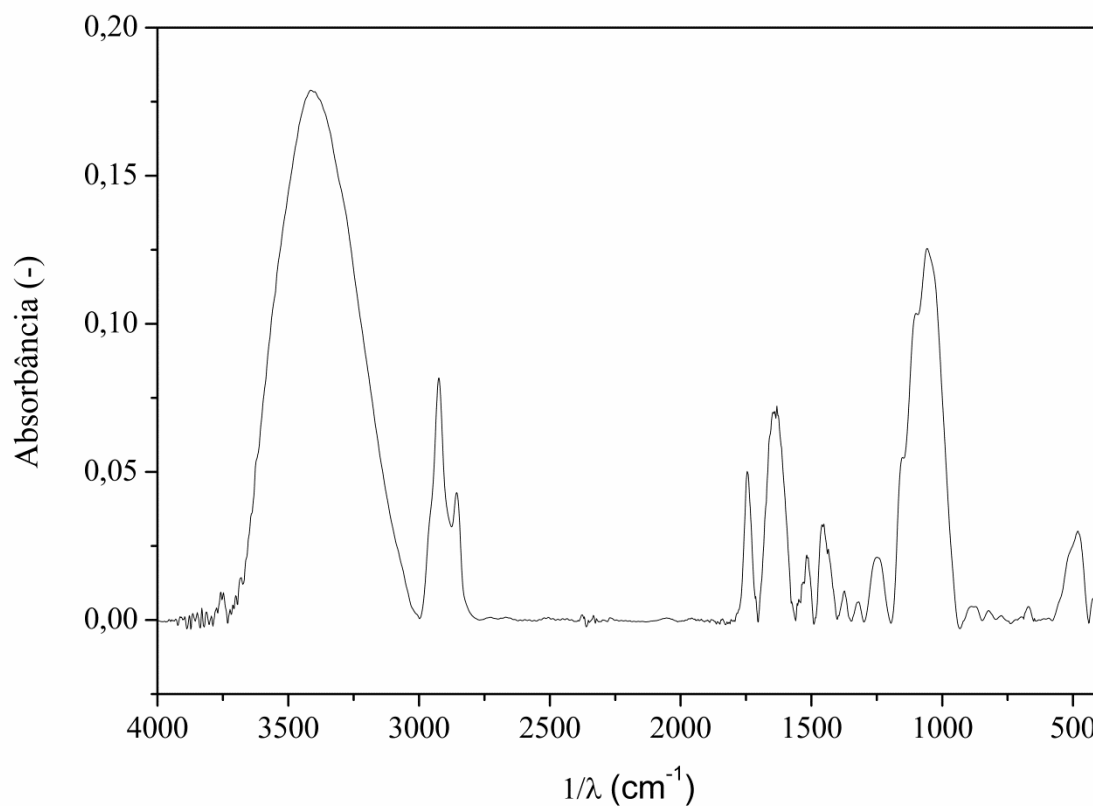


Figura 4.9: Espectro de infravermelho para o resíduo de acerola.

4.3- Extração assistida por micro-ondas de compostos bioativos

A Tabela 4.8 apresenta os resultados do planejamento composto central proposto para avaliar o efeito do tempo de extração (x_1), razão líquido/sólido (x_2) e concentração de solvente (x_3) sobre o teor de compostos bioativos (TPC, TFC e IC₅₀) após extrações assistidas por micro-ondas.

Tabela 4.8: Resultados do PCC para extração assistida por micro-ondas.

Experimento	t (s)	R (mL/g)	C(%)	TPC	TFC	IC ₅₀
1	40,0	30,0	60,0	864,1 ± 11,8	2,63 ± 0,04	4,23 ± 0,11
2	40,0	30,0	80,0	767,0 ± 17,1	1,89 ± 0,06	4,85 ± 0,01
3	40,0	90,0	60,0	1347,8 ± 22,6	2,75 ± 0,08	3,37 ± 0,16
4	40,0	90,0	80,0	1210,3 ± 55,5	2,94 ± 0,08	4,26 ± 0,11
5	240,0	30,0	60,0	761, 2 ± 13,8	3,67 ± 0,04	2,83 ± 0,13
6	240,0	30,0	80,0	807,2 ± 24,5	2,38 ± 0,08	4,30 ± 0,03
7	240,0	90,0	60,0	1465,2 ± 22,8	5,14 ± 0,3	1,35 ± 0,01
8	240,0	90,0	80,0	1324,1 ± 45,3	4,47 ± 0,29	2,03 ± 0,02
9	5,0	60,0	70,0	1028,5 ± 35,3	1,58 ± 0,12	4,17 ± 0,22
10	275,0	60,0	70,0	1323,6 ± 40,7	3,95 ± 0,13	2,53 ± 0,03
11	140,0	19,4	70,0	550,3 ± 29,7	2,73 ± 0,08	3,67 ± 0,27
12	140,0	100,6	70,0	1494,2 ± 80,6	3,64 ± 0,11	1,21 ± 0,01
13	140,0	60,0	56,5	1333,5 ± 59,9	3,95 ± 0,18	2,42 ± 0,20
14	140,0	60,0	83,5	1012,9 ± 26,2	2,90 ± 0,16	3,67 ± 0,03
15	140,0	60,0	70,0	1215,1 ± 39,6	3,19 ± 0,10	2,97 ± 0,12
16	140,0	60,0	70,0	1331,0 ± 101,3	3,19 ± 0,08	3,00 ± 0,15
17	140,0	60,0	70,0	1375,4 ± 62,3	3,74 ± 0,16	2,51 ± 0,15

A Figura 4.10 apresenta as superfícies para as respostas investigadas em função de duas das variáveis independentes analisadas, com a terceira no nível central.

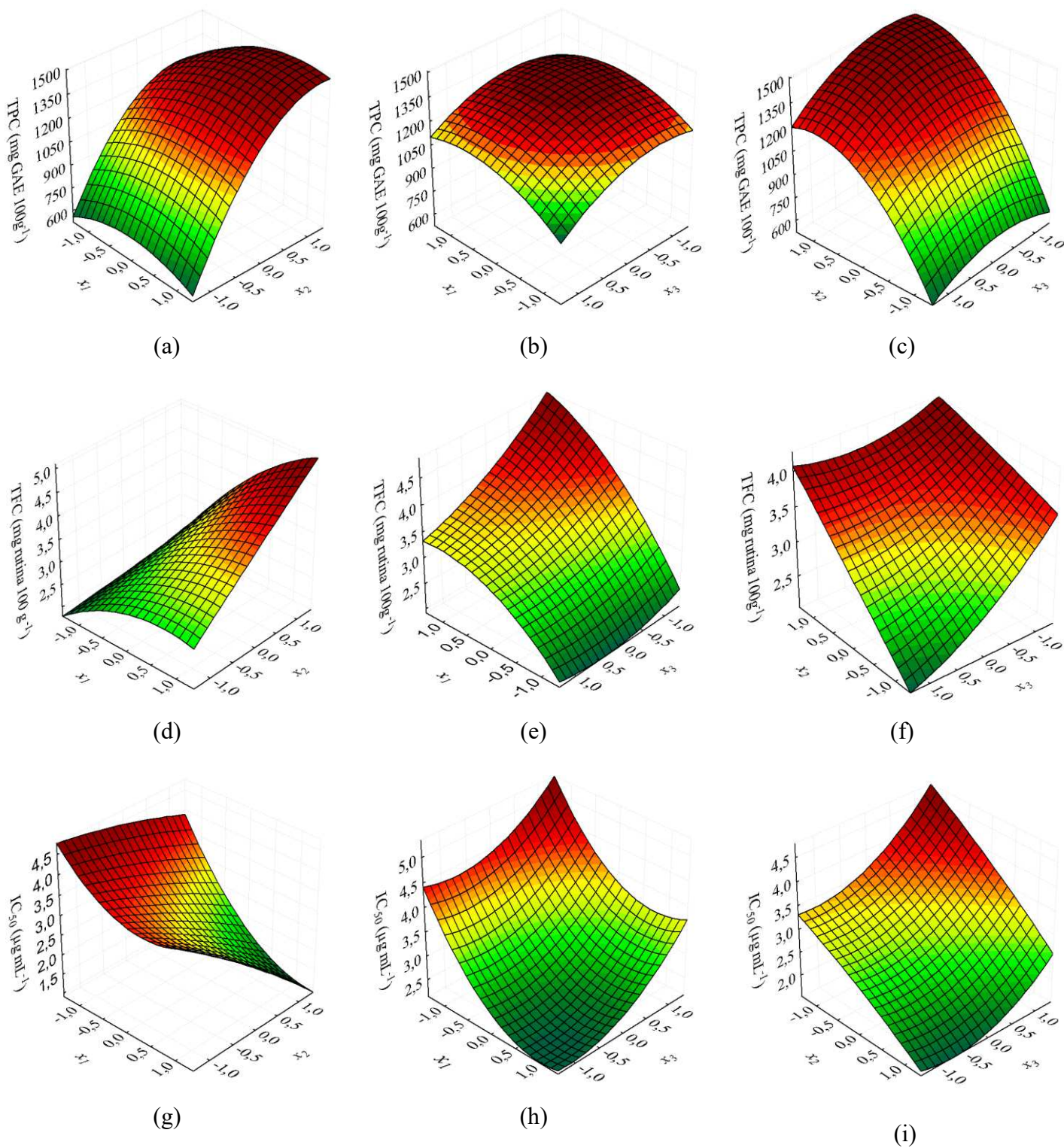


Figura 4.10: Superfícies de respostas para os biotivos da extração assistida por micro-ondas.

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para avaliar a adequação das equações e significância dos fatores. Os coeficientes da equação empírica e sua significância (valores de p) são apresentados no Apêndice C. Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) e dos coeficientes de determinação ajustados (Adj- R^2) mantiveram-se entre 0,8990 e 0,9591, o que indica que as equações de regressão são apropriadas para descrever o projeto experimental. Vale ressaltar que os resíduos foram aleatoriamente e normalmente distribuídos.

O efeito do tempo de extração (x_1) foi estatisticamente significativo e positivo ($p < 0,05$), portanto, os tempos maiores propostos no PCC são indicados para aumentar a extração de compostos fenólicos e flavonoides. Entretanto, o efeito quadrático desta variável foi significativo e negativo. Isto sugere que a exposição prolongada a temperaturas elevadas favorece a degradação destes compostos (Huang et al., 2016; Arenas et al., 2016). O aumento do tempo de extração (5 para 275 s) resulta no aumento de até 28,7% do TPC (1028,5 para 1323,6 mg_{GAE}/100 g), aumento de até 143,8% do TFC (1,6 para 3,9 mg_{rutina}/100 g) e redução de até 40,5% do IC₅₀ (4,2 para 2,5 µg/mL).

O efeito linear da razão líquido / sólido foi positivo e significativo para TPC e TFC e negativo para IC₅₀ (Apêndice C). O aumento da razão líquido/sólido (19,4 para 100,6 mL/g) pode aumentar em até 171,5% a extração de TPC (550,3 para 1494,2 mg_{GAE}/100 g), 33% a de TFC (2,7 para 3,6 mg_{rutina}/100 g) e reduzir em 67,6% o IC₅₀ (3,7 para 1,2 µg/mL). A elevada razão líquido/sólido fornece soluções menos concentradas o que favorece o processo de transferência de massa do soluto para o solvente.

O efeito linear da concentração de etanol foi negativo e significativo para os teores de fenólicos e flavonoides totais e positivo para IC₅₀. Portanto, menores concentrações de etanol aumentam a extração de compostos fenólicos e antioxidantes. A redução da concentração de etanol (83,5 para 56,5%) pode aumentar em até 31,7% a extração de TPC (1012,9 para 1333,5 mg_{GAE}/100 g), 34,5% a de TFC (2,9 para 3,9 mg_{rutina}/100 g) e reduzir em 35,1% o IC₅₀ (3,7 para 1,2 µg/mL). O etanol diluído pode ter sido mais eficaz na extração de compostos fenólicos porque a adição de uma pequena quantidade de água em solventes orgânicos cria um meio mais polar, o que facilita a extração de polifenóis. Além disso, esses compostos ocorrem naturalmente como glicosídeos e a presença de açúcares os torna mais solúveis em água (Shahidi e Naczki, 2004; Spigno et al., 2007).

A maior concentração de compostos fenólicos totais no conjunto de experimentos realizados ($1494,2 \pm 80,6$ mg_{GAE}/100 g) foi observado em 140 s, 100,6 mL.g⁻¹ e 70% de

etanol (Experimento 12). A maior extração de TFC ($5,1 \pm 0,3 \text{ mg}_{\text{rutina}}/100 \text{ g}$) foi observada na condição: 240 s, 90,0 mL/g e 60% de etanol (Experimento 7). A maior atividade antioxidante, isto é, o menor valor de IC_{50} ($1,2 \pm 0,01 \text{ } \mu\text{g/mL}$) foi observado a 140 s, 100,6 mL/g e 70% de etanol (Experimento 12).

Com o objetivo de determinar as condições operacionais que proporcionem as maiores extrações de compostos fenólicos, flavonoides e elevada atividade antioxidante foi realizada a otimização utilizando um algoritmo de evolução diferencial.

4.3.1- Otimização utilizando o método da evolução diferencial e validação dos experimentos nas condições otimizadas

O procedimento de otimização foi conduzido para maximizar o conteúdo fenólico total (Opt 1), os flavonoides totais (Opt 2) e a capacidade antioxidante (isto é, minimizar IC_{50} , Opt 3). A Tabela 4.9 apresenta os resultados otimizados pelo algoritmo de evolução diferencial sob a forma de variáveis codificadas e seus valores correspondentes.

Tabela 4.9: Níveis preditos fornecidos pelo algoritmo de evolução diferencial.

	Opt1 (Max. TPC)	Opt2 (Max. TFC)	Opt3 (Min. IC_{50})
Tempo (s) (x_1)	240 (1,0)	275 (1,35)	275 (1,35)
Razão líquido/sólido (mL g) (x_2)	100,6 (1,35)	100,6 (1,35)	100,6 (1,35)
Concentração de etanol (%) (x_3)	60,0 (-1,0)	56,5 (-1,35)	60,0 (-1,0)

Para confirmar a previsão das três condições otimizadas, realizaram-se três experimentos. As respostas preditas e experimentais são apresentadas na Tabela 4.10. Os resultados para compostos fenólicos totais, compostos flavonoides totais e atividade antioxidante foram estatisticamente iguais (Teste Tukey). Essas novas extrações foram submetidas aos mesmos procedimentos analíticos experimentais que os aplicados desde o início deste estudo. Todas as medidas em condições otimizadas foram realizadas em triplicata.

Tabela 4.10: Resultados experimentais e preditos nas condições otimizadas.

	Opt1 (Max. TPC)		Opt2 (Max. TFC)		Opt3 (Min. IC ₅₀)	
	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.
TPC	1545,1 ± 60,2	1516,1	1478,4 ± 32,5	1466,0	1522,3 ± 41,7	1491,8
TFC	5,62 ± 0,06	5,24	5,65 ± 0,03	5,70	5,71 ± 0,06	5,51
IC ₅₀	0,71 ± 0,04	0,77	0,72 ± 0,01	0,74	0,72 ± 0,02	0,69

TPC (mg_{GAE}/100g); TFC (mg_{rutina}/100g⁻¹); IC₅₀(μg/mL)

Considerou-se que a extração com 240 segundos, 100,6 mL/g e 60,0% de etanol foi a melhor solução para esta combinação de variáveis. Os resultados das extrações de bioativos, a partir do resíduo de acerola, assistidas por micro-ondas e a pelo método convencional são mostrados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Resultados para os método convencionais, condição otimizada e preditos pelos modelos.

	Extração convencional etanol	Extração convencional metanol	Extração com ultrassom	Extração com micro-ondas	Predito pelo modelo	Erro micro- ondas (%)
TPC	211,8 ± 4,5	538,5 ± 13,8	931,2 ± 40,1	1545,1 ± 60,2	1516,1	1,9
TFC	2,54 ± 0,3	3,2 ± 0,3	4,8 ± 0,3	5,62 ± 0,06	5,24	6,8
IC ₅₀	18,75 ± 0,4	9,3 ± 0,1	5,6 ± 0,3	0,71 ± 0,04	0,77	8,5

As extrações auxiliadas por micro-ondas forneceram TPC, TFC e atividade antioxidante maiores do que as extrações convencionais. Os TPC foram 186,9% e 629,5% superiores aos das extrações convencionais com metanol e etanol, respectivamente. Os TFC foram 75,6 e 121,0% superiores aos das extrações convencionais com metanol e etanol, respectivamente. Enquanto os IC₅₀ foram 92,4 e 96,2% inferior ao das extrações convencionais com metanol e etanol. O aumento das extrações dos teores dos compostos bioativos e da atividade antioxidante na extração assistida por micro-ondas pode ocorrer devido à transferência simultânea de massa e calor. A energia é utilizada rapidamente para o aquecimento da suspensão, baseado no seu efeito direto sobre moléculas por condução iônica e rotação do dipolo, que causam fricção e colisões entre íons e dipolos (Zhang et al., 2011).

As micro-ondas podem proporcionar uma elevada quantidade de movimento e de energia auxiliando a ruptura celular. A penetração do solvente é favorecida, o que resulta na lixiviação do analito alvo através da entrada de solvente de extração na matriz do material (Chang et al., 2011). O menor tempo de extração obtido na operação com micro-ondas e consequentemente a reduzida exposição a altas temperaturas, implicam na menor degradação dos compostos bioativos (Vuong et al., 2013).

4.4- Secagem em secador roto-aerado com infravermelho

A Tabela 4.12 apresenta os resultados do PCC para os experimentos de secagem de resíduo de acerola em secador roto-aerado assistido por infravermelho.

Tabela 4.12: Resultados do PCC para as secagens em roto-aerado assistido por infravermelho.

Exp.	M _{iv}	M _{roto}	Hold-up	Rw	τ	T _{si}	T _{sr}
1	77,1	65,8	183,7	25,6	6,1	46, 5	38,3
2	64,0	49,0	97,0	25,3	6,0	74,3	42,3
3	77,0	63,9	194,2	24,1	6,8	44,1	38,2
4	64,3	52,8	93,8	24,2	5,0	68,8	42,4
5	77,0	57,2	168,1	27,4	5,7	46, 7	45,3
6	64,2	42,8	98,3	28,1	5,2	76,7	70,1
7	78,0	46,6	122,0	30,0	6,2	48,3	45,8
8	66,2	42,1	83,2	29,3	4,7	72,7	70,5
9	69,1	64,0	120,3	21,8	3,7	61,8	33,3
10	69,7	48,1	76,8	30,5	3,1	62,4	61,3
11	69,5	57,4	145,1	24,0	5,4	64,3	46,1
12	70,8	51,5	131,7	23,8	5,6	62,2	43,5
13	76,9	62,3	124,1	29,4	3,9	38,25	47,1
14	59,1	36,6	68,8	31,3	4,3	84,4	72,6
15	68,9	55,7	73,2	25,2	3,1	59,7	45,8
16	70,9	55,5	70,7	26,2	3,2	61,8	44,6
17	68,7	56,8	65,6	26,1	3,0	61,2	44,9
18	60,9	24,9	105,0	29,8	7,0	86,3	74,5

*M_{iv} (g/100g b.s.); M_{roto} (g/100g b.s.); Hold-up (g); Rw (g/min); τ (min); T_{si} (°C); T_{sr} (°C)

O resíduo de acerola apresentou umidade média inicial de $78,7 \pm 0,8$ g/100 g b.u., após o infravermelho (M_{iv}) a umidade chegou até a $59,1$ g/100 g b.u. (Experimento 14 (E14) 1188 W). Uma redução de 24,3% em relação ao resíduo úmido alimentado. Esse valor corresponde a 45,7% do total de umidade retirada do material na condição experimental E14. O tempo de exposição do material nas lâmpadas infravermelho foi de 9 min. Para as potências de 600, 850 e 1100 W a redução média de umidade foi de $1,9 \pm 0,1\%$, $11,4 \pm 1,0\%$ e $18,3 \pm 1,6\%$, respectivamente.

A umidade do material alimentado ao secador roto-aerado variou de acordo com a pré-secagem com as lâmpadas de infravermelho. Sendo a média de $77,3 \pm 0,5$ g/100 g b.u. (600 W), $69,7 \pm 0,9$ g/100 g b.u. (850 W) e $64,7 \pm 1,0$ g/100 g b.u. (1100 W). O tempo médio de residência do material dentro do secador variou de 3,0 min (E17) a 6,8 min (E3). A taxa de secagem no secador roto-aerado variou de 21,8 g/min (E9) a 31,3 g/min (E14). A umidade final do material após o secador roto-aerado (M_{roto}) variou de 65,8 a 36,6 g/100 gb.u. para as condições E1 e E14, respectivamente. Portanto, foi possível reduzir em até 53,5% a umidade inicial do material em apenas 13,3 min de secagem. Esse tempo é baixo quando comparado com outras técnicas de secagem já utilizadas para desidratação do resíduo de acerola. O secador de bandeja requer de 120 a 220 min (Nóbrega, 2012) e no leito fixo de 25 cm de espessura foram necessários 159,3 a 300,7 min (Silva, 2015). O reduzido tempo necessário para a secagem em secador roto-aerado se deve ao excelente contato fluido-partícula (Silvério et al., 2015). Vale ressaltar também que tempos de secagem prolongados podem resultar na degradação de compostos bioativos (Huang et al., 2016; Arenas et al., 2016).

Os resultados experimentais da Tabela 4.12 foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA), a fim de se avaliar a adequabilidade dos modelos e a significância dos fatores ($p < 0,10$), Apêndice D. Os valores dos coeficientes de determinação dos modelos para previsão das respostas (M_{roto} , Hold-up, R_w e τ) em função das variáveis independentes foram superiores a 0,80. Por meio dos parâmetros é possível quantificar os efeitos das variáveis independentes nas respostas de interesse.

É possível observar nos resultados da Tabela 4.12 que o aumento da temperatura do ar de secagem de $67,6^\circ\text{C}$ (E9) para $162,4^\circ\text{C}$ (E10) proporcionou um acréscimo de 319% na redução da umidade. De forma análoga, o aumento da potência de 511,7 W para 1188,3 W implicou no aumento de 30% da remoção da umidade.

A maior redução de umidade foi na condição E14, na qual foi possível reduzir de 78,7 (na entrada do secador) a 36,6 g/100 gb.u (após o roto-aerado), o que corresponde a 53,5%.

Visando a uma maior redução da umidade do material, além dos 17 experimentos do planejamento composto central, realizou-se a secagem na condição E18 (180,0°C; 2,3 m/s; 1188,3 W). Para esta condição, a umidade após o infravermelho foi de 60,9 g/100 g b.u. (redução de 22,9%) e após o roto-aerado foi de 24,9 g/100 g b.u. (redução de 59,1%). Portanto, a redução de 68,5% em apenas 16,0 min dos quais 7,0 min corresponde ao tempo de residência dentro do secador roto-aerado e 9,0 min em exposição a radiação infravermelha. Considerando que um processo de secagem pode afetar a qualidade final do produto, também é importante avaliar os índices de qualidade.

A qualidade do material foi avaliada de acordo com o teor de compostos fenólicos totais (TPC), flavonoides totais (TFC), acidez total titulável (TA), ácido ascórbico (AA) e atividade antioxidante (IC₅₀). Como se pode observar na Figura 4.11 o teor de compostos fenólicos foi menor nas condições com maior potência das lâmpadas infravermelho e/ou temperatura do ar de secagem elevada. Este comportamento também pode ser observado nos valores dos parâmetros da regressão apresentados no Apêndice E, a qual mostra que os efeitos lineares da temperatura, da velocidade do ar de secagem e da potência são negativos e significantes para o teor de fenólicos totais após a secagem no roto-aerado.

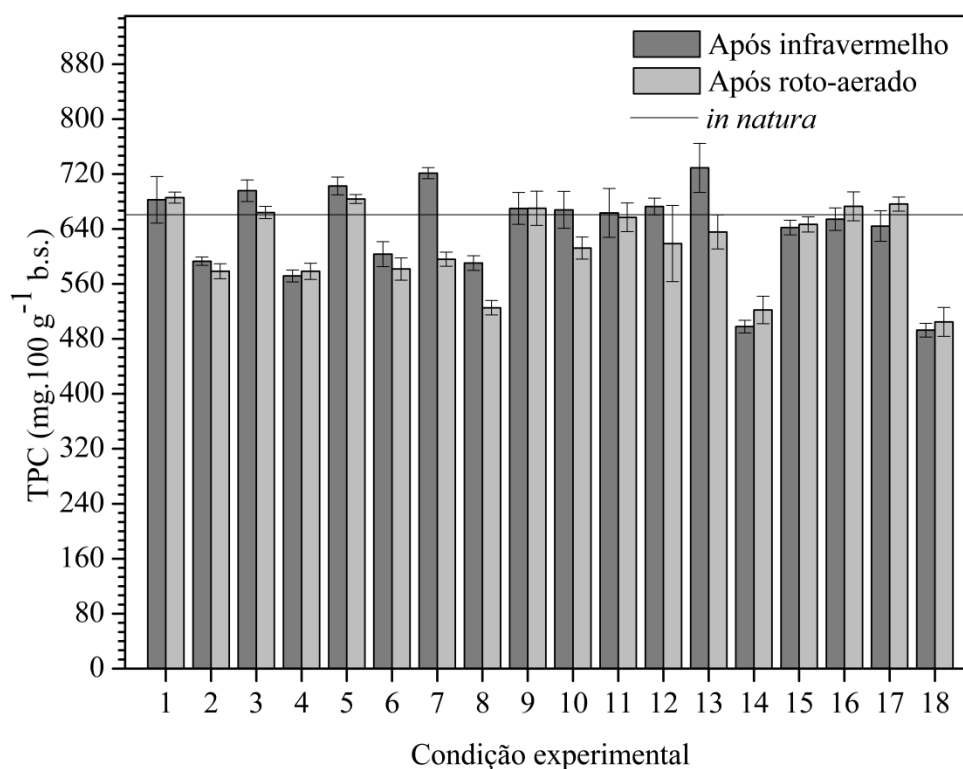


Figura 4.11: TPC antes e após a secagem.

As perdas de fenólicos podem ocorrer devido às reações oxidativas enzimáticas e não enzimáticas. Resultados similares foram encontrados por Nunes et al. (2016) em secagens de goiaba, Calín-Sánchez et al. (2013) em secagens de fatias de alho e Wojdylo et al. (2009) em secagens de morangos. De acordo com Maillard e Berset (1995), a degradação dos compostos fenólicos durante a secagem pode ocorrer devido à degradação parcial da lignina e início da degradação térmica. As maiores reduções foram de 21,0 % ($522,0 \pm 20,0$ mg/100g b.s.) e 23,6% ($504,7 \pm 21,0$ mg/100g b.s.) para as condições E14 (umidade 36, 6 g/100 g b.u.) e E18 (24,9 g/100 g b.u.), respectivamente, condições nas quais ocorreram as maiores reduções de umidade. Apesar das reduções dos teores de compostos fenólicos, o material seco apresenta um bom potencial e pode ser considerado de concentrações intermediárias de acordo com a classificação de Vasco (2008).

O teor de flavonoides totais (TFC) foi igual ou menor ao do resíduo *in natura* em todas as condições experimentais (ver Figura 4.12).

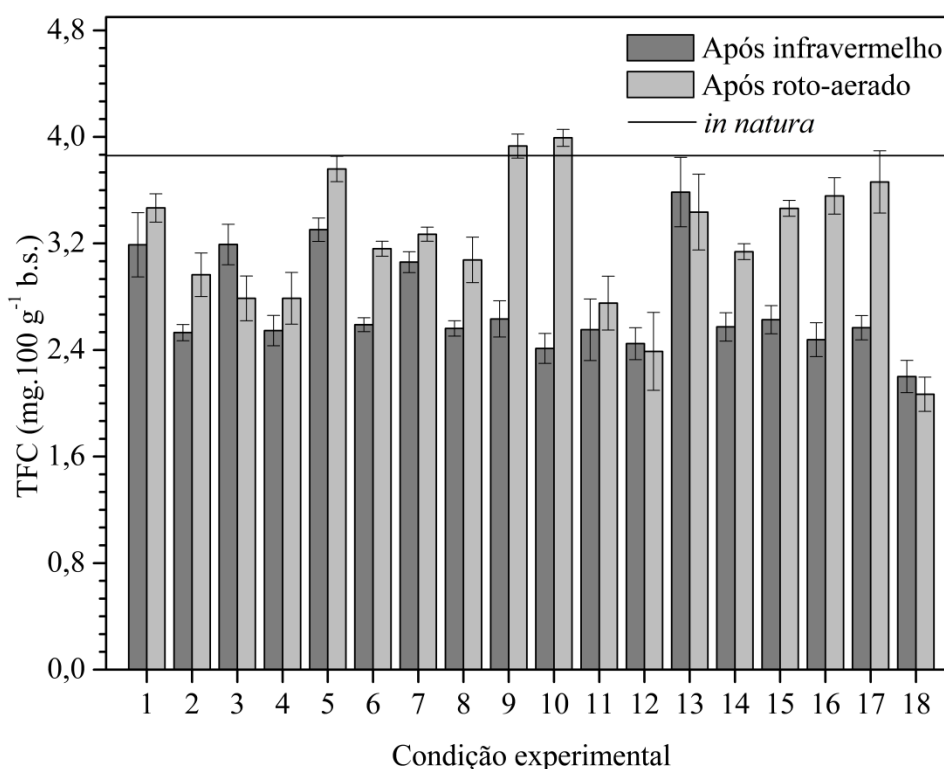


Figura 4.12: TFC antes e após a secagem.

A análise dos efeitos mostrou que o termo linear da potência de infravermelho e da velocidade do ar de secagem tem efeitos negativos e significantes sobre o teor de flavonoides

totais. Em contrapartida, o termo linear da temperatura do ar de secagem tem efeito positivo e significativo. A retenção de TFC foi superior a 60%, os procedimentos de processamento e conservação de alimentos sobre a atividade antioxidante geral dos alimentos são geralmente os resultados de eventos diferentes e, às vezes, opostos que podem ocorrer de forma consecutiva ou simultânea. Değirmencioglu et al. (2016) ressaltam que a secagem, devido às altas temperaturas, ar rico em oxigênio e radiação infravermelha, pode afetar o conteúdo dos compostos bioativos causando aumento ou diminuição da bioatividade devido a mudanças físicas, químicas e bioquímicas. Os métodos de processamento podem melhorar as propriedades dos antioxidantes naturais ou induzir a formação de novos compostos com propriedades antioxidantes, de modo que a atividade antioxidante geral da matéria-prima da planta possa permanecer inalterada ou aumentada apesar da eventual perda de ingredientes ativos. Portanto, a seleção e o uso de um método de secagem ideal desempenham um papel crucial na retenção de compostos bioativos e alguns de seus benefícios à saúde, incluindo sua atividade antioxidante (Nguyen et al., 2015).

O teor de acidez total titulável (TA) apresentou as menores retenções (a partir de 63%) em relação ao material fresco, nas condições de secagem E6, E7, E8, E10 e E14 (Figura 4.13).

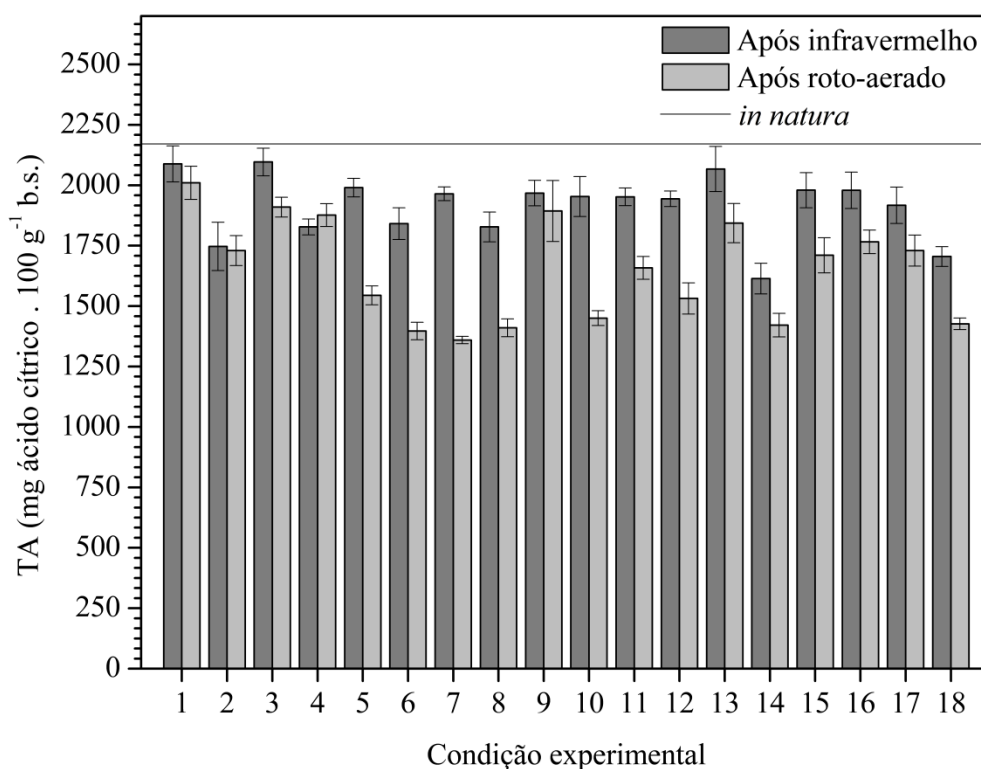


Figura 4.13: TA antes e após a secagem.

Estas condições foram aquelas nas quais foram usadas as mais elevadas potência das lâmpadas infravermelho e/ou elevada temperatura do ar de secagem. Pela análise da variância (Apêndice E) também é possível constatar este comportamento, pois os efeitos lineares da temperatura do ar de secagem e da potência são negativos e significantes para o teor de acidez total titulável. Este comportamento também foi reportado por Duzzioni et al. (2013). Esta redução ocorre devido à baixa estabilidade do ácido cítrico durante operações a elevadas temperaturas. Além do que esses ácidos podem ser convertidos em açúcares e outros compostos (Prajapati et al., 2011). Contudo, esta redução pode ser favorável, pois o ácido cítrico atribui sabor amargo ao alimento.

Os teores mais elevados de ácido ascórbico foram obtidos após a secagem nas condições de alta temperatura, velocidade intermediária do ar de secagem e elevada potência das lâmpadas infravermelho (E6 e E18) (ver Figura 4.14). A ANOVA (Apêndice E) confirma esta tendência mostrando que os efeitos lineares da temperatura do ar de secagem e da potência são positivos e significantes para o teor de ácido ascórbico.

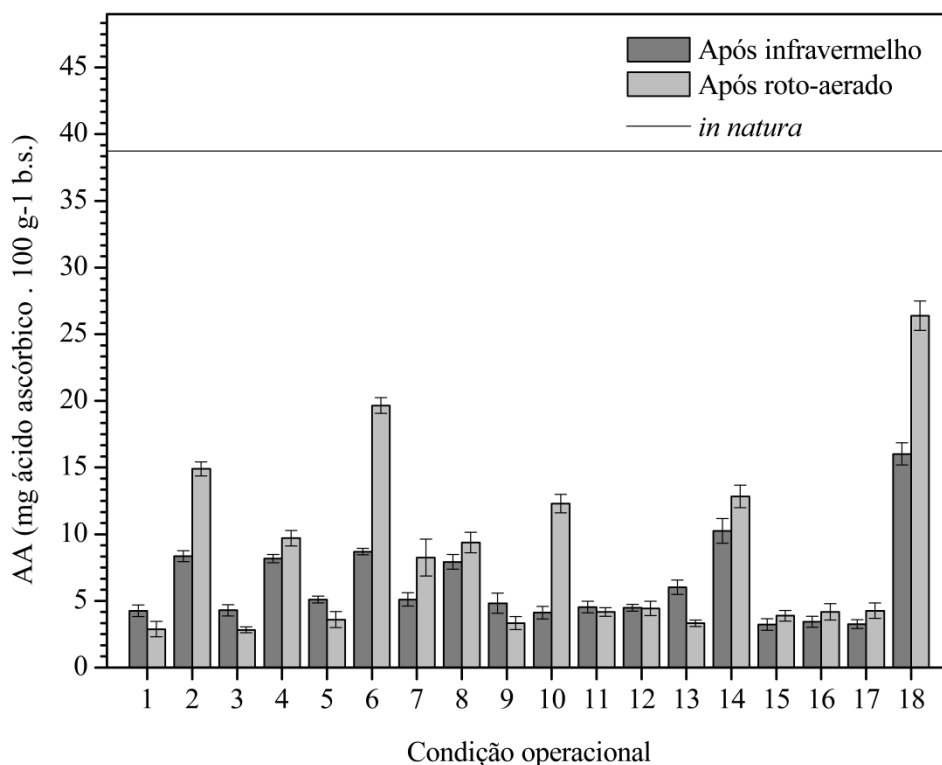


Figura 4.14: AA antes e após a secagem.

A retenção de AA pode ocorrer devido à inativação de enzimas responsáveis pela degradação do ácido ascórbico e devido à liberação dos mesmos devido ao rompimento de constituintes celulares durante a secagem (Dorta et al. 2012; Chism e Haard, 1996; Santos-Sánchez et al., 2012, Duzzioni et al., 2013). O teor de vitamina C é considerado um indicador da qualidade do produto devido à sua baixa estabilidade (Podsdek, 2007). Dessa forma, o método de desidratação proposto nesse trabalho pode ser considerado eficaz, pois os materiais secos nas condições com maior remoção de umidade apresentaram as maiores retenções de ácido ascórbico.

A atividade antioxidante foi avaliada utilizando o método de captura dos radicais DPPH*, os resultados foram expressos em IC₅₀ (µg de amostra/mL capaz de reagir com 50% do radical presente na solução de DPPH*). Portanto, quanto menor o valor do IC₅₀, maior será a atividade antioxidante do material analisado. Os menores valores de IC₅₀ foram os encontrados nas condições E6, E7, E8, E10, E14 e E18, as quais possuem elevada temperatura do ar de secagem e/ou alta potência das lâmpadas de infravermelho, como se pode observar na Figura 4.15. Estas são as condições experimentais com maior remoção da umidade e ainda assim possuem elevada atividade antioxidante.

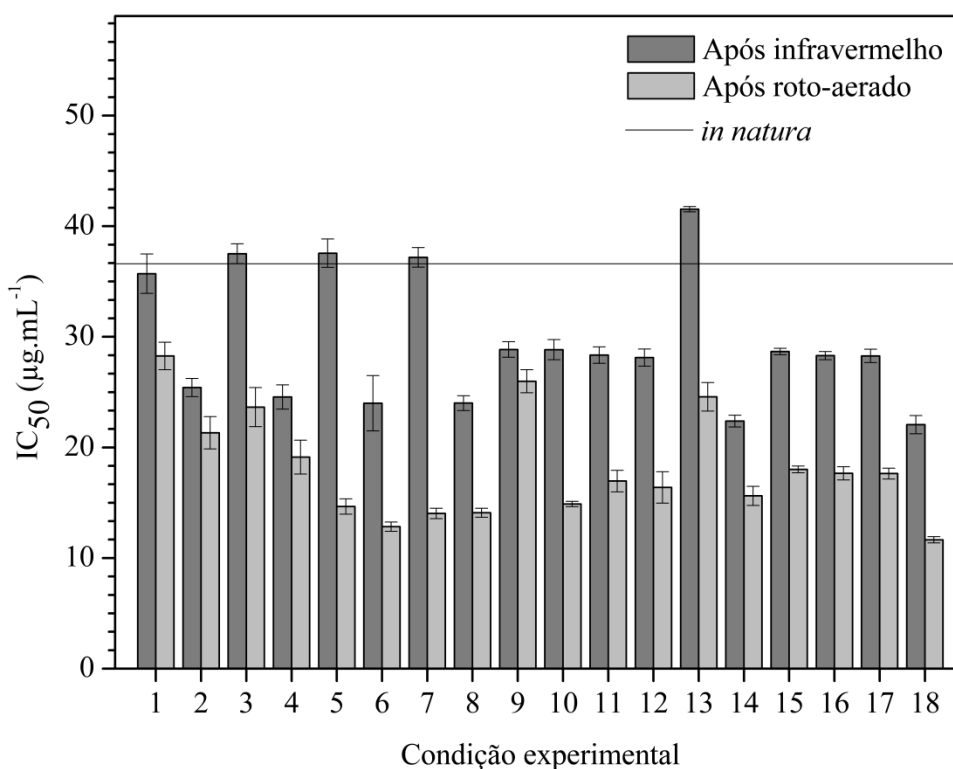


Figura 4.15: IC₅₀ antes e após a secagem.

A análise da variância mostrou que o efeito linear da temperatura e da potência das lâmpadas é negativo e significativo sobre IC₅₀. O aquecimento do material pode aumentar o teor de flavonoides livres e consequentemente a capacidade antioxidante (Stewart et al., 2000). A capacidade antioxidante pode alterar devido a diversos fatores como aumento do poder antioxidante dos polifenóis em um estado intermediário de oxidação, o aumento da redução de açúcares e a formação de produtos da reação de Maillard, conhecidos por ter ótima capacidade antioxidante (Madrau et al., 2009).

Shan et al. (2007), Megdiche-Ksouri et al. (2015), Ghimire et al. (2017) enfatizaram a importância dos fenólicos e demais antioxidantes na atividade antimicrobiana de alimentos. Ressaltam ainda a existência de uma relação positiva entre a capacidade antioxidante e atividade antibacteriana. Portanto, materiais com elevada capacidade antioxidante, como o resíduo de acerola, podem ter aplicações importantes, como agentes antimicrobianos naturais para produtos promotores da saúde, bem como para a indústria alimentar e farmacêutica.

A Figura 4.16 apresenta as temperaturas do resíduo de acerola após as secagens com infravermelho e roto-aerado.

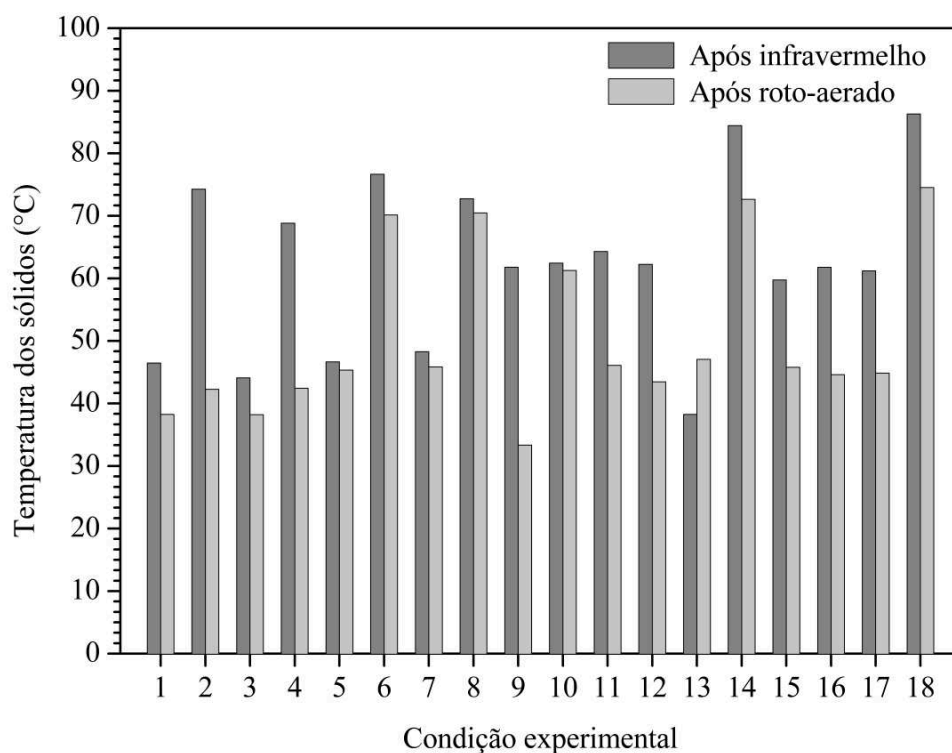


Figura 4.16: Temperatura dos sólidos após as secagens em infravermelho e roto-aerado.

As temperaturas dos sólidos após a exposição às lâmpadas de infravermelho variaram de 38,3 a 86,3°C, para as potências 511,7 e 1188,0 W, respectivamente. Após o secador roto-aerado, as temperaturas variaram de 33,3 e 74,5, para as condições E9 e E18, respectivamente. Observa-se que ocorreu o resfriamento das sementes no secador roto-aerado, sendo mais acentuado nas condições com elevadas potência e baixa temperatura do ar de secagem. O que explica a não degradação de compostos bioativos após o secador roto-aerado, com exceção para a acidez total titulável em que a prolongada exposição do ácido cítrico a elevadas temperaturas implica na sua degradação.

As maiores degradações dos compostos fenólicos totais foram nas condições dos experimentos 14 e 18, nas quais o resíduo de acerola atingiu temperaturas superiores a 80°C. Reduções em menor escala (10%) foram observadas nas condições em que o resíduo de acerola atingiu 70°C. Nas demais condições experimentais o TPC foi maior ou igual à concentração do resíduo *in natura*. Confirmando assim a hipótese de que a redução do teor de fenólicos ocorreu devido à degradação térmica destes compostos.

Os ácidos fenólicos foram determinados em CLAE por comparação com o tempo de retenção dos padrões. As Figuras 4.17 a 4.20 mostram as concentrações dos diferentes ácidos fenólicos detectados no resíduo de acerola seco nas condições de menor remoção da umidade E1, no ponto central do planejamento experimental E17 e nas condições de maior remoção da umidade E14 e E18.

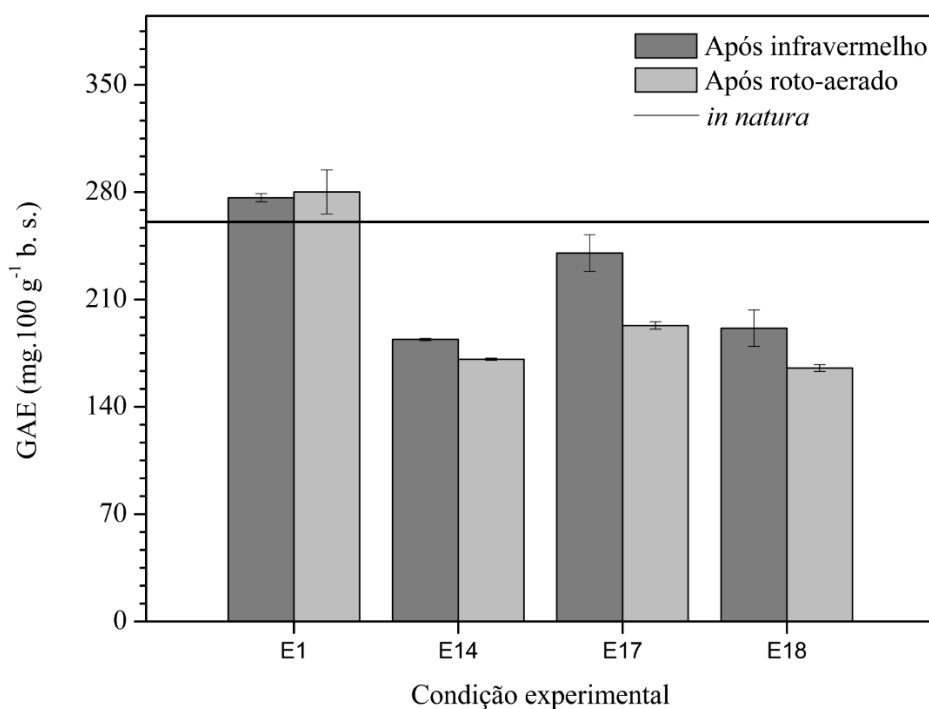


Figura 4.17: Concentração de ácido gálico (GAE) determinado por CLAE.

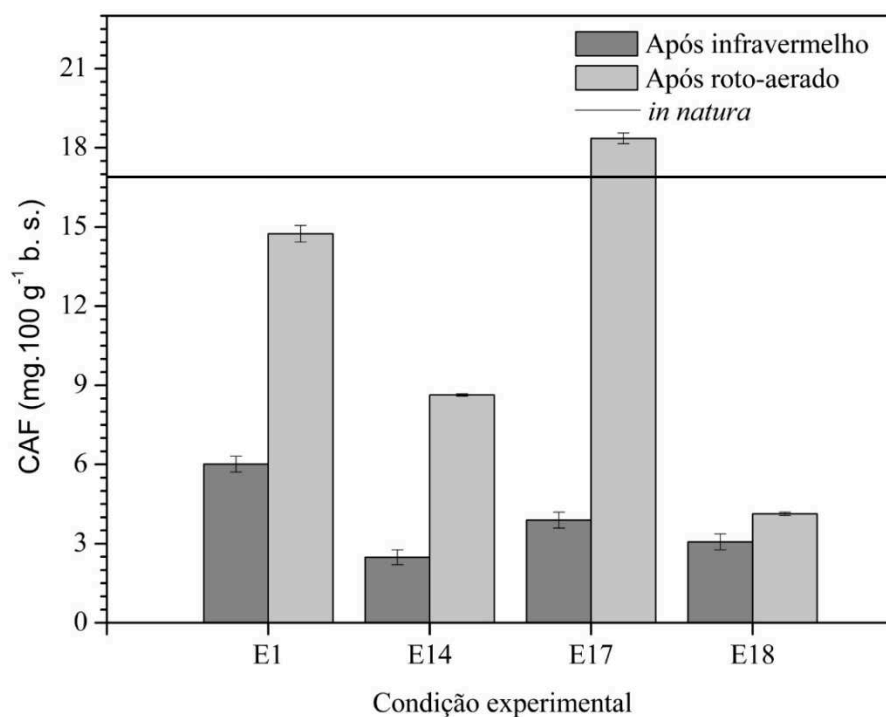


Figura 4.18: Concentração de ácido caféico (CAF) determinado por CLAE.

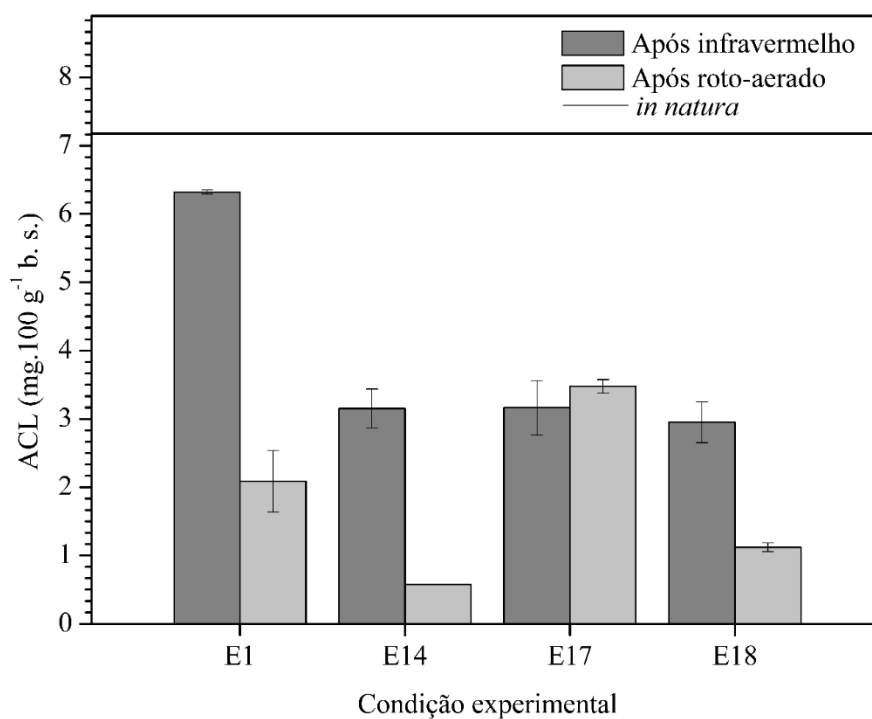


Figura 4.19: Concentração de ácido clorogênico (ACL) determinado por CLAE.

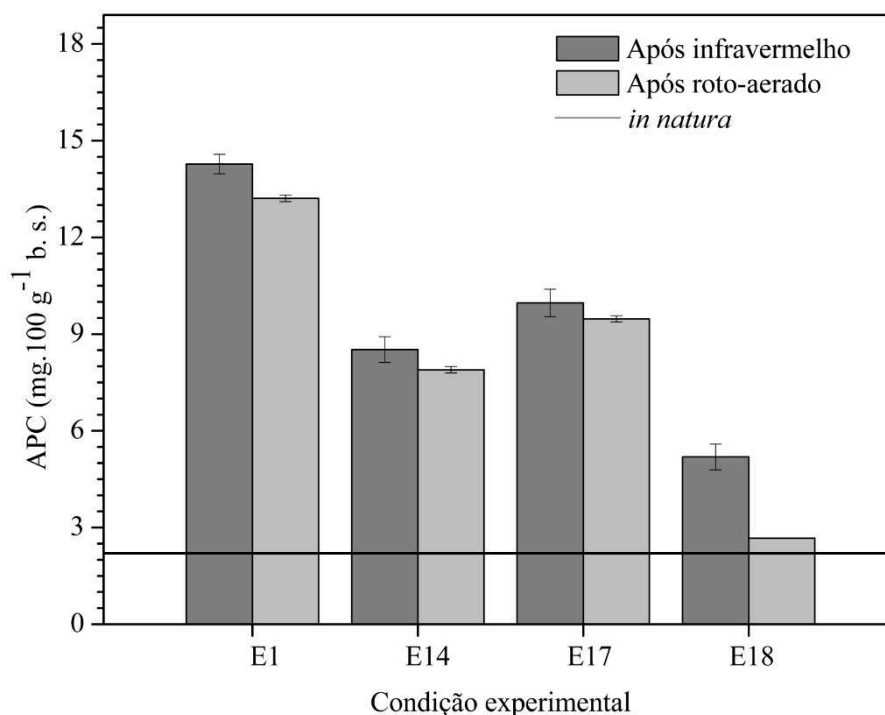


Figura 4.20: : Concentração de ácido p-cumárico (APC) determinado por CLAE.

Foram detectados nas análises utilizando a técnica CLAE quatro ácidos fenólicos foram eles: ácido gálico, caféico, clorogênico e p-cumárico. Bataglioni et al. (2015) avaliaram o teor de ácidos fenólicos em polpa de acerola e relataram a presença dos ácidos caféico, p-cumárico e ferúlico. Vendramini e Trugo (2004) avaliaram a composição fenólica da acerola (fruta) e detectaram os ácidos caféico, clorogênico, p-cumárico e ferúlico. Marques et al. (2016) analisou o bagaço de acerola e verificou a existência de sete compostos fenólicos: ácido gálico, quercetina, catequina, epicatequina, ácido siríngico, ácido p-cumárico e epigallocatequina galato. O teor de ácido gálico apresentou redução em relação ao resíduo *in natura* ($261,0 \pm 13,6$ mg/100 g b.s.), sendo esta redução maior para as condições com maior temperatura do ar de secagem e potência do infravermelho. Comportamentos similares foram encontrados para os ácidos caféico ($16,9 \pm 1,2$ mg/100 g b.s.) e clorogênico ($7,2 \pm 0,5$ mg/100 g b.s.). A diferença entre o teor de compostos fenólicos totais e os ácidos fenólicos sugere que existam outros compostos específicos presentes no material.

Entretanto, enquanto os teores de ácido gálico, clorogênico e caféico foram iguais ou menores no material após o roto-aerado em relação ao resíduo após o infravermelho, o ácido

p-cumárico apresentou aumento após a secagem convectiva. Estes aumentos foram maiores para condições de secagem com menor temperatura do ar e potência do infravermelho.

Durante os processos de secagem, a ativação de enzimas oxidativas, tais como polifenoloxidase e peroxidase, pode levar à perda de compostos fenólicos. Além disso, a ligação de compostos fenólicos a proteínas, alterações em estruturas químicas ou baixa eficiência de extração são outros fatores relacionados à perda de conteúdo fenólico total (Gumusay et al., 2015). Comportamentos similares de degradação dos ácidos fenólicos foram reportados por Rodríguez et al. (2016) em secagens de maqui e por Saavedra et al. (2017) após a secagem de resíduos de abacate. Por outro lado, vários métodos de secagem diferentes resultaram em um aumento de 10 vezes no teor fenólico total da maçã (Joshi et al., 2011), jujuba (Gao et al., 2012), papaia (Annegowda et al., 2014) e maqui (Valadez-Carmona et al., 2017). Estes aumentos no conteúdo fenólico total podem ser explicados pela liberação de compostos fenólicos ligados à parede celular da planta (Gumusay et al., 2015). Martínez et al. (2012), Gao et al. (2012), Liu et al. (2016) e Mei et al. (2012) sugerem que durante a secagem a energia aplicada para secar, é absorvida instantaneamente e transformada em calor, aumentando assim a temperatura da amostra. O vapor de água é posteriormente expulso da amostra por um aumento da pressão, liberando os compostos fenólicos ligados da célula da matriz. A secagem pode também dissociar alguns compostos fenólicos, alterando assim as estruturas químicas, transformando compostos fenólicos insolúveis em formas mais solúveis e ajudando a tornar os compostos fenólicos mais disponíveis para quantificação.

Tomaino et al. (2005) afirmam que as consequências dos procedimentos de processamento e conservação de alimentos sobre a atividade antioxidante geral dos alimentos são geralmente os resultados de eventos diferentes e, às vezes, opostos que podem ocorrer de forma consecutiva ou simultânea. Os métodos de processamento também podem melhorar as propriedades dos antioxidantes naturais ou induzir a formação de novos compostos com propriedades antioxidantes, de modo que a atividade antioxidante geral da matéria-prima da planta possa permanecer inalterada ou aumentada apesar da eventual perda de ingredientes ativos. Além disso, as reações de oxirredução que ocorrem entre diferentes antioxidantes naturais e, se os antioxidantes são misturados com matrizes de alimentos, entre antioxidantes e produtos de oxidação lipídica, têm consequências quase imprevisíveis sobre as propriedades antioxidantes globais e a estabilidade alimentar.

Otimização utilizando o método da evolução diferencial

O procedimento de otimização utilizando o método da evolução diferencial foi conduzido para maximizar a remoção de umidade (Opt 1) e minimizar a atividade de água (Opt 2). A Tabela 4.16 apresenta os resultados otimizados sob a forma de variáveis codificadas e seus valores correspondentes.

Os resultados da otimização indicaram que a condição experimental que forneceu os melhores resultados de remoção de umidade e atividade de água foram os extremos de temperatura (162,5°C), velocidade do ar (3,3 m/s) e potência das lâmpadas de infravermelho (1188,0 W). Entretanto, os resultados obtidos em temperatura do ar de secagem superior, experimento 18 (180,0°C; 2,3 m/s; 1188,0 W), mostraram que nesta condição a umidade do material era de 24,9% e a atividade de água de 0,814. Portanto, a condição determinada pela otimização não seria capaz de reduzir a atividade de água para valor inferior a 0,7. Diante disso, visando à maior remoção de umidade do resíduo de acerola, foram realizados experimentos pulverizando etanol sobre o material.

Tabela 4.13: Níveis preditos fornecidos pelo algoritmo de ED para secagem.

	Opt1	Opt2
	(Max. MR)	(Min. Aw)
Temperatura (°C) (x_1)	162,5 (1,35)	162,5 (1,35)
Velocidade do ar (m/s) (x_2)	3,3 (1,35)	3,3 (1,35)
Potência (W) (x_3)	1188,0 (-1,35)	1188,0 (-1,35)

4.5- Secagem em secador roto-aerado assistido por infravermelho com amostras pré-tratadas com etanol

A Tabela 4.17 apresenta os valores das variáveis independentes e os resultados, após as secagens com infravermelho e roto-aerado, da umidade do material (M_i e M_r), as reduções de umidade (MR_i , MR_r e MR_{total}), o tempo total de secagem (τ_{total}), as temperaturas dos sólidos (T_{si} e T_{sr}) e as atividades de água (A_{wi} e A_{wr}). Foram realizados oito experimentos com pré-tratamento com etanol. As condições experimentais foram definidas de acordo com os resultados apresentados na seção anterior para as secagens em secador roto-aerado assistido por infravermelho. Foram escolhidas as condições que apresentaram elevadas reduções de

umidade do material com diferentes níveis de temperatura e velocidade do ar de secagem e potência das lâmpadas infravermelhas (P2, P6, P12, P14 e P18 doravante denominados 1, 3, 5, 7 e 9). Considerando que as maiores secagens ocorreram quando a temperatura do ar era igual a 180°C fez-se ainda corridas a fim de avaliar a velocidade do ar e a potência das lâmpadas infravermelho (experimentos 11, 12 e 13).

Tabela 4.14: Resultados das secagens sem e com pré-tratamento com etanol.

		T (°C)	v (m/s)	P (W)	M _i (g/100g)	M _r (g/100g)	MR _i (%)	MR _r (%)	MR _{total} (%)	τ _{total} (min)	T _{si} (°C)	T _{sr} (°C)	Aw _i (-)	Aw _r (-)
1	SE	80,0	1,5	1100,0	64,0	49,0	20,3	23,4	38,9	15,0	74,3	42,3	0,970	0,956
2	CE	80,0	1,5	1100,0	64,1	45,3	19,2	29,4	42,9	13,0	66,4	40,8	0,956	0,943
3	SE	150,0	1,5	1100,0	64,3	42,8	16,8	33,4	44,6	14,2	76,7	70,1	0,970	0,948
4	CE	150,0	1,5	1100,0	64,0	33,3	21,5	47,9	59,1	13,2	63,7	51,7	0,954	0,914
5	SE	115,0	3,3	850,0	70,8	51,5	9,5	27,3	34,1	14,6	62,2	43,5	0,972	0,955
6	CE	115,0	3,3	850,0	70,5	42,8	13,0	39,2	47,1	13,7	53,3	45,8	0,955	0,940
7	SE	115,0	2,3	1188,3	59,1	36,6	24,3	38,2	53,2	13,3	84,4	72,6	0,972	0,937
8	CE	115,0	2,3	1188,3	54,0	25,9	33,5	52,1	68,1	12,3	85,0	62,8	0,971	0,815
9	SE	180,0	2,3	1188,0	60,9	24,9	22,9	59,1	68,5	16,0	86,3	74,5	0,978	0,814
10	CE	180,0	2,3	1188,0	51,9	7,0	34,4	86,6	91,2	12,3	82,0	86,1	0,943	0,374
11	CE	180,0	2,3	850,0	72,4	25,4	9,5	65,0	68,3	13,3	52,1	75,3	0,941	0,821
12	CE	180,0	3,0	1100,0	55,9	13,1	27,4	76,5	83,0	14,8	77,0	75,1	0,946	0,645
13	CE	180,0	3,3	1150,0	56,3	13,8	29,3	75,5	82,7	12,5	73,4	86,7	0,943	0,637

* SE (Sem etanol), CE (Com etanol).

A pulverização de etanol sobre os resíduos de acerola contribuiu para uma maior desidratação do material. A umidade final do material após o roto-aerado foi 72% menor do que a do material sem pré-tratamento (7,0 e 24,9 g/100 g b.u.), na comparação dos experimentos 9 e 10 realizados nas mesmas condições. Sendo possível reduzir em até 91,2% a umidade do material em relação ao *in natura*. Nas secagens do resíduo de acerola sem

tratamento com etanol a redução foi de até 68,5%. Resultados satisfatórios também foram relatados por Braga e Silva (2010) em secagens de fatias de abacaxi sob atmosfera de etanol, Silva (2014), Nogueira (2016) e Cunha (2015) nas secagens de resíduo de acerola pré-tratados com etanol.

Os tempos de secagem variaram de 12,3 a 16,0 min, dos quais 9 min são sob as lâmpadas de infravermelho. A reduzida exposição do material às elevadas temperaturas favoreceu a conservação dos compostos bioativos. A temperatura do material variou de 40,8 a 86,7°C, sendo que nas secagens a 180°C com pré-tratamento com etanol não houve o resfriamento do resíduo de acerola.

Foram observadas atividades de água inferiores a 0,7 nos experimentos 10, 12 e 13, condição esta desejável para o armazenamento do produto. Nestes experimentos a umidade final do resíduo de acerola variou de 7 a 13,8 g/100 g, ou seja, dentro do limite máximo estabelecido pela legislação vigente para farináceos de 15% (Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução - CNNPA nº 12, de 1978). Entretanto, Nogueira (2016) avaliou o crescimento de microrganismos no resíduo de acerola com diferentes umidades e observou que não havia crescimento de microrganismo no material com umidade inferior a 26% por até 24 semanas. Portanto, os experimentos de 8 a 13 fornecem materiais passíveis ao armazenamento seguro.

A Figura 4.21 apresenta os teores de ácido cítrico (TA) após as secagens em secador roto-aerado precedidas por infravermelho, sem e com pré-tratamento dos resíduos de acerola com etanol. Percebe-se que após a secagem com o pré-tratamento com etanol houve, para todas as condições, reduções dos teores em relação ao material *in natura*, fato esse também evidenciado na secagem sem o pré-tratamento. Entretanto, na maioria das condições com pré-tratamento a degradação foi maior do que a sem tratamento. Isso ocorre devido à elevada solubilidade do ácido cítrico em etanol o que facilita a sua remoção da matriz do material, que associada à exposição a elevadas temperaturas promovem a degradação deste composto.

Os teores de ácido ascórbico encontrados nos resíduos de acerola, sem e com pré-tratamento, após as secagens são apresentados na Figura 4.22. Observa-se que o teor de vitamina C nos materiais pré-tratados com etanol foi superior aos sem pré-tratamento. Isso pode ocorrer devido à maior desidratação do material, o que promove o rompimento das paredes celulares aumentando a quantidade de vitamina na forma biodisponível (Cunha, 2015).

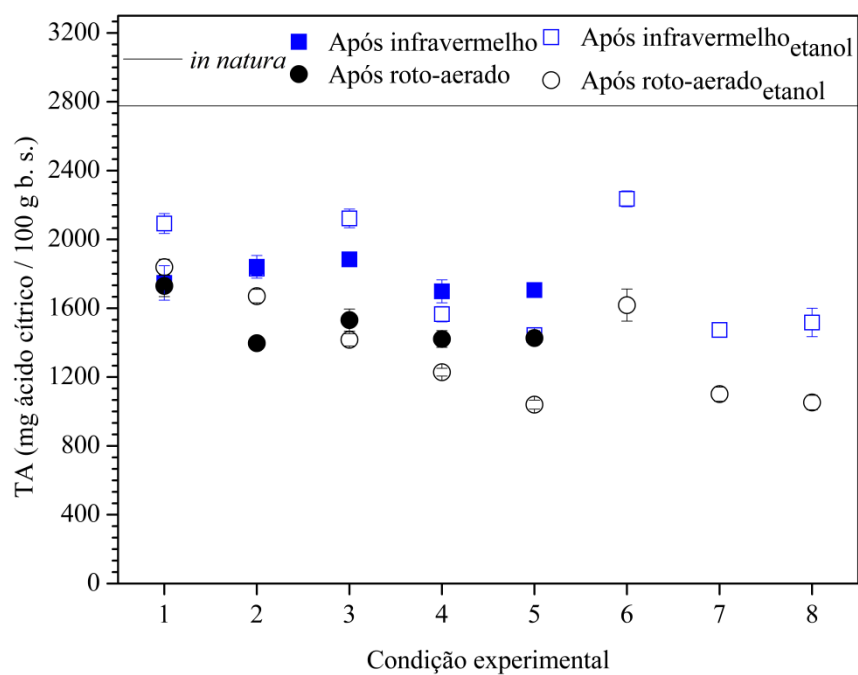


Figura 4.21: TA nas secagens com e sem pré-tratamento com etanol.

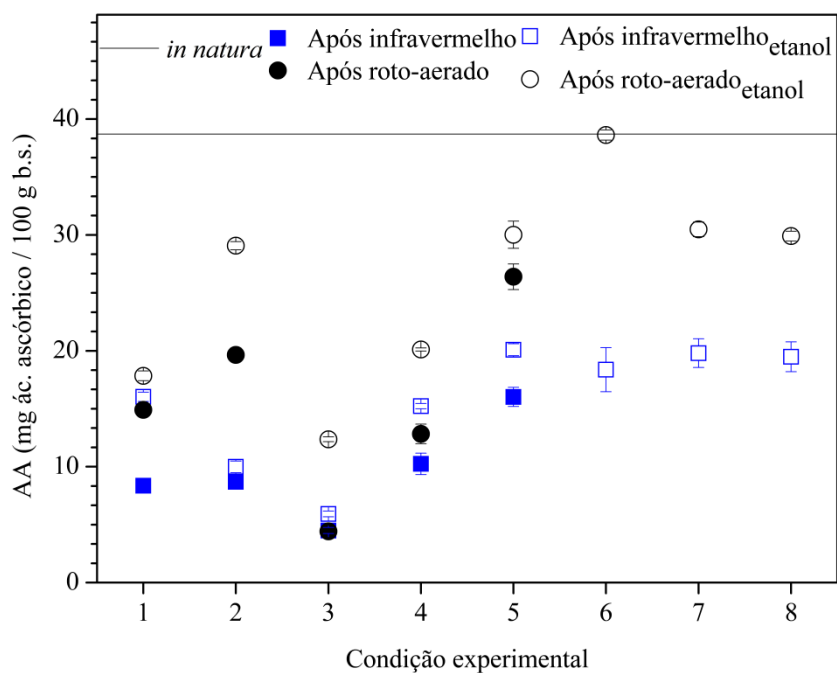


Figura 4.22: AA nas secagens com e sem pré-tratamento com etanol.

Os compostos fenólicos totais dos resíduos de acerola com e sem pré-tratamento, após as secagens, são apresentados na Figura 4.23. Observa-se que o pré-tratamento com

etanol promoveu diminuições nos teores destes compostos superiores às observadas nas condições sem pré-tratamento. Isso ocorre devido à maior perda dos compostos fenólicos da estrutura da semente quando as mesmas foram colocadas em contato com o etanol pulverizado. Isto porque, como relatado no trabalho de Spagolla et al. (2009), as soluções etanoicas são muito eficientes na extração de fenólicos. A exposição destes compostos a elevadas temperaturas implicam na sua degradação térmica.

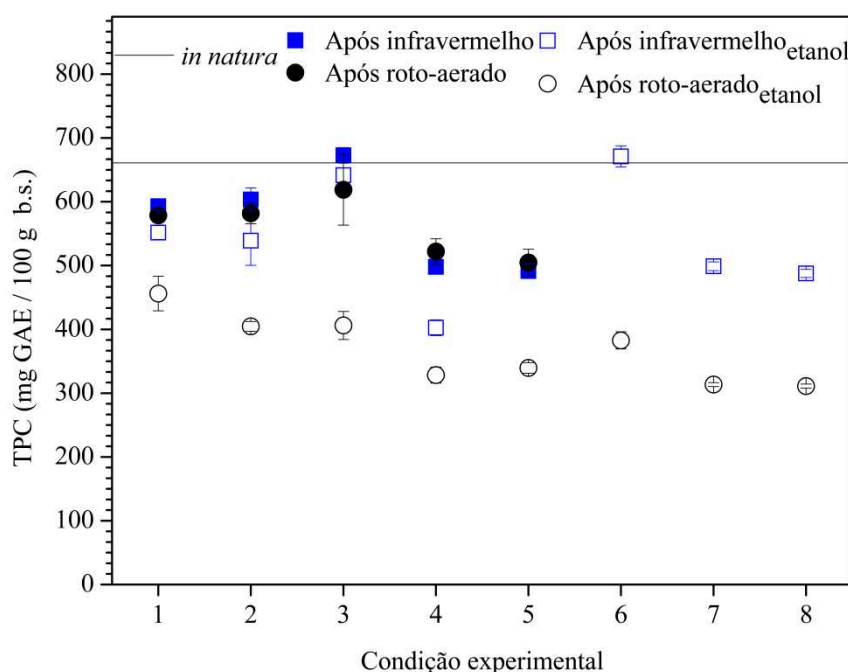


Figura 4.23: : TPC nas secagens com e sem pré-tratamento com etanol.

A Figura 4.24 apresenta os resultados para os teores de flavonoides totais, observa-se que houve a maior retenção de flavonoides na primeira etapa de secagem (com infravermelho) quando as amostras eram pré-tratadas com etanol, entretanto, devido à exposição à elevada temperatura a concentração reduziu após o roto-aerado. Vale salientar que os teores de flavonoides foram inferiores ao do resíduo *in natura* ($3,9 \pm 0,2$ mg /100 g b. s.).

A Figura 4.25 apresenta os resultados de IC_{50} para as secagens em secador roto-aerado precedido de infravermelho, com e sem pré-tratamento do material com etanol. Observa-se que os menores valores de IC_{50} foram nas condições após o roto-aerado com pré-tratamento do material com etanol. Ressalta-se que os valores foram inferiores a 50 μ g/mL, que os classificam como muito ativos de acordo com Garmus et al. (2015).

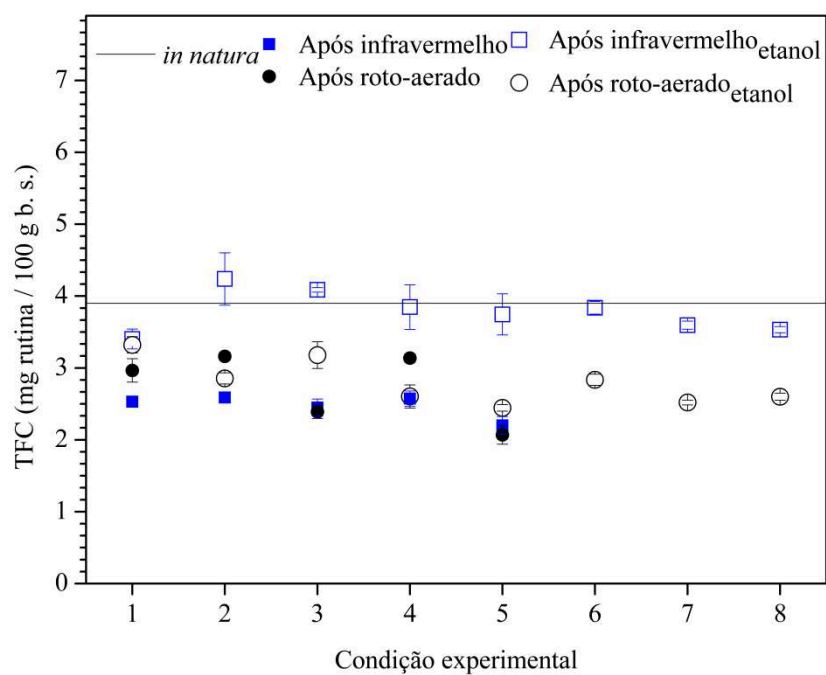


Figura 4.24: : TFC nas secagens com e sem pré-tratamento com etanol.

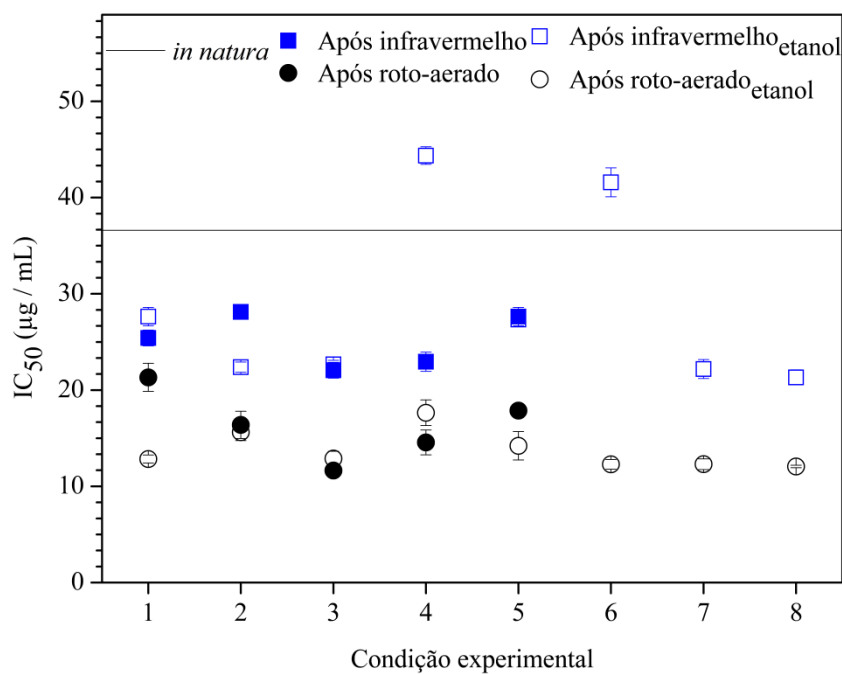


Figura 4.25: IC₅₀ nas secagens com e sem pré-tratamento com etanol.

Por fim, após a análise dos experimentos com o pré-tratamento pode-se dizer que os resultados mostraram o efeito benéfico do pré-tratamento com etanol nas secagens de resíduo de acerola, aumentando em até 72% a remoção da umidade. Foram encontradas condições que possibilitam o armazenamento do material inibindo a proliferação de microrganismos. A atividade antioxidante do material foi igual ou superior às condições sem pré-tratamento para a maioria dos experimentos avaliados.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

A caracterização do material mostrou a relevância do reaproveitamento do resíduo do processamento de acerola. As análises químicas nutricionais mostraram que o material possui quantidades consideráveis de proteínas, lipídios e fibras, macros nutrientes essenciais ao organismo, além do elevado teor de minerais, ácido ascórbico e compostos fenólicos. O alto potencial nutritivo associado ao baixo custo possibilita a utilização desse material na suplementação de populações carentes. Além do que o crescente interesse por alimentação saudável reforça o seu potencial de comercialização.

Os resultados do estudo de extração mostraram que as soluções hidroalcoólicas em ultrassom são uma boa alternativa para a extração de compostos fenólicos. As análises estatísticas sugeriram que a concentração de etanol, a relação líquido/sólido e a temperatura desempenham um papel importante na extração de antioxidantes. Os níveis ótimos previstos para a extração foram 67,5%, 13,6 min, 80,9°C e 59,8 mL/g de concentração de solvente, tempo, temperatura e razão líquido/sólido, respectivamente. Esta condição apresentou TPC máximo ($931,2 \pm 40,1$ mg GAE/100 g), TFC ($4,8 \pm 0,3$ mg de rutina/100 g) e IC₅₀ mínimo ($5,6 \pm 0,3$ µg/mL). A microscopia eletrônica de varredura mostrou a capacidade da sonicação de afetar significativamente a estrutura do material formando microporos. As análises de CLAE e FT-IR permitiram a identificação de compostos antioxidantes associados à prevenção de doenças. Portanto, a otimização de extração de compostos antioxidantes dos resíduos de acerola provou ser crucial para determinar uma condição com baixo tempo de operação e alta concentração de compostos bioativos. Este método tem potencial significativo para ser usado em aplicações nutracêuticas e farmacêuticas.

Em relação à extração utilizando micro-ondas, a análise estatística dos resultados mostrou que a concentração de etanol, o tempo de extração e a razão líquido/sólido foram significativos nas extrações por meio desta técnica. Foi possível reduzir o tempo de extração em 70,6% e 96,1% em relação às extrações em ultrassom e convencional (agitação com metanol), respectivamente. O teor de compostos fenólicos totais e flavonoides totais foram 186,9% e 75,6% superiores aos obtidos na extração convencional com metanol, e 65,9% e 17,1% maiores que os determinados na extração com ultrassom, respectivamente. O IC₅₀ apresentou reduções de 92,4% e 87,3% em relação às extrações convencionais com metanol e

com ultrassom, respectivamente. Portanto, a extração assistida por micro-ondas é uma excelente alternativa para a extração de bioativos do resíduo de acerola. Sendo capaz, em um reduzido tempo, de extrair elevada concentração de compostos antioxidantes.

O secador roto-aerado com pré-secagem com infravermelho mostrou-se uma excelente alternativa para a secagem do resíduo do processamento de acerola. O tempo total de secagem variou de 12,0 a 16,0 min. A redução da umidade na pré-secagem com infravermelho chegou até a 24,3% em 9 min de exposição e 1188,3 W, no roto-aerado a remoção de umidade foi de até 59,1 % em 7,0 min quando a temperatura do ar foi de 180°C. Sendo possível, portanto, reduzir a umidade do material de 78,7 para 24,9 g/100 g b.u. em apenas 16 min. O teor de compostos fenólicos totais apresentou redução de até 23,6%, entretanto, manteve níveis que são considerados satisfatórios pela literatura. A retenção do teor de flavonoides totais foi superior a 60% e o teor de acidez reduziu até 20% esta redução implica na diminuição do amargor do material. Os teores mais elevados de ácido ascórbico, após a secagem, foram obtidos nas condições de alta temperatura, velocidade intermediária do ar de secagem e elevada potência das lâmpadas de infravermelho. A atividade antioxidante, avaliada pelo método da redução do DPPH, foi maior nas condições em que ocorreram a maior desidratação do material. Em relação aos ácidos fenólicos detectou-se a presença de compostos que estão associados à prevenção de doenças e que possuem elevada capacidade antioxidante. Portanto, foi possível desidratar o resíduo de acerola em um tempo de secagem reduzido e preservar a sua qualidade.

A pulverização de etanol sobre o resíduo de acerola possibilitou o aumento da remoção de umidade em até 72% em relação ao material sem pré-tratamento. Foi possível encontrar condições operacionais que permitissem o armazenamento seguro dos resíduos de acerola seco. Devido à solubilidade dos compostos bioativos em etanol e à sensibilidade às elevadas temperaturas ocorreram degradações destes compostos após as secagens. Contudo, a atividade antioxidante foi maior nas condições nas quais o material foi pré-tratado com etanol. Portanto, o pré-tratamento com etanol é uma boa alternativa para possibilitar a secagem e posterior armazenamento do resíduo de acerola.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em face dos resultados supramencionados outros estudos podem ser realizados, como:

- Realizar secagens, no secador roto-aerado acoplado com infravermelho, de outros materiais como jambolão e soja;
- Realizar secagens, no secador roto-aerado acoplado com micro-ondas;
- Avaliar novos métodos de extração e encapsulamento dos antioxidantes;
- Avaliar o potencial *in vivo* deste material;
- Realizar o custo energético e comparar com outros secadores reportados na literatura;
- Modelagem de transferência de energia do secador e suas combinações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANJOS, O.; CAMPOS, M. G.; RUIZ, P. C.; ANTUNES, P. Application of ftir-atr spectroscopy to the quantification of sugar in honey. **Food Chemistry**, v.169, p.218–223, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.138>
- ANNEGOWDA, H.V., BHAT, R., YEONG, K.J., LIONG, M.T., KARIM, A.A., MANSOR, S.M. Influence of drying treatments on polyphenolic contents and antioxidant properties of raw and ripe papaya (*Carica papaya L.*). **International Journal of Food Properties**, v. 17, p. 283-292, 2014. <https://doi.org/10.1080/10942912.2011.631248>
- ANVISA – Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC_269_2005.pdf/2e95553c-a482-45c3-bdd1-f96162d607b3
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, Resolução - CNNPA nº 12, de 1978.
- ABUD, A. K. S.; NARAIN, N. Incorporação da farinha de resíduo do processamento de polpa de fruta em biscoitos: uma alternativa de combate ao desperdício. **Braz. J. Food Technol.**, v. 12, n. 4, p. 257-265, 2009. <https://doi.org/10.4260/BJFT20098009000020>
- ABUKHALIFEH, H.; DHIB, R.; FAYED, M. Model predictive control of an infrared-dryer. In: Physics and Control. Proceedings. **International Conference**. IEEE, p. 340-344, 2003. <https://doi.org/10.1109/PHYCON.2003.1236844>
- ADAK, N.; HEYBELI, N.; ERTEKIN, C. Infrared drying of strawberry. **Food chemistry**, v. 219, p. 109-116, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.103>
- AOAC. Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, MD, 1995.
- ARENAS, K. S. L.; VICTORIA, M. T. C. Y.; VIZCARRA, M. G.; VERA, C. M.; SOSA, I. A. Effect of agitated bed drying on the retention of phenolic compounds, anthocyanins and antioxidant activity of roselle (*Hibiscus sabdariffa L.*). **Int. J. Food Sci. Technol.**, v. 51, p. 1457-1464, 2016. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13118>
- ARRUDA, E. B.; FAÇANHA, J. M. F.; PIRES, L. N.; ASSIS, A. J.; BARROZO, M. A. S. Conventional and modified rotary dryer: Comparison of performance in fertilizer drying, **Chem. Eng. and Process**, v.48, p. 1414-1418, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2009.07.007>

- BARAN, J. E. Química Bioinorgânica. Madrid: McGraw-Hill Interamericana de Espanha, S. A., 1995.
- BARBOZA, S. B. S. C.; TAVARES, E. D.; MELO, M. B. Instruções para o cultivos da acerola. In: **Técnica circular nº 6**, Embrapa, 2006.
- BARBAGALLO, M.; BELVEDERE, M.; SPRINI, D.; DOMINGUEZ, L. J. Magnesium and Alzheimer's Disease: Implications for Diet and Nutrition. In: **Diet and Nutrition in Dementia and Cognitive Decline**, p. 585-592, 2015.
- BARCELOUX, D. G.; BARCELOUX, D. Molybdenum. Journal of Toxicology: Clinical Toxicology, v. 37, n. 2, p. 231-237, 1999. <https://doi.org/10.1081/CLT-100102422>
- BATAGLION, G. A.; SILVA, F. M. A.; EBERLIN, M. N.; KOOLEN, H. H. F. Determination of the phenolic composition from Brazilian tropical fruits by UHPLC–MS/MS. **Food Chemistry**, v.180, p.280-287, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.02.059>
- BEGIN-HEICK, N.; DALPE-SCOTT, M.; ROWE, J.; HEICK, H. M. Zinc supplementation attenuates insulin secretory activity in pancreatic islets of the ob/ob mouse. **Diabetes**, v. 34, n. 2, p. 179-184, 1985. <https://doi.org/10.2337/diab.34.2.179>
- BHUYAN, D. J.; VUONG, Q. V.; CHALMERS, A. C.; ALTENA, I. A.; BOWYER, M. C.; SCARLETT, C. J. Microwave-assisted extraction of *Eucalyptus robusta* leaf for the optimal yield of total phenolic compounds. **Industrial Crops and Products**, v. 69, p. 290-299, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.02.044>
- BORTOLOTTI, C. T. Estudo experimental da fluidodinâmica de uma mistura de resíduo de acerola e soja em leito de jorro. Dissertação de mestrado. UFU, Uberlândia, 2012.
- BOURAS, M.; CHADNI, M.; BARBA, F. J.; GRIMI, N.; BALS, O.; VOROBIEV, E. Optimization of microwave-assisted extraction of polyphenols from Quercus bark. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 590-601, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.018>
- BRAGA, A.M.P.; SILVA, M.A.; PEDROSO, M.P.; AUGUSTO, F.; BARATA, L.E.S. Volatile composition changes of pineapple during drying in modified and controlled atmosphere. **International Journal of Food Engineering**, v.6, p.1556-3758, 2010. <https://doi.org/10.2202/1556-3758.1835>
- BRAGA, A.C.D.; LIMA, M.S.; AZEVEDO, L.C.; RAMOS, E.C. Characterization and obtainment of the waste generated in the industrial process of clarification of acerola juice. **Semiarido Visu J.** 1,v. 2, p.126-133, 2011.
- BRADBURY, K. E.; APPLEBY, P. N.; KEY, T. J. Fruit, vegetable, and fiber intake in relation to cancer risk: findings from the European Prospective Investigation into Cancer and Nutrition

- (EPIC). **The American journal of clinical nutrition**, 100(Supplement 1), p. 394S-398S, 2014. <https://doi.org/10.3945/ajcn.113.071357>
- BRAND-WILIAMS, W., CUVELIER, M.E., BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Food Science and Technology**, v. 28, p.25-30, 1995. [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5)
- BRASIL, Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm. Acesso em: 21 de novembro de 2017.
- BRUIJN, J.; RIVAS, F.; RODRIGUEZ, Y.; LOYOLA, C.; FLORES, A.; MELIN, P.; BORQUEZ, R. Effect of vacuum microwave drying on the quality and storage stability of strawberries. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 40, n. 5, p. 1104-115, 2016. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12691>
- CALÍN-SÁNCHEZ, A.; FIGIEL, A.; WOJDYŁO, A.; SZARYCZ, M.; CARBONELL-BARRACHINA, A. A. Drying of garlic slices using convective pre-drying and vacuum-microwave finishing drying: kinetics, energy consumption, and quality studies. **Food Bioprocess Technology**, v. 7, p. 398-408, 2013. <https://doi.org/10.1007/s11947-013-1062-3>
- CASCANT, M. M.; SISOUANE, M.; TAHIRI, S.; KRATI, M. E. L.; CERVERA, M. L.; GARRIRES, S.; GUARDIA, M. Determination of total phenolic compounds in compost by infrared spectroscopy. **Talanta**, 153, 360–365, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.03.020>
- CHANG, C. H.; LIN, H. Y.; CHANG, C. Y.; LIU, Y. C. Comparisons on the antioxidant properties of fresh, freeze-dried and hot- air- dried tomatoes. **Journal of Food Engineering**, v. 77, p. 478-485, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.06.061>
- CHISM, G.W.; HAARD, N.F. Characteristics of edible plant tissues. **In: Food Chemistry** (edited by O.R. Fennema), p. 943– 1011. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996.
- CHEN, C.; ZHANG, Y.; GAO, Y.; XU, Q.; JU, X.; WANG, L. Identification and anti-tumour activities of phenolic compounds isolated from defatted adlay (*Coix lachryma-jobi* L. var. *ma-yuen Stapf*) seed meal. **Journal of Functional Foods**, v. 26, p. 394-405, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2016.08.016>
- CHERNY, R. A.; ATWOOD, C. S.; XILINAS, M. E.; GRAY, D. N.; JONES, W. D.; MCLEAN, C. A.; BARNHARN, K. J.; VOLITAKIS, I.; FRASER, F. W.; KIM, Y. S.; HUANG, X.; GOLDSTEIN, L. E.; MOIR, R. D.; LIM, J. T.; BEYREUTHER, K.; ZHENG, H.; TANZI, R. E.; MASTERS, C. L.; BUSH, A. I. Treatment with a copper-zinc chelator markedly and

- rapidly inhibits β -amyloid accumulation in Alzheimer's disease transgenic mice. **Neuron**, v. 30(3), p. 665-676, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0896-6273\(01\)00317-8](https://doi.org/10.1016/S0896-6273(01)00317-8)
- CIOLA, R. Fundamentos da Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho. 1ªed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, p.179, 2000.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Fundamentos de Cromatografia. Campinas: Editora Unicamp. p.453, 2006.
- CORBIN, C.; FIDEL, T.; LECLERC, E. A.; BARAKZOY.E.; SAGOT, N.; FALGUIÉRES, A.; RENOUEAU, S.; BLONDEAU, J.; FERROUD, C.; DOUSSOT, J.; LAINÉ, E.; HANO, C. Development and validation of an efficient ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from flax (*Linum usitatissimum* L.) seeds. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.26, p.176-185, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.02.008>
- COSTA, D. M. Estudo da secagem infravermelho de sementes de girassol. Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, 2010.
- CUNHA, R. N. D. Desidratação de resíduo de acerola em leite de jorro: efeitos de pré-tratamentos e fluidodinâmica. PPGEQ/UFU, Uberlândia-MG, 205 p. (Tese de doutorado), 2015.
- DEĞİRMENCIOĞLU, Nurcan et al. The impact of drying techniques on phenolic compound, total phenolic content and antioxidant capacity of oat flour tarhana. **Food chemistry**, v. 194, p. 587-594, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.08.065>
- DEMAN, J. M. Color. Principles of Food Chemistry, p. 229-262, 1999.
- DORTA, E.; LOBO, M.G.; GONZALEZ, M. Using drying treatments to stabilise mango peel and seed: effect on antioxidant activity. **LWT- Food Science and Technology**, v. 45, p. 261–268, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.08.016>
- CHO, S. S. (Ed.). Handbook of dietary fiber (Vol. 113). CRC Press, 2001. <https://doi.org/10.1201/9780203904220>
- DUZZIONI, A. G.; LENTON, V. M.; SILVA, D. I. S.; BARROZO, M. A. S. Effect of drying kinetics on mais bioactive compounds and antioxidant activity of acerola (*Malpighia emarginata* D. C.) residue. **International Journal of Food Science & Technology**, v.48, p. 1041-1047, 2013. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12060>
- ELIN, R. J. Magnesium metabolism in health and disease. **Disease a month**, v. 34, n. 4, p. 166-218, 1988. [https://doi.org/10.1016/0011-5029\(88\)90013-2](https://doi.org/10.1016/0011-5029(88)90013-2)
- FANG, L.; CHEN, M.; LIU, Z.; FANG, X.; GOU, S.; CHEN, L. Ferulic acid–carbazole hybrid compounds: Combination of cholinesterase inhibition, antioxidant and neuroprotection as

- multifunctional anti-Alzheimer agents. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 24(4), p. 886-893, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2016.01.010>
- FASINA, O. O.; TYLER, B.; PICKARD, M. Infrared heating of legume seeds effect on physical and mechanical properties. **ASAE Paper N°: 976013**, 1997.
- FERNANDES, N. J. Estudo da fluidodinâmica e da secagem de um secador rotatório da indústria de fertilizantes. Dissertação de mestrado. UFU, Uberlândia, 2008.
- FIORINI, L. S. Dossiê: Os minerais na alimentação. **Food Ingredients Brasil**, v. 4, p. 48-58, 2008.
- GAO, Q. H.; WU, C. S.; WANG, M.; XU, B. N.; DU, L. J. Effect of drying of jujubes (*Ziziphus jujuba* Mill.) on the contents of sugars, organic acids, α -tocopherol, β - carotene, and phenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60(38), p. 9642-9648, 2012. <https://doi.org/10.1021/jf3026524>
- GARCÍA-VILLALÓN, A. L.; AMOR, S.; MONGE, L.; FERNÁNDEZ, N.; PRODANOV, M.; MUÑOZ, M.; INAREJOS-GARCÍA, A. M.; GRANADO, M. In vitro studies of an aged black garlic extract enriched in S-allylcysteine and polyphenols with cardioprotective effects. **Journal of Functional Foods**, v. 27, p.189-200, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2016.08.062>
- GARMUS, T. T.; PAVIANI, L. C.; QUEIROGA, C. L.; CABRAL, F. A. Extraction of phenolic compounds from pepper-rosmarin (*Lippia sidoides Cham.*) leaves by sequential extraction in fixed bed extractor using supercritical CO₂, ethanol and water as solvents. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 99, p. 68-75, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.01.016>
- GATTINENI, J. Inherited disorders of calcium and phosphate metabolism. **Current Opinion in Pediatrics**, v. 26(2), p. 215–222, 2014. <https://doi.org/10.1097/MOP.0000000000000064>
- GHIMIRE, B. K.; SEONG, E. S.; YU, C. Y.; KIM, S. H.; CHUANG, I. M. Evaluation of phenolic compounds and antimicrobial activities in transgenic *Codonopsis lanceolata* plants via overexpression of the γ -tocopherol methyltransferase (γ -tmt) gene. **South African Journal of Botany**, v. 109, p. 25-33, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2016.12.022>
- GOLI, A. H.; BARZEGAR, M.; SAHARI, M.A. Antioxidant activity and total phenolic compounds of pistachio (*Pistachiavera*) hull extracts. **Food Chemistry**, v. 92, p. 521-525, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.08.020>
- GOULA, A. M.; THYMIATIS, K.; KADERIDES, K. Valorization of grape pomace: Drying behavior and ultrasound extraction of phenolics. **Food and Bioproducts Processing**, v. 100, p. 132-144, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.06.016>
- GREEN, D. W.; PERRY, R. H. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 1999.

- GUILLAND, J. C.; LEQUEU, B. As vitaminas do nutriente ao medicamento. São Paulo: Santos, 1995.
- GULLÓN, B.; LÚ-CHAU, T. A.; MOREIRA, M. T.; LEMA, J. M.; EIBES, G. Rutin: A review on extraction, identification and purification methods, biological activities and approaches to enhance its bioavailability. **Trends in Food Science & Technology**, v.67, p.220-235, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.07.008>
- GUMUSAY, O.A.; BORAZAN, A.A.; ERCAL, N.; DEMIRKOL, O. Drying effects on the antioxidant properties of tomatoes and ginger. **Food Chemistry**, v. 173, p.156-162, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.162>
- HAMINIUK, C. W. I.; PLATA-OVIEDO, M. S. V.; MATTOS, G.; CARPES, S. T.; BRANCO, I. G. Extraction and quantification of phenolic acids and flavonols from *Eugenia pyriformis* using different solvents. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51:10, p. 2862-2866, 2012. <https://doi.org/10.1007/s13197-012-0759-z>
- HAYES, A. W.; KRUGER, C. L. (Ed.). Hayes' principles and methods of toxicology. **Crc Press**, 2014. <https://doi.org/10.1201/b17359>
- HEBBAR, H. U.; VISHWANATHAN, K. H.; RAMESH, M. N. Development of combined infrared and hot air dryer for vegetables. **Journal of Food Engineering**, v. 65, p. 557-563, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.02.020>
- HE, K.; TSINOVOI, C. L. Magnesium Intake and Chronic Disease in Humans. **In: Molecular, Genetic, and Nutritional Aspects of Major and Trace Minerals**, p. 333-342, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802168-2.00027-0>
- HEMALATHA, P.; BOMZAN, D. P.; RAO, B. S.; SREERAMA, Y. N. Distribution of phenolic antioxidants in whole and milled fractions of quinoa and their inhibitory effects on α -amylase and α -glucosidase activities. **Food chemistry**, v. 199, p. 330-338, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.12.025>
- HU, Y.; PAN, Z. J.; LIAO, W.; LI, J.; GRUGET, P.; KITTS, D. D.; LU, X. Determination of antioxidant capacity and phenolic content of chocolate by attenuated total reflectance-Fourier transformed-infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, 202, 254-261, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.130>
- HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R. L. The chemistry behind capacity assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 1841-1856, 2005. <https://doi.org/10.1021/jf030723c>
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, v.1, 533p, 3 ed, São Paulo, 1985.

- JESUS, M. F.; SCARANTO, V. L.; JALALI, V. R. R.; SILVA, G. F. Produção de passas de acerola em secador de bandeja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 5, n.1, p. 81-87, 2003. <https://doi.org/10.15871/1517-8595/rbpa.v5n1p81-87>
- JIN, G. P.; CHEN, Q.Z.; DING, Y. F.; HE., J. B. Electrochemistry behavior of adrenalin, serotonin and ascorbic acid at novel poly rutin modified paraffin-impregnated graphite electrode. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 2535-2541, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.08.068>
- HE, F. J.; MACGREGOR, G. A. Beneficial effects of potassium on human health. **Physiologia Plantarum**, v. 133, n. 4, p. 725-735, 2008. <https://doi.org/10.1111/j.1399-3054.2007.01033.x>
- HUANG, J.; ZHANG, M.; ADHIKARI, B.; YANG, Z. Effect of microwave air spouted drying arranged in two and three-stages on the drying uniformity and quality of dehydrated carrot cubes. **Journal of Food Engineering**, 177, 80-89, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.12.023>
- JOSHI, A.P.K.; RUPASINGHE, H.P.V.; KHANIZADEH, S. Impact of drying processes on bioactive phenolics, vitamin C and antioxidant capacity of red-fleshed apple slices. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.35, p. 453-457, 2011. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2010.00487.x>
- KHIR, R.; PAN, Z.; SALIM, A.; HARTSOUGH, B. R.; MOHAMED, S. Moisture diffusivity of rough rice under infrared radiation drying. **LWT – Food Science and Technology**, v. 44, p. 1126-1132, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.10.003>
- KRIS-ETHERTON, P. M.; HECKER, K. D.; BONANOME, A.; COVAL, S. M.; BINKOSKI, A. E.; HILPERT, K. F.; GRIEL, A. E.; ETHERTON, T. D. Bioactive compounds in foods: their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer. **The American Journal of Medicine**, v. 113, p.71-88, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0002-9343\(01\)00995-0](https://doi.org/10.1016/S0002-9343(01)00995-0)
- ŁECHTAŃSKA, J. M.; SZADZIŃSKA, J.; KOWALSKI, S. J. Microwave-and infrared-assisted convective drying of green pepper: Quality and energy considerations. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 98, p. 155-164, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.10.001>
- LIAO, N.; ZHONG, J.; YE, X.; LU, S.; WANG, W.; ZHANG, R.; XU, J.; CHEN, S.; LIU, D. Ultrasonic-assisted enzymatic extraction of polysaccharide from *Corbicula fluminea*: Characterization and antioxidant activity. **LWT- Food Science and Technology**, v. 60, p. 1113-1121, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.10.009>

- LIMA, A. Caracterização química, avaliação da atividade antioxidante in vitro e in vivo, e identificação dos compostos fenólicos presentes no pequi (*Caryocar brasiliense*, camb.), (Tese de Doutorado). Universidade de São Paulo, 2008. <https://doi.org/10.11606/T.9.2008.tde-30042008-090010>
- LIEU, P. T.; HEISKALA, M.; PETERSON, P. A.; YANG, Y. The roles of iron in health and disease. **Molecular Aspects of Medicine**, v. 22(1), p. 1-87, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0098-2997\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0098-2997(00)00006-6)
- LIU, S.; XU, Q.; LI, X.; WANG, Y.; ZHU, J.; NING, C.; CHANG, X.; MENG, X. Effects of high hydrostatic pressure on physicochemical properties, enzymes activity, and antioxidant capacities of anthocyanins extracts of wild *Lonicera caerulea* berry. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 36, p. 48-58, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.06.001>
- LOU, Z.; WANG, H.; ZHANG, M.; WANG, Z. Improved extraction of oil from chickpea under ultrasound in a dynamic system. **Journal of Food Engineering**, v. 98, p. 13-18, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.11.015>
- MADRAU, M. A.; PISCOPO, A.; SANGUINETTI, A. M.; DEL CARO, A.; POIANA, M.; ROMEO, F. V.; PIGA, A. Effect of drying temperature on polyphenolic content and antioxidant activity of apricots. **European Food Research and Technology**, v. 228(3), p. 441, 2009. <https://doi.org/10.1007/s00217-008-0951-6>
- MAILLARD, M. N.; BERSET, C. Evolution of antioxidant activity during kilning: Role of insoluble bound phenolic acids of barley and malt. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Vol. 43, n. 7, p. 1789-1793, 1995. <https://doi.org/10.1021/jf00055a008>
- MARCO, G. J. A rapid method for evaluation of antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 45, p.594-598, 1968. <https://doi.org/10.1007/BF02668958>
- MARTÍNEZ, R.; TORRES, P.; MENESES, M.; FIGUEROA, J.; PÉREZ-ÁLVAREZ, J.; VIUDA-MARTOS, M. Chemical, technological and in vitro antioxidant properties of cocoa (*Theobroma cacao* L.) co-products. **Food Research International**, v. 49(1), p. 39-45, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.08.005>
- MARTINS, C.R.; FARIAS, R.M. Produção de alimentos x desperdício: tipos, causas e como reduzir perdas na produção agrícola. **Revista da Faculdade de Zootecnia, Veterinária e Agronomia**, v.9, n.1, p.83-93, 2002.
- MARQUES, T. R.; CAETANO, A. A.; SIMÃO, A. A.; CASTRO, F. C. O.; RAMOS, V. O.; CORRÊA, A. D. Metanolic extract of *Malpighia emarginata* bagasse: phenolic compounds

- and inhibitory potential on digestive enzymes. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 26, p. 191-196, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.bjp.2015.08.015>
- MATCHETT, A. J.; BAKER, C. G. J. Particle residence times in cascading rotary dryers. Part 1: derivation of the two stream model. **Journal of Separation Process Technology**, v. 8, p. 11-17, 1987.
- MATSUURA, F. C. A. U.; CARDOSO, R. L.; FOLEGATTI, M. D. S.; OLIVEIRA, J. R. P.; OLIVEIRA, J. D.; SANTOS, D. D. Avaliações físico-químicas em frutos de diferentes genótipos de acerola (*Malpighia puniceifolia* L.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 23, n. 3, p. 602-606, 2001. <https://doi.org/10.1590/S0100-29452001000300032>
- MEDEIROS, M. D. F.; DE ALSINA, O. L.; ROCHA, S. C.; JERÔNIMO, C. E. D. M.; DA MATA, A. L. D. M.; DE MEDEIROS, U. K.; FURTUNATO, A. A. Escoabilidade de leitos de partículas inertes com polpa de frutas tropicais; efeitos na secagem em leito de jorro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi**, v. 5(3), p. 475-480, 2001. <https://doi.org/10.1590/S1415-43662001000300018>
- MEGDICHE-KSOURI, W.; TRABELSI, N.; MKADMINI, K.; BOURGOU, S.; NOUMI, A.; SNOUSSI, M.; BARBRIA, R.; TEBOURBI, O.; KSOURI, R. *Artemisia campestris* phenolic compounds have antioxidant and antimicrobial activity. **Industrial Crops and Products**, v. 63, p.104-113, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.10.029>
- MEI, C.; YONG-ZHOU, W.; GUANG, L.; XIAO-PING, W. Effects of different drying methods on the microstructure and thermal oxidative aging resistance of natural rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126(6), p. 1808-1813, 2012. <https://doi.org/10.1002/app.34300>
- MEZADRI, T.; VILLANO, D.; FERNÁNDEZ-PACHÓN, M. S.; GARCÍA-PARRILA, M. C.; TRONCOSO, A. M. Antioxidant compounds and antioxidant activity in acerola (*Malpighia emarginata* DC.) fruits and derivatives. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, p. 282-290, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2008.02.002>
- MÉLO, B. C. A. D. Produção de celulases por fermentação em estado sólido em resíduo de acerola (*Malpighia* sp.) utilizando *Trichoderma reesei*. PPGEA/UFSC, Florianópolis-SC, 116 p. (Tese de doutorado), 2016.
- MILLER, G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 426-428, 1959. <https://doi.org/10.1021/ac60147a030>
- MOVASAGHI, Z.; REHMAN, S.; REHMAN, I. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43:2, p.134-179, 2008. <https://doi.org/10.1080/05704920701829043>

- MUJUMDAR A.S.; KROKIDA M.; MARINOS-KOURIS D. Rotary Drying. In: ___. **Handbook of Industrial Drying**, 3 ed., p 151-172, 2007.
- MUSSO, C. G. Magnesium metabolism in health and disease. **International urology and nephrology**, v. 41, n. 2, p. 357-362, 2009. <https://doi.org/10.1007/s11255-009-9548-7>
- NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolic in food. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, n. 1, p. 95-111, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(04\)01409-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(04)01409-8)
- NASCIMENTO, V. R. G. Secagem convectiva e com radiação infravermelha de grãos de Moringa *Oleifera Lam.* Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2014.
- NATHAKARANAKULE, A.; JAIBOON, P.; SOPONRONNARIT, S. Far-infrared radiation assisted drying of longan fruit. **Journal of Food Engineering**, v. 100, p. 662-668, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.05.016>
- NGUYEN, Van Tang et al. Effects of different drying methods on bioactive compound yield and antioxidant capacity of *Phyllanthus amarus*. **Drying Technology**, v. 33, n. 8, p. 1006-1017, 2015. <https://doi.org/10.1080/07373937.2015.1013197>
- NÓBREGA, E. M. M. A. Secagem do resíduo de acerola (*Malpighia emarginata* DC.): Estudo do processo e avaliação do impacto sobre o produto final. Dissertação de mestrado. UFRN. Natal, RN, 2012.
- NOGUEIRA, G. D. R. Estudo de técnicas híbridas de desidratação de resíduos de acerola. PPGEQ/UFU, Uberlândia-MG, 106 p. (Dissertação de Mestrado), 2016.
- NOTERMANS, S.; HEUVELMAN, C. J. Combined effect of water activity, ph and sub-optimal temperature on growth and enterotoxin production of *Staphylococcus aureus*. **Journal of Food Science**, v. 48, n. 6, p. 1832-1835, 1983. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1983.tb05096.x>
- NUNES, J. C.; LAGO, M. G.; CASTELO-BRANCO, V. N.; OLIVEIRA, F. R.; TORRES, A. G.; PERRONE, D.; MONTEIRO, M. Effect of drying method on volatile compounds, phenolic profile and antioxidant capacity of guava powders. **Food Chemistry**, v. 197, p.881-890, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.11.050>
- OBOH, G.; ADEMOSUN, A. O.; AKINLEYE, M.; OMOJOKUN, O. S.; BOLIGON, A. A.; ATHAYDE, M. L. Starch composition, glycemic indices, phenolic constituents, and antioxidative and antidiabetic properties of some common tropical fruits. **Journal of Ethnic Foods**, v. 2(2), p. 64-73, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jef.2015.05.003>

- ONISZCZUK, A.; OLECH, M. Optimization of ultrasound-assisted extraction and LC-ESI-MS/MS analysis of phenolic acids from *Brassica oleracea* L. var. *sabellica*. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 359-363, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.01.015>
- PEREIRA, V. R. Ácido ascórbico – características, mecanismos de atuação e aplicações na indústria de alimentos. Trabalho acadêmico apresentado ao curso de Bacharelado em Química de Alimentos. UFPel. Pelotas, 2008.
- PEREIRA, G. A.; GENARO, P. S.; PINHEIRO, M. M.; SZEJNFELD, V. L.; MARTINI, L. A. Cálcio dietético: estratégias para otimizar o consumo. **Revista Brasileira de Reumatologia**, v. 49(2), p. 164-171, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0482-50042009000200008>
- PODSEDEK, A. Natural antioxidants and antioxidant capacity of brassica vegetables: A review. **LWT: Journal of Food Composition and Analysis**, v. 40, p.1-11, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2005.07.023>
- PRAJAPATI, V.K.; NEMA, P.K.; RATHORE, S.S. Effect of pretreatment and drying methods on quality of value-added dried aonla (*Emblica officinalis Gaertn*) shreds. **Journal of Food Science and Technology**, v. 48, p.45–52, 2011. <https://doi.org/10.1007/s13197-010-0124-z>
- PRASAD, Ananda S. Zinc in human health: effect of zinc on immune cells. **Molecular Medicine**, v. 14, n. 5-6, p. 353, 2008.
- RAMIREZ-TORTOSA, C.; ANDERSEN, Ø. M.; GARDNER, P. T.; MORRICE, P. C.; WOOD, S. G.; DUTHIE, S. J.; COLLINS, A. R.; DUTHIE, G. G. Anthocyanin-rich extract decreases indices of lipid peroxidation and DNA damage in vitamin E-depleted rats. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 31(9), p. 1033-1037, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(01\)00618-9](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(01)00618-9)
- RAMADAN, L. Estudo da secagem de resíduos de acerola em tambor rotativo acoplado a micro-ondas, PPGEQ/UFU, Uberlândia-MG, 88 p. (Dissertação de mestrado), 2017
- REIS, D. S.; FIGUEIREDO NETO, A.; FERRAZ, A. D. V.; DE FREITAS, S. T. Production and storage stability of acerola flour dehydrated at different temperatures. **Braz. J. Food Technol.**, v. 20, 2017.
- RIBEIRO, L. F.; RIBANI, R. H.; FRANCISCO, T. M. G.; SOARES, A. A.; PONTAROLO, R., HAMINIUK, C. W. I. Profile of bioactive compounds from grape pomace (*Vitis vinifera* and *Vitis labrusca*) by spectrophotometric, chromatographic and spectral analyses. **Journal of Chromatography B**, v. 1007, p. 72-80, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2015.11.005>
- RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. Química de alimentos. 2ed. São Paulo: Edgar Blucher, p. 183, 2007.

- RODRÍGUEZ, K.; AH-HEN, K. S.; VEJA-GÁLVEZ, A.; VÁSQUEZ, V.; QUISPE-FUENTES, I.; ROJAS, P.; LEMUS-MONDOCA, R. Changes in bioactive components and antioxidant capacity of maqui, *Aristotelia chilensis* [Mol] Stuntz, berries during drying. **LWT- Food Science and Technology**, v. 65, p. 537-542, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.08.050>
- ROUSSEL, A. M.; KERKENI, A.; ZOUARI, N.; MAHJOUB, S.; MATHEAU, J. M.; ANDERSON, R. A. Antioxidant effects of zinc supplementation in Tunisians with type 2 diabetes mellitus. **Journal of the American College of Nutrition**, v. 22(4), p. 316-321, 2003. <https://doi.org/10.1080/07315724.2003.10719310>
- SAAVEDRA, J.; CÓRDOVA, A.; NAVARRO, R.; DÍAZ-CALDERÓN, P.; FUENTEALBA, C.; ASTUDILLO-CASTRO, C.; TOLEDO, L.; ENRIONE, J.; GALVEZ, L. Industrial avocado waste: Functional compounds preservation by convective drying process. **Journal of Food Engineering**, v. 198, p. 81-90, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.11.018>
- SANCHO, S. D. O.; DA SILVA, A. R. A.; DANTAS, A. N. D. S.; MAGALHÃES, T. A.; LOPES, G. S.; RODRIGUES, S.; COSTA, J. M. C.; FERNANDES, F. A. N.; SILVA, M. G. D. V. Characterization of the industrial residues of seven fruits and prospection of their potential application as food supplements. **Journal of Chemistry**, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/264284>
- SANTOS, K. O.; NETO, B. A. M.; OLIVEIRA, S.; RAMOS, M. E. C.; AZEVEDO, L. C. Obtenção de farinha com o resíduo de acerola (*Malpighia glabra* L.). In: **Congresso de pesquisa e Inovação da rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica**, 2010.
- SANTOS, L. D. M. Aplicação de um secador de leito fluidizado assistido por infravermelho para o beneficiamento de polén apícola. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, SE, 140 p., 2014.
- SANTOS-BUELGA, C.; GONZALEZ-MANZANO, S.; DUEÑAS, M.; GONZALEZPARAMAS, A. M. Extraction and isolation of phenolic compounds. **Methods in Molecular Biology**, v. 864, p. 427-464, 2012. https://doi.org/10.1007/978-1-61779-624-1_17
- SANTOS-SANCHÉZ, N.F.; VALADEZ-BLANCO, R.; GÓMEZ-GÓMEZ, M.S.; PÉREZ-HERRERA, A.; SALAS-CORONADO, R. Effect of rotating tray drying on antioxidant components, color and rehydration ratio of tomato saladette slices. **LWT – Food Science and Technology**, v. 46 (1), p.298–304, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.09.015>
- SHAN, B.; CAI, Y.; BROOKS, J. D.; CORKE, H. The in vitro antibacterial activity of dietary spice and medicinal herb extracts. **International Journal of Food Microbiology**, v. 117, p. 112-119, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2007.03.003>

- SHARMILA, G.; NIKITHA, V. S.; ILAIYARASI, S.; DHIVYA, K.; RAHASEKAR, V.; KUMAR, N. M.; MUTHUKUMARAN, K.; MUTHUKUMARAN, C. Ultrasound assisted extraction of total phenolics from *Cassia auriculata* leaves and evaluation of its antioxidant activities. **Industrial Crops and Products**, v. 84, p. 13-21, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.01.010>
- SHILS, M. E.; OLSON, J. A.; SHIKE, M.; ROSS, C. Modern nutrition in health and disease, 1994.
- SILVA, I. F. B.; SOUSA, B. A. A.; BESERRA, A.; SILVA, W. A.; MEDEIROS, G. C. A. Elaboração de biscoitos tipo cookies com farinha de resíduos do processamento de polpa de acerola. Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia. UEPB, 2012. (a)
- SILVA, D. O. Otimização da separação sólido-líquido em hidrociclones mediante modificações geométricas, PPGEQ/UFU, Uberlândia-MG, 189 p. (Tese de doutorado). (b)
- SILVA, P. B., 2014. Secagem de resíduos de frutas em secador roto-aerado, PPGEQ/UFU, Uberlândia-MG, 93 p. (Tese de doutorado).
- SILVA, D. I. S., 2015. Estudo da transferência de calor e massa na secagem em leito fixo visando o aproveitamento de resíduos de acerola (*Malpighia emarginata* DC), PPGEQ/UFU, Uberlândia-MG, 252 p. (Tese de doutorado).
- SILVA, P. B.; DUARTE, C. R.; BARROZO, M. A. S. Dehydration of acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) residue in a new designed rotary dryer: Effect of process variables on main bioactive compounds. **Food and Bioproducts Processing**, v.98, p. 62-70, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2015.12.008>
- SILVERIO, B.C.; ARRUDA, E.B.; DUARTE, C.R.; BARROZO, M.A.S. A novel rotary dryer for drying fertilizer: Comparison of performance with conventional configurations. **Powder Technol.**, v. 270, p.135-140, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.10.030>
- SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolibdic phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, p.144-158, 1965.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental. LCE-108 – Química Inorgânica e Analítica, 2002.
- SLAVIN, J. Fiber and prebiotics: mechanisms and health benefits. **Nutrients**, v. 5, n. 4, p. 1417-1435, 2013. <https://doi.org/10.3390/nu5041417>
- SOBRINHO, I. S. B. Propriedades nutricionais e funcionais de resíduos de abacaxi, acerola e cajá oriundos da indústria produtora de polpas. Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia–UESB. 166f, Itapetinga–BA, 2014.

- SPAGOLLA, L. C.; SANTOS, M. M.; PASSOS, L. M. L.; AGUIAR, C. L. Alcoholic extraction of phenolic and total flavonoid of blueberry "*Rabbiteye*" (*Vacciniumashei*) and its antioxidant activity. **J. Basic Ap.Pharmac.Sci.**, v. 30, p. 187-191, 2009.
- SPIGNO, G.; TRAMELLI, L.; DE FAVERI, D. M. Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolic. **Journal of Food Engineering**, v. 81, n. 1, p. 200-208, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.10.021>
- STEWART, A.J.; BOZONNET, S.; MULLEN, W.; JENKINS, G.I.; MICHAEL, E.J.; CROZIER, A. Occurrence of flavonols in tomatoes and tomato-based products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 48, 2663–2669, 2000. <https://doi.org/10.1021/jf000070p>
- TAOUKIS, P. S.; LABUZA, T. P.; SAGUY, I. S. Kinetics of Food Deterioration and Shelf-Life Prediction. **The Editors**, p. 30, 1997.
- UDDIN, M. J.; ALAM, M. N.; BISWAS, K.; RAHMAN, M. A. In vitro antioxidative and cholinesterase inhibitory properties of *Thunbergia grandiflora* leaf extract. **Cogent Food and Agriculture**, v. 2, p. 1-11, 2016. <https://doi.org/10.1080/23311932.2016.1256929>
- TOMAINO, A.; CIMINO, F.; ZIMBALATTI, V.; VENUTI, V.; SULFARO, V.; DE PASQUALE, A.; SAIJA, A. Influence of heating on antioxidant activity and the chemical composition of some spice essential oils. **Food Chemistry**, v. 89, p. 549–554, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.03.011>
- VALADEZ-CARMONA, L.; PLAZOLA-JACINTO, C. P.; HERNÁNDEZ-ORTEGA, M.; HERNÁNDEZ-NAVARRO, M. D.; VILLARREAL, F.; NACOECHA-MONDRAGÓN, H.; ORTIZ-MORENO, A.; CEBALLOS-REYES, G. Effects of microwaves, hot air and freeze-drying on the phenolic compounds, antioxidant capacity, enzyme activity and microstructure of cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.). **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 41, p. 378-386, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.04.012>
- VASCO, C.; RUALES, J.; KAMAL-ELDIN, A. Total phenolic compounds and antioxidant capacities of major fruits from Ecuador. **Food Chemistry**, v. 111, n. 4, p. 816-823, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.04.054>
- VENDRAMINI, A. L.; TRUGO, L. C. Chemical composition of acerola fruit (*Malpighia punicifolia* L.) at three stages of maturity. **Food Chemistry**, v. 71, p.195 – 198, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00152-7](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00152-7)
- VENDRAMINI, A. L. A.; TRUGO, L. C. Phenolic compounds in acerola fruit (*Malpighia punicifolia*, L.). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 5, p. 664-668, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532004000500009>

- VIEIRA, V.; PRIETO, M. A.; BARROS, L.; COUTINHO, J. A. P.; FERREIRA, O.; FERREIRA, I. C. F. R. Optimization and comparison of maceration and microwave extraction systems for the production of phenolic compounds from *Juglans regia* L. for the valorization of walnut leaves. **Industrial Crops and Products**, v. 107, p. 341-352, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.06.012>
- VOGEL, A. (1981). Análise Química Quantitativa. 5ª ed. São Paulo: Mestre Jou, p.462.
- VUONG, Q. V.; HIRUN, S.; ROACH, P. D.; BOWYER, M. C.; PHILLIPS, P. A.; SCARLETT, C. J. Effect of extraction conditions on total phenolic compounds and antioxidant activities of *Carica papaya* leaf aqueous extracts. **Journal of Herbal Medicine**, v. 3, n. 3, p. 104-111, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.hermed.2013.04.004>
- WEI, M.; YANG, Y.; CHIU, H.; HONG, S. Development of a hyphenated procedure of heat-reflux and ultrasound-assisted extraction followed by RP-HPLC separation for the determination of three flavonoids content in *Scutellaria barbata* D. Don. **Journal of Chromatography B**, v.940, p. 126-134, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2013.09.015>
- WOJDYŁO, A.; FIGIEL, A.; OSZMIA SKI, J. Effect of drying methods with the application of vacuum microwaves on the bioactive compounds, color, and antioxidant activity of strawberry fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 1337-1343, 2009. <https://doi.org/10.1021/jf802507j>
- ZHAO, G.; ZHANG, R.; LIU, L.; DENG, Y.; WEI, Z.; ZHANG, Y.; ZHANG, M. Different thermal drying methods affect the phenolic profiles, their bioaccessibility and antioxidant activity in *Rhodomyrtus tomentosa* (Ait.) Hassk berries. **LWT-Food Science and Technology**, v. 79, p. 260-266, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.01.039>
- ZHANG, H. F.; YANG, X. H.; WANG, Y. Microwave assisted extraction of secondary metabolites from plants: current status and future directions. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, n. 12, p. 672-688, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2011.07.003>
- ZHISHEN, J.; MENGCHENG, T.; JIANMING, W. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. **Food Chemistry**, v.64, p.555-559, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00102-2](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00102-2)
- ZHU, Z.; GUAN, Q.; KOU BAA, M.; BARBA, F. J.; ROOHINEJAD, S.; CRAVOTTO, G.; YANG, X.; LI, S.; HE, J. HPLC-DAD-ESI-MS2 analytical profile of extracts obtained from purple sweet potato after green ultrasound-assisted extraction. **Food Chemistry**, v.215, p.391-400, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.157>

Apêndice

Apêndice A – Teste para medir a potência nominal dos níveis do forno micro-ondas utilizado na secagem em micro-ondas e micro-ondas a vácuo: Teste IMPI (International Microwave Power Institute)

Por calorimetria a potência de cada nível do forno micro-ondas foi aferida, sendo, realizado o método IMPI-2 Litros adaptado de Buffler (1991). O forno micro-ondas foi pré-aquecido através do aquecimento de 2 litros de água durante 5 minutos no nível máximo. Após este período, enxugou-se as paredes com pano frio e úmido. Para cada teste, uma carga de 2000 ± 1 g foi distribuída em dois béqueres de 1 L, agitadas com colher de plástico e as temperaturas iniciais aferidas com um termômetro Instrutherm THR-080 com resolução de $0,1^\circ\text{C}$. Os béqueres foram dispostos de modo que se tocavam no centro do forno e o mesmo foi ligado por 2 min e 2 s. Após este período, os béqueres foram retirados do forno individualmente, as cargas agitadas novamente com colher de plástico e as temperaturas finais medidas. A potência foi calculada através da Equação 1:

$$P(W) = 70 \frac{\Delta T_1(^{\circ}\text{C}) + \Delta T_2(^{\circ}\text{C})}{2} \quad (1)$$

Tabela A.1: Determinação da potência de cada nível do forno micro-ondas.

Nível	m ₁ (g)	m ₂ (g)	ΔT_1	ΔT_2	Potência (W)	Media(W)
5	1000,54	1000,11	10	9,7	689,5	687,16
	1000,6	999,97	10,3	9,6	696,5	
	1000,5	1000,87	9,7	9,6	675,5	
4	1000,52	1000,4	7,2	7,4	511	513,33
	1000,66	1000,29	7,4	7,3	514,5	
	1000,17	1000,47	7,4	7,3	514,5	
3	1000,15	1000,74	5,6	5,5	388,5	399
	1000,25	1000,06	5,8	5,8	406	
	1000,93	1000,77	5,8	5,7	402,5	
2	1000,9	1000,54	3,2	3,4	231	228,67
	1000,42	1000,09	3,3	3,3	231	
	1000,82	1000,27	3,2	3,2	224	
1	1000,53	1000,07	1,8	1,5	115,5	114,33
	1000,23	1000,4	1,7	1,6	115,5	
	1000,28	1000,03	1,7	1,5	112	

Os testes foram realizados em triplicata para cada nível de potência. Se a variação de cada medida fosse superior a 5% da média todo o teste deveria ser repetido.

Buffler, C. A guideline for power output measurement of consumer microwave ovens. Microwave World 10 (5):15. 1991.

Apêndice B – Os gráficos de Pareto e a significância dos fatores para um nível de confiança de 95% para as extrações assistidas por ultrassom de compostos bioativos.

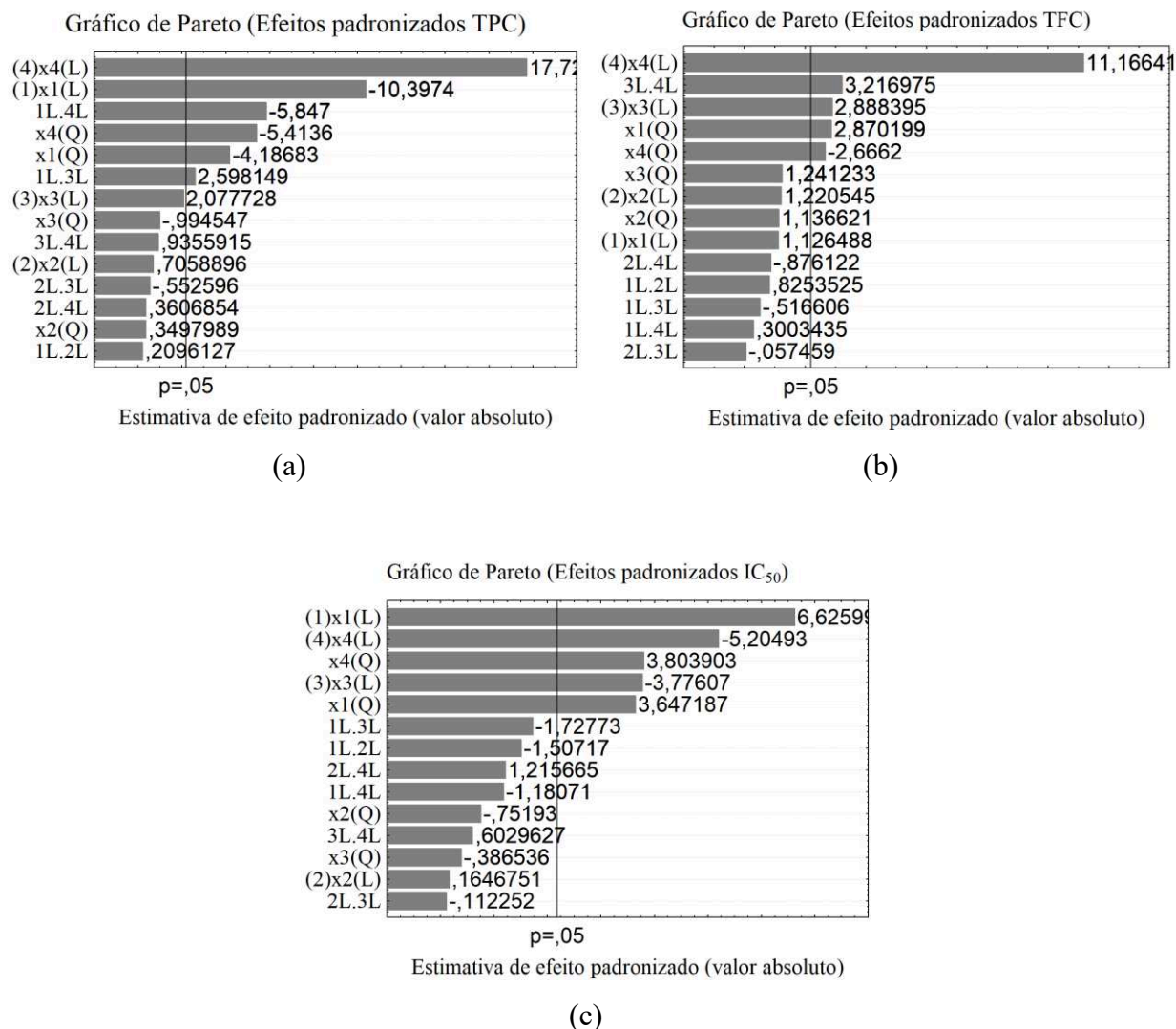


Figura B.1: Gráficos de Pareto para estimativa dos efeitos na EAU.

Apêndice C – Coeficientes de regressão estimados e a análise de variância para as extrações assistidas por micro-ondas de compostos bioativos.

Tabela C.1: Coeficientes de regressão estimados e a análise de variância (MAE).

	TPC (mg GAE/100g b. s.)		TFC (mg rutina/100g b. s.)		IC ₅₀ (µg/mL)	
	CR	<i>p</i> valor	CR	<i>p</i> valor	CR	<i>p</i> valor
Modelo	1327,44	<0,0001	3,31	<0,0001	2,71	<0,0001
x_1	48,79	0,1006	0,73	<0,0001	-0,71	0,0001
x_1^2	-64,0	0,0938	-0,22	0,0742	0,41	0,0125
x_2	291,05	<0,0001	0,50	0,0005	-0,72	0,0001
x_2^2	-142,43	0,0035	-0,01	0,9357	-0,05	0,7009
x_3	-65,31	0,0392	-0,33	0,0052	0,45	0,0022
x_3^2	-65,42	0,0879	0,11	0,3344	0,25	0,0791
x_1x_2	36,76	0,2814	0,30	0,0217	-0,29	0,0439
x_1x_3	17,43	0,5971	-0,18	0,1259	0,08	0,5227
x_2x_3	-28,45	0,3965	0,19	0,1008	-0,07	0,5910
R ²	0,9591		0,9558		0,9569	
Adj-R ²	0,9065		0,8990		0,9014	

Apêndice D – Coeficientes de regressão estimados e a análise de variância para as secagens no roto-aerado.

Tabela D.1: Resultados da análise de variância para as variáveis respostas do roto-aerado

	Mroto (g/100g b.s)		Hold-up (g)		τ (min)		Rw (g/min)	
	CR	p_{valor}	CR	p_{valor}	CR	p_{valor}	CR	p_{valor}
Modelo	55,67	<0,0001	72,11	<0,0001	2,94	<0,0001	25,99	<0,0001
x_1	-5,37	<0,0001	-	0,0110	-0,25	0,0639	2,34	<0,0001
			13,38					
x_1^2	-	-	12,86	0,0468	0,39	0,0322	-	-
x_2	-	-	-	-	-	-	-	-
x_2^2	-	-	34,64	0,0001	1,52	<0,0001	-1,31	0,0013
x_3	-6,85	<0,0001	-	<0,0001	-0,28	0,0368	-	-
			31,76					
x_3^2	-3,15	0,0172	11,73	0,0655	0,75	0,0007	2,23	<0,0001
x_1x_2	-	-	-	-	-	-	0,78	0,0182
x_1x_3	-	-	9,81	0,0883	-	-	-	-
x_2x_3	2,16	0,0604	-	-	-0,33	0,0413	-	-
R ²	0,9042		0,9196		0,9331		0,9350	
Adj-R ²	0,8723		0,8714		0,8930		0,9133	

**Apêndice E – Coeficientes de regressão estimados e a análise de variância
para os compostos bioativos após as secagens no roto-aerado.**

Tabela E.1: Resultados da análise de variância para os bioativos após o roto-aerado.

	TPCr		TFCr		IC ₅₀ r		TAr		AAr	
	CR	<i>p</i> valor	CR	<i>p</i> valor	CR	<i>p</i> valor	CR	<i>p</i> valor	CR	<i>p</i> valor
Modelo	650,63	<0,0001	3,54	<0,0001	18,56	<0,0001	1661,21	<0,0001	4,160	0,0005
x_1	-17,00	0,0021	0,11	0,0055	-4,44	<0,0001	-207,06	<0,0001	1,94	0,0053
x_1^2	-	-	0,24	0,0002	-	-	-	-	2,21	0,0126
x_2	-18,67	0,0011	-	0,0006	-	-	-	-	-	-
x_2^2	-	-	-	<0,0001	-	-	-	-	-	-
x_3	-44,50	<0,0001	-	0,0013	-2,17	0,0013	-84,11	0,0041	4,20	<0,0001
x_3^2	-39,07	<0,0001	-	0,0159	-	-	-	-	2,35	0,0089
x_1x_2	-15,29	0,0127	-	-	-	-	-	-	-	-
x_1x_3	-	-	-	-	1,21	0,0806	-	-	-	-
x_2x_3	-	-	0,11	0,0158	-	-	55,73	0,0787	-2,51	0,0035
R ²	0,9482		0,9672		0,8742		0,8726		0,9265	
Adj-R ²	0,9246		0,9416		0,8452		0,8432		0,8319	