

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

TENILA DOS SANTOS FARIA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO PROCESSO DE SECAGEM DO EXTRATO DE
JENIPAPO (*Genipa americana L.*)**

PATOS DE MINAS
FEVEREIRO/2019

TENILA DOS SANTOS FARIA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO PROCESSO DE SECAGEM DO EXTRATO DE
JENIPAPO (*Genipa americana L.*)**

Dissertação de mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Federal de Uberlândia – campus
Patos de Minas como parte dos requisitos
exigidos para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia de Alimentos.

Orientador (a): Vicelma Luiz Cardoso

Coorientador (a): Vivian Consuelo Reolon Schmidt

PATOS DE MINAS

FEVEREIRO/2019

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

F224a Faria, Tenila dos Santos, 1993-
2019 Avaliação do efeito do processo de secagem do extrato de jenipapo
(Genipa americana L.) [recurso eletrônico] / Tenila dos Santos Faria. -
2019.

Orientadora: Vicelma Luiz Cardoso.

Coorientadora: Vivian Consuelo Reolon Schmidt.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.345>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

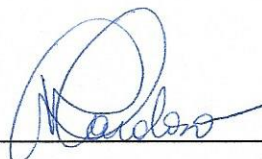
1. Alimentos - Indústria. 2. Jenipapo - Secagem. 3. Antioxidantes. I.
Cardoso, Vicelma Luiz, 1960- (Orient.). II. Schmidt, Vivian Consuelo
Reolon, 1980- (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

CDU: 664

Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE TENILA DOS SANTOS FARIA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA EM 08 DE FEVEREIRO DE 2019.

BANCA EXAMINADORA:



Profa. Dra. Vicelma Luiz Cardoso

(Orientadora – FEQUI/UFU)



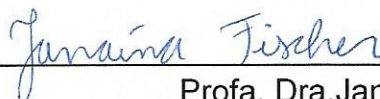
Profa. Dra. Vivian Consuelo Reolon Schmidt

(Co-orientadora – FEQUI/UFU)



Profa. Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis

(FEQUI/UFU)



Profa. Dra. Janaína Fischer

(UPF)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por guiar e mostrar qual caminho seguir, pois foram dias de muita luta e também por conceder saúde e força para vencer mais esta etapa.

À família, pelo amor incondicional, incentivo, compreensão e principalmente companheirismo por estarem do meu lado em todas as situações, até mesmo quando distantes.

À Universidade Federal de Uberlândia e a todos do programa de pós-graduação em engenharia de alimentos, o meu muito obrigada!

Às professoras Vivian Consuelo Reolon Schmidt e Vicelma Luiz Cardoso por seus ensinamentos e paciência. Obrigada pelo apoio, compreensão, atenção e disponibilidade em todas as etapas do trabalho.

Aos demais professores, que ajudaram direta ou indiretamente, com seus ensinamentos pessoal e profissional, dedicação e sabedoria concedidos para a realização desse trabalho, além das sugestões para a melhoria do mesmo.

Aos técnicos de laboratório Betânia, Laís, Istefane, Marco e Dayene, e alunos que contribuíram para esse trabalho. Obrigada pelos ensinamentos, auxílios nas realizações dos experimentos e pela paciência.

Às minhas colegas de apartamento e demais amigos, que me ensinaram, incentivaram e ajudaram, contribuindo no decorrer deste trabalho com palavras motivadoras, tornando possível concluir e vencer os desafios.

“Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Se estamos possuídos por uma inabalável determinação conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho.” (Dalai Lama)

RESUMO

O jenipapo (*Genipa americana* L.) é um fruto do cerrado cultivado em diversas regiões do Brasil e em outros países. Ele apresenta 12,05 % de casca, gerando uma grande quantidade de resíduo após seu processamento. No entanto, em sua composição podem ser encontrados importantes compostos bioativos (genipina, geniposídeo, β -sitosterol), os quais atuam como antidiarreico, antiulceroso, analgésico e antigonorreico, além de controlar a anemia e icterícias. Contudo, esses compostos possuem baixa estabilidade ao calor, estando susceptíveis a degradações e oxidações quando eles são submetidos a um processo térmico como a secagem. Deste modo, o objetivo deste estudo é avaliar os efeitos dos processos de secagens (*spray drying* e liofilização) do extrato da polpa e casca de jenipapo *in natura* obtido por diferentes condições de extração em relação ao teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante, bem como, avaliar o uso da casca de jenipapo como agente clarificante. Portanto, foram testados os métodos de extração utilizando banho ultrassônico, sonda ultrassônica e *shaker* variando a temperatura (40, 60, 70, 80 e 90 °C). A partir dos resultados, foi verificada uma maior concentração de compostos fenólicos presentes na polpa do jenipapo a partir da extração por sonda ultrassônica a 40 °C, $11,05 \pm 0,08$ mgEAG/g de polpa de jenipapo, indicando a eficiência da aplicação das ondas diretamente na amostra. Já em relação a casca, o melhor método foi utilizando o *shaker* a 80°C, $9,71 \pm 0,03$ mgEAG/g de casca de jenipapo. As análises de atividade antioxidante mostraram que as condições foram eficientes no processo de extração resultando na extração e preservação dos compostos ativos. Para clarificação foi preparada soluções aquosas de agente clarificante e adicionadas ao extrato de jenipapo variando as concentrações finais de 100 a 10.000 mg/L. Para o procedimento foram utilizadas a casca do jenipapo com e sem lignina, bem como a quitosana como comparação. Para verificar a influência do pH na melhora do processo de clarificação, também foram utilizadas soluções acidificadas de casca com lignina e sem lignina, e de quitosana. Cada amostra foi analisada quanto ao teor de sólidos totais, teor de fenólicos totais e pH sendo que a melhor condição se deu para a casca acidificada sem lignina na concentração de 100 mg/L. Foram realizadas secagem em *spray dryer* utilizando o extrato da polpa de jenipapo com e sem adição de maltodextrina como adjuvante, tendo como comparação a secagem em liofilizador. As amostras foram analisadas quanto ao teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante. Como resultado foi observado que o uso de maltodextrina teve grande influência na secagem por *spray drying* contribuindo para a qualidade do produto seco ao reduzir sua higroscopicidade. No entanto, maiores concentrações de adjuvantes apresentaram menores teores de compostos fenólicos, bem como atividade antioxidante, sendo a melhor condição em *spray dryer* a 90°C e concentração de 40% de maltodextrina, e em liofilizador se deu a 100°C e 35,7% de adjuvante. Tem-se, portanto, que a melhor extração de compostos fenólicos da polpa do jenipapo *in natura* foi utilizando a sonda ultrassônica a 40 °C, e para a casca foi utilizando o *shaker* a 80°C. Além disso, o aproveitamento da casca do jenipapo após a retirada da lignina mostrou-se uma boa alternativa como agente clarificante a partir da concentração de 100 mg/L em solução acidificada. Também foi verificado que o uso de maltodextrina no processo de secagem contribuiu diminuindo a higroscopicidade do material, impedindo que ele grudasse na parede do equipamento, bem como preservou o teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante.

Palavras-chave: Frutos. Bioativos. Cerrado. Temperatura. Clarificação. Antioxidante.

ABSTRACT

Genipap (*Genipa americana* L.) is a cerrado fruit grown in several regions of Brazil and other countries. It presents 12.05% of peel, generating a large amount of residue after its processing. However, in its composition can be found important bioactive compounds (genipin, geniposide, β -sitosterol), which act as antidiarrheal, antiulcer, analgesic, anti-gonorrhea, and controlling anemia and jaundice. However, such compounds have low heat stability, being susceptible to degradation and oxidation when they are subjected to a thermal process such as drying. The objective of this study was to evaluate the effects of the spray drying and freeze-drying processes of the pulp and peel extract from *in natura* genipap obtained by different extraction conditions in relation to the content of phenolic compounds and antioxidant activity, as well as, to evaluate the use of the genipap peel as a clarifying agent.. Therefore, extraction methods were tested using ultrasonic bath, ultrasonic probe and shaker varying the temperature (40, 60, 70, 80 and 90 °C). From the results, a higher concentration of phenolic compounds present in the genipap pulp was verified from the extraction by ultrasonic probe at 40 °C, 11.05 ± 0.08 mgEAG/g of genipap pulp, indicating the efficiency of the application of the waves directly in the sample. Regarding the peel, the best method was using the shaker at 80 °C, 9.71 ± 0.03 mgEAG/g of genipap peel. Analyzes of antioxidant activity showed that the conditions were efficient in the extraction process resulting in the extraction and preservation of the active compounds. For clarification aqueous solutions of clarifying agent were added and added to the extract of genipap varying the final concentrations of 100 to 10,000 mg/L. For the procedure the genipap peel with and without lignin was used, as well as, chitosan as a comparison. To verify the influence of pH on the improvement of the clarification process, acidified solutions of lignin and lignin-free peel and chitosan were also used. Each sample was analyzed for total solids content, total phenolic compounds and pH, and the best condition was for acidified peel without lignin at 100 mg/L. Spray drying was performed using the extract of the genipap pulp with and without addition of maltodextrin as adjuvant, comparing the drying in freeze-drier. The samples were analyzed for the content of phenolic compounds and antioxidant activity. As a result, it was observed that the use of maltodextrin had a great influence on the drying in spray dryer contributing to the quality of the dried product by reducing its hygroscopicity. However, higher concentrations of adjuvants had lower levels of phenolic compounds as well as antioxidant activity, being the best condition in spray dryer at 90 °C and concentration of 40% maltodextrin, and in freeze-drier at 100 °C and 35.7% of adjuvant. Therefore, the best extraction of phenolic compounds from *in natura* genipap pulp was using the ultrasonic probe at 40 °C and the shaker was used at 80 °C for the peel. In addition, the use of the genipap peel after the removal of the lignin proved to be a good alternative as a clarifying agent from the concentration of 100 mg/L in acidified solution. It was also verified that the use of maltodextrin in the drying process contributed to decrease the hygroscopicity of the sample, preventing it from sticking to the wall of the equipment, as well as, preserving the content of phenolic compounds and antioxidant activity.

Keywords: Fruits. Bioactive. Cerrado. Temperature. Clarification. Antioxidant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Jenipapo.....	3
Figura 1.2 - Banho ultrassônico.....	10
Figura 1.3 - Sonda ultrassônica	11
Figura 1.4 - Estruturas das partículas.....	14
Figura 1.5 - Funcionamento do <i>spray dryer</i>	16
Figura 2.1 – Cinética de extração dos compostos fenólicos a 60°C utilizando o <i>shaker</i>	32
Figura 3.1 - Extratos contendo como coagulante a casca do jenipapo com lignina nas concentrações de 0 a 10000 mg/L da esquerda para a direita.	42
Figura 3.2 - Extratos contendo como coagulante a casca do jenipapo sem lignina nas concentrações de 100 a 10000 mg/L da esquerda para a direita.	43
Figura 3.3 - Extratos contendo como coagulante a quitosana nas concentrações de 100 a 10.000 mg/L da esquerda para a direita.	44
Figura 4.1 – Extrato seco em <i>spray dryer</i> sem o uso de adjuvante.	56
Figura 4.2 – Extrato imediatamente após a liofilização (esquerda); Extrato alguns minutos após a liofilização (direita).	58
Figura 4.3 – Extrato seco em <i>spray dryer</i> contendo maltodextrina.....	58
Figura 4.4 – Superfície de resposta do spray dryer: Teor de Compostos Fenólicos (mgEAG/g) versus Concentração de Maltodextrina (%) e Temperatura (°C).	59
Figura 4.5 - Teor de compostos fenólicos para cada condição de secagem.....	60
Figura 4.6 - Superfície de resposta para o spray dryer: do spray dryer: EC50 (g/mL) versus Concentração de Maltodextrina (%) e Temperatura (°C)	62
Figura 4.7 - Valores de EC50 (g/mL) para cada condição de secagem.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Composição do jenipapo em 100 g.	4
Tabela 2.1 - Teor de compostos fenólicos em diferentes concentrações de amostra	26
Tabela 2.2 - Teor de compostos fenólicos totais (mgEAG/g) do extrato da polpa de jenipapo	26
Tabela 2.3 - Teor de compostos fenólicos totais (mgEAG/g) do extrato da casca de jenipapo	28
Tabela 2.4 – Atividade antioxidante (%) do extrato da polpa de jenipapo	30
Tabela 2.5 – Atividade antioxidante (%) do extrato da casca de jenipapo	30
Tabela 3.1 - Composição do extrato de jenipapo após a adsorção com casca de jenipapo com lignina em diferentes concentrações	41
Tabela 3.2 - Composição do extrato de jenipapo após a adsorção com casca de jenipapo sem lignina em diferentes concentrações.	42
Tabela 3.3 - Composição do extrato de jenipapo após a adsorção com quitosana em diferentes concentrações	43
Tabela 3.4 – Teor de fenólicos do extrato de jenipapo em relação a variação do diâmetro das partículas de casca de jenipapo com lignina	45
Tabela 3.5 - Adsorção acidificada com casca de jenipapo com lignina	45
Tabela 3.6 - Adsorção acidificada com casca de jenipapo sem lignina	46
Tabela 3.7 - Adsorção com quitosana acidificada em diferentes concentrações.....	47
Tabela 4.1 - Variáveis independentes e níveis de variação	54
Tabela 4.2 – Planejamento composto central da secagem em <i>Spray Dryer</i>	54
Tabela 4.3 - Composição do jenipapo em 100 gramas.....	56

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1	3
1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
1.1.1 Jenipapo (<i>Genipa americana</i> L.).....	3
1.1.2 Compostos bioativos	5
1.1.3 Extração.....	7
1.1.3.1 Extração sólido-líquido	7
1.1.3.2 Extração sólido-líquido assistida por ultrassom.....	9
1.1.3.3 Extração sólido-líquido com agitação mecânica (<i>shaker</i>).....	11
1.1.4 Clarificação	12
1.1.5 Secagem	13
REFERÊNCIAS	17
CAPÍTULO 2	22
AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DA POLPA E CASCA DE JENIPAPO (<i>Genipa americana</i> L.)	22
RESUMO	22
2.1 INTRODUÇÃO	22
2.2 MATERIAL E MÉTODOS	24
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
2.4 CONCLUSÃO	32
REFERÊNCIAS	33
CAPÍTULO 3	36
APROVEITAMENTO DA CASCA DE JENIPAPO COMO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL PARA A CLARIFICAÇÃO DE SUCOS	36
RESUMO	36
3.1 INTRODUÇÃO.....	36
3.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	38
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.4 CONCLUSÃO	48
REFERÊNCIAS	48
CAPÍTULO 4	51

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM DO EXTRATO DE JENIPAPO EM <i>SPRAY DRYER</i> E LIOFILIZADOR	51
RESUMO	51
4.1 INTRODUÇÃO	51
4.2 MATERIAL E MÉTODOS	53
4.2.1 Obtenção do extrato da polpa do jenipapo	53
4.2.2 Secagem.....	53
4.2.3 Delineamento experimental	54
4.2.4 Análises do produto seco	54
4.2.5 Análise estatística	55
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.4 CONCLUSÃO.....	64
REFERÊNCIAS	65
CONCLUSÃO GERAL	67

INTRODUÇÃO

O jenipapo (*Genipa americana* L.) é originário da América Central e disperso pelas regiões tropicais úmidas das Américas, Ásia e África, sendo encontrado, no Brasil, na região de São Paulo até o Amazonas, sendo considerado um fruto do cerrado. Sua sazonalidade e perecibilidade mostra a necessidade de desenvolvimento de técnicas de processamento que possibilitam sua utilização fora do período de safra (NÁTHIA-NEVES et al., 2017).

O jenipapo é considerado fonte de ferro, podendo ser utilizado para tratamento de anemia, asma e diarreia, além disso, alguns estudos relatam a presença de alto teor de compostos bioativos. A polpa desse fruto apresenta taxas significativas de cálcio e fósforo, alto teor de taninos, umidade e açúcares, além de proteínas e baixo percentual de lipídeos. O seu uso traz benefícios à saúde, sendo anticarcinogênico, além do qual, o suco da polpa controla os níveis de plaqueta no sangue, bem como, o consumo do fruto reduz o risco de desenvolvimento de doenças crônicas, como icterícias, devido, em grande parte, à atividade antioxidante de vitaminas e dos compostos bioativos como os monoterpenos e flavonoides (SEIFRIED et al., 2007; SANTANA NETA, 2014; REZENDE, 2010).

Alguns estudos relatam a presença de iridóides no jenipapo, os quais são compostos bioativos constituintes do maior grupo de monoterpenoides, resultantes do metabolismo secundário de plantas. De acordo com Renhe et al. (2009), o geniposídeo é um composto pertencente a essa classe encontrado em grande quantidade no jenipapo, sendo este o principal iridóide do fruto. Também podem ser encontrados os ácidos genípico e genipínico, os quais são considerados antimicrobianos, enquanto que o geniposídeo e ácido geniposídico apresentam atividade purgativa. Estudos realizados por Onu et al. (2005) e Djerassi (1960) indicam a presença de iridóides glicosídicos como o genamesídeos A-D, gardenosídeo, genipina-gentiobiosídeo e genipina, apresentando atividade antipromotora de tumores, sendo, portanto, de grande importância para os setores industriais farmacêutico e alimentício.

Assim, para melhor aproveitamento desses compostos, pode-se fazer uso de técnicas de secagens, como a liofilização e *spray drying*, que visam a melhora da estabilidade química, físico-química e microbiológica, bem como preservam a concentração desses compostos bioativos (OLIVEIRA; PETROVICK, 2010).

O processo por *spray drying* consiste na alimentação e nebulização do extrato em uma câmara com ar quente, que ao entrar em contato com as gotículas, promove a transferência de calor evaporando o solvente e obtendo o produto na forma de partículas sólidas com granulometria desejada. Já a liofilização utiliza temperaturas baixas, sendo baseada na

desidratação do produto que é primeiramente congelado, e logo submetido ao processo de sublimação da água à pressão reduzida (CARMO; FERNANDES; BORGES, 2015; MENDES, 2012).

Há uma grande procura por alimentos que trazem benefícios à saúde e estudos relacionados ao seu consumo, bem como a preservação de suas propriedades funcionais durante o processamento e armazenamento. De encontro com essas premissas, muitos frutos do cerrado, como o jenipapo, possuem compostos capazes de desempenhar funções biológicas importantes, como a atividade antioxidante. Entretanto, grande parte desses frutos é pouco conhecida e estudada. Portanto, o jenipapo, como fonte de micronutrientes e compostos fenólicos, se torna uma vantajosa matéria-prima, além da valorização de produtos regionais negligenciados.

Neste contexto, tem-se como objetivo geral avaliar os efeitos da secagem por *spray drying* e liofilização dos extratos de jenipapo *in natura*. O trabalho foi dividido em capítulos tendo como objetivos específicos avaliar e comparar os métodos de extração por *shaker*, sonda ultrassônica e banho ultrassônico em diferentes temperaturas (40, 60, 70, 80, e 90°C), verificar a possibilidade de se utilizar a casca com e/ou sem lignina do jenipapo como agente clarificante e avaliar a influência da temperatura e uso de agente adjuvante no processo de secagem do extrato da polpa do jenipapo em *spray dryer* e liofilizador.

CAPÍTULO 1

1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1.1 Jenipapo (*Genipa americana* L.)

O jenipapo (*Genipa americana* L.) (Figura 1.1), também conhecido por jenipapo manso, jenipaba e jenipá, pertence à família Rubiaceae e, é de grande interesse econômico tanto em relação aos seus frutos quanto a sua madeira, constituindo uma alternativa econômica principalmente para a agricultura familiar. O jenipapo tem origem no sul da América Central, distribuído pelas regiões tropicais úmidas e subtropicais do México até a Argentina. No Brasil, a espécie se encontra desde a Amazônia até São Paulo, sendo um fruto do cerrado (MOURA, 2014; ALVES, 2011).

Figura 1.1 – Jenipapo



Fonte: BRASIL, 2002.

A madeira do jenipapeiro apresenta cor clara e é comumente utilizada em construção naval e civil. Outra aplicação é a utilização das folhas e frutos na alimentação animal. Seu período de frutificação e maturação ocorre entre os meses de maio a agosto, produzindo um fruto de cor amarronzada quando maduro. A polpa macia e um pouco ácida tem um sabor forte e marcante, podendo ser consumida *in natura* ou utilizada no preparo de compotas, doce cristalizado, refresco, suco, polpa congelada, xarope, licor, vinho, álcool, vinagre e aguardente (RENHE et al., 2009; ALVES, 2011).

O fruto jenipapo apresenta em média 12,05 % de casca, 47,81 % de polpa e 40,61 %

de sementes (BRASIL, 2002), sendo que na Tabela 1.1 está apresentada sua composição centesimal. Pode ser observado que o jenipapo é rico em fibras, cálcio, fósforo, ferro, possuindo ainda vitaminas B2 e C.

Tabela 1.1 - Composição do jenipapo em 100 g.

Composição	Quantidade
Água	67 g
Calorias	113 kcal
Carboidratos	25,7 g
Fibras	9,4 g
Proteínas	5,2 g
Lipídeos	0,3 g
Fósforo	58 mg
Cálcio	40 mg
Ferro	3,6 mg
Vitamina C	33 mg
Vitamina B2	0,04 mg

Fonte: BRASIL, 2002.

Cada vez mais vem crescendo o interesse por alimentos que contenham compostos com atividades antioxidante e funcionais. Essas funções se devem em grande parte, a presença de componentes bioativos com efeito na prevenção e proteção à doenças (HAMACEK et al., 2013).

O suco do jenipapo pode ser utilizado para tratamento de icterícias, doenças relacionadas ao estômago, baço e fígado. Alguns estudos revelam que a goma extraída do tronco do jenipapeiro tem efeito antidiarréico e antigonorréicos e suas raízes, quando utilizada em forma de chá, podem ter efeito purgativo. O chá das folhas e as sementes esmagadas podem atuar como antidiarreico e contra mal-estar. Já o suco do jenipapo atua como um tônico para estômago e diurético, sendo considerado em algumas regiões, afrodisíaco (RENHE et al., 2009).

Alguns estudos com extratos de jenipapo apontam a presença de iridóides. Os iridóides são compostos bioativos monoterpenoidicos que tem a estrutura química baseada no esqueleto ciclopentano-[C]-pirano, iridóides carbocíclicos (RENHE et al., 2009).

Os ácidos genipico e genipinico são iridóides considerados antimicrobianos, enquanto

o geniposídeo e ácido geniposídico apresentam atividade purgativa (RENHE et al., 2009). Também, Ono et al. (2005) identificaram os iridóides genamesídeos A-D, além dos gardenosídeos, genipina-gentiobiosídeo e genipina os quais apresentaram atividade antipromotora de tumores. Butler et al. (2003) relatam em seus estudos a presença de geniposídeo de 4 % a 6 % do peso do jenipapo seco, composto que origina a genipina via hidrólise enzimática com β -glicosidases.

Os minerais essenciais são divididos entre macroelementos e microelementos, sendo eles de grande importância na inclusão em dietas. De acordo com Oliveira et al. (2006), a composição mineral de frutos exóticos e nativos é escassa na literatura. Contudo, em seus estudos com frutos como o jenipapo, as quantidades de potássio, cálcio, ferro, manganês, zinco, bromo, quando comparados com outros frutos tropicais, indicaram que o jenipapo pode ser uma grande fonte de minerais (SOUZA, 2007; ALVES, 2011).

Borges e Rezende (2000) detectaram os ácidos octanóico (34,1%), 2-metilbutírico (9,1%), hexanóico (18,2%) e os ésteres 2-metil-2-(E)-butenoato de metila (4,1%), sendo os ácidos butírico, 2-metilbutírico e hexanóico relacionados ao sabor característico da fruta.

1.1.2 Compostos bioativos

As plantas contam com um sistema de defesa proveniente de metabólitos sintetizados por elas. Esses metabólitos são classificados em dois grupos de acordo com suas funções, sendo eles os metabólitos primários e secundários. Os primários são necessários para o crescimento e desenvolvimento da planta, enquanto que os metabólitos secundários desempenham o papel de defesa, podendo ser classificados em terpenos, compostos fenólicos e compostos nitrogenados (VENDRUSCOLO, 2017).

Os terpenos ou terpenoides são a maior classe, sendo constituídos por lipídeos sintetizados a partir de acetilCoA ou de intermediários da glicólise. Eles podem ser subclassificados em monoterpenos, sesquiterpenos, diterpenos, triterpenos e politerpenos. Os terpenoides apresentam atividades sedativa, ansiolítica, antinociceptiva, anti-inflamatória, antifúngica, além de outras funções (VENDRUSCOLO, 2017).

Os monoterpenos (essencialmente com 10 carbonos) são sintetizados nos plastídeos, a partir do geraniol difosfato, podendo ser voláteis ou não, sendo que muitas plantas possuem em sua composição voláteis de monoterpenos e sesquiterpenos, denominados de óleos essenciais (MAIRESSE, 2005).

O grupo dos iridoides são monoterpenoides bicíclicos com função de defesa presentes

em diversas plantas, os quais apresentam sabor amargo. O nome iridoide vem dos compostos iridomirmecina, iridolactona e iridodial, presentes em algumas espécies de formigas *Iridomyrmex*, que produzem estas substâncias como forma de defesa (VENDRUSCOLO, 2017).

Esses compostos possuem um ciclopentano-[C]-pirano em sua estrutura, servindo para a síntese de outros metabólitos secundários. Os iridoides possuem função neuroprotetora, cardiovascular, antibacteriana, sedativo, entre outras, portanto, sendo de grande importância para a indústria alimentícia e farmacêutica. São geralmente encontrados na forma glicosilada e podem ser divididos em carbocíclicos (estrutura fechada) e seco-iridoides (estrutura aberta) (VENDRUSCOLO, 2017).

Além das propriedades nutricionais, os alimentos que contém esses componentes podem exercer atividades biológicas diferentes, apresentando benefícios à saúde sendo considerados funcionais (CARRERAS; MIGUEL; ALEIXANDRE, 2012).

Os iridoides apresentam uma leve instabilidade podendo ser degradados durante alguns processos, principalmente os que empregam altas temperaturas, como a secagem. Substâncias isoladas vêm demonstrando diversas atividades como anti-hepatotóxica, colerética, hipoglicemiante, hipolipemiante, anti-inflamatória, antioxidante, antiespasmódica, antitumoral, antialérgica, antiviral, antifúngica, antibacteriana, imunomoduladora e purgativa (VENDRUSCOLO, 2017).

A genipina é um iridoide presente no jenipapo, sendo uma aglicona do geniposídio obtido por via hidrólise enzimática com β -glucosidase. Quando isolada, apresenta forma cristalina com massa molar de 226,226 g.mol⁻¹ e temperatura de fusão em cerca de 120 °C. É um composto polar solúvel em água, álcool e metanol. A genipina possui ação anti-inflamatória, analgésica, anti-oxidativas, antimicrobianos e atividades fibrolíticas, podendo ser utilizado também como reticulante químico (FONSÊCA, 2015). A genipina presente no jenipapo verde era muito utilizada pelos povos indígenas como pintura corporal, devido sua reação espontânea quando em contato com aminoácidos, peptídeos ou proteínas na presença de oxigênio, formando um pigmento azul (NÁTHIA-NEVES et al., 2017).

Geniposídio é um dos principais iridoides presentes no jenipapo, sendo responsável pelas atividades funcionais da planta, como ação anti-inflamatória, atuando também contra a asma. Já o terpeno β -sitosterol apresenta importante atividade anti-inflamatória e antipirética, semelhante ao ácido acetilsalicílico (FONSÊCA, 2015).

O grau de maturação do jenipapo influencia no teor de compostos bioativos, visto que,

a genipina e o geniposídeo estão presentes em maior quantidade em frutos verdes, os quais diminuem cerca de 90% durante o amadurecimento, de acordo com Bentes e Mercadante (2014).

Desta forma, para a utilização dos compostos presentes no jenipapo é necessário a realização de uma extração, as quais as condições desse processo influenciam diretamente na quantificação destes compostos.

1.1.3 Extração

O interesse por alimentos com atividade antioxidante ou outra função tem despertado interesse, devido sua atuação na prevenção e tratamento de doenças cardiovasculares, crônicas e neurodegenerativas. Deste modo, o processo de extração de compostos é de grande importância, sendo necessário um estudo antes de sua realização (OLIVEIRA et al., 2016).

A obtenção de extratos vegetais ricos em compostos bioativos pode ser realizada utilizando métodos convencionais (clássicos) e não-convencionais (modernos). As técnicas convencionais (sohxlet, *shaker*, percolação em leito fixo, maceração, hidrodestilação, dentre outros) apresentam simplicidade e baixo custo de operação. As técnicas não convencionais (ultrassom, micro-ondas, extração supercrítica e extração com líquidos pressurizados) têm sido propostas com a finalidade de obter procedimentos mais seguros e de menor impacto ambiental (AZMIR et al., 2013; KHODDAMI; WILKES; ROBERTS, 2013; WANG; WELLER, 2006).

Alguns fatores influenciam o processo de extração, os quais devem ser levados em consideração, como a parte da matéria-prima utilizada (casca, polpa, semente), sua origem, o grau de amadurecimento, tamanho de partícula, o solvente utilizado, bem como, sua concentração, o tempo de extração e a temperatura (OLIVEIRA et al., 2016).

Portanto, ao se realizar uma extração como a sólido-líquido, percebe-se a necessidade de conhecer os conceitos que envolvem o método utilizado, bem como as condições que a tornam mais eficiente, como exemplo, o uso do ultrassom e agitação mecânica para aumento da transferência de massa e eficiência do processo.

1.1.3.1 Extração sólido-líquido

A extração sólido-líquido consiste na separação de substâncias de uma matriz sólida pela adição de um solvente capaz de solubilizar a substância. Portanto, os componentes

presentes na matriz são extraídos solubilizando-os em um solvente líquido (ROCHA, 2013).

A eficiência do processo de extração é influenciada por diversos parâmetros, no qual, antes de iniciar o processo de extração é necessário avaliar alguns fatores como (VARZAKAS; TZIA, 2014):

- Tamanho da matéria-prima: para o eficiência da extração com solvente são necessários alguns cuidados com as condições do sólido. O soluto desejado pode estar sobre a superfície das células, porém na maioria dos casos encontra-se nos espaços intracelulares, nos capilares ou estrutura da célula. Portanto, é necessária a redução do tamanho da matéria-prima, para que promova um aumento da área de contato entre o solvente e a matriz sólida;
- Umidade da matéria-prima: a água presente na matriz pode competir com o solvente extrativo pela dissolução do soluto, ou permitir o transporte destes solutos. Portanto, a umidade afeta a transferência de massa, sendo na maioria dos casos, o material seco em condições que não causem a degradação dos compostos;
- Taxa de difusão: devido à complexidade da estrutura da célula e a existência de poros e diferentes compartimentos no interior das células, a difusividade de materiais biológicos tem uma denominação específica: difusividade efetiva. Essa depende da composição e da posição do soluto na matriz sólida;
- Temperatura: Na maioria das vezes, altas temperaturas promovem um aumento na solubilidade do soluto no solvente, fazendo com que aumente a taxa de difusão do soluto e, consequentemente, levando a uma maior taxa de transferência de massa.
- Escolha do solvente: para selecionar o solvente é necessário observar diversos fatores, como as propriedades física e químicas, custo, toxicidade, a seletividade e capacidade de dissolver o soluto, a tensão interfacial, viscosidade, estabilidade e reatividade. Alguns solventes orgânicos têm restrições quanto ao seu uso em alimentos devido à toxicidade.
- A relação massa de solvente por massa de matéria-prima (S/F) está relacionada aos custos do processo. Deste modo, relações elevadas representam um alto consumo de solvente, estando diretamente relacionada ao aumento desses custos. Assim, a relação S/F é uma variável importante para obtenção do composto de interesse e na determinação da quantidade de solvente utilizada (VEGGI, 2009).

1.1.3.2 Extração sólido-líquido assistida por ultrassom

A extração assistida por ultrassom pode ser aplicada em diversas matrizes vegetais com o intuito de obter compostos bioativos, tendo como princípio a transferência de massa, ruptura celular e aumento na capacidade de penetração do solvente nas células. Esse processo apresenta como vantagens baixo custo, operação simples e menor tempo de execução, podendo ser empregado na extração de compostos termossensíveis (DONG et al. 2010; WANG; WELLER, 2006; MEIRELES, 2009).

O mecanismo de extração assistida por ultrassom envolve dois tipos de fenômenos físicos, sendo eles, a difusão através da parede das células e a saída do conteúdo dela (GAETE-GARRETÓN et al., 2011). Desta forma, as ondas ultrassônicas interagem com a matriz alterando suas propriedades físicas e químicas. Assim, o efeito de cavitação dessas ondas facilita a extração de compostos, pois promovem um aumento da taxa de transferência de massa por meio da ruptura da parede celular e consequentemente favorece a penetração do solvente na matriz vegetal. Portanto, os efeitos dessas ondas tornam-se atrativos em processos para obtenção de extratos naturais com maiores rendimentos (VINATORU, 2001).

Esses efeitos são resultados da cavitação, a qual é provocada pelos ciclos de expansão e contração da matéria causados durante a propagação das ondas ultrassônicas (VINATORU, 2001). A expansão leva à formação de bolhas de cavitação e a compressão é causada pelo aumento da temperatura e pressão levando ao colapso da bolha, resultando em uma onda de choque que passa por meio do solvente provocando um efeito mecânico de agitação (WANG; WELLER, 2006).

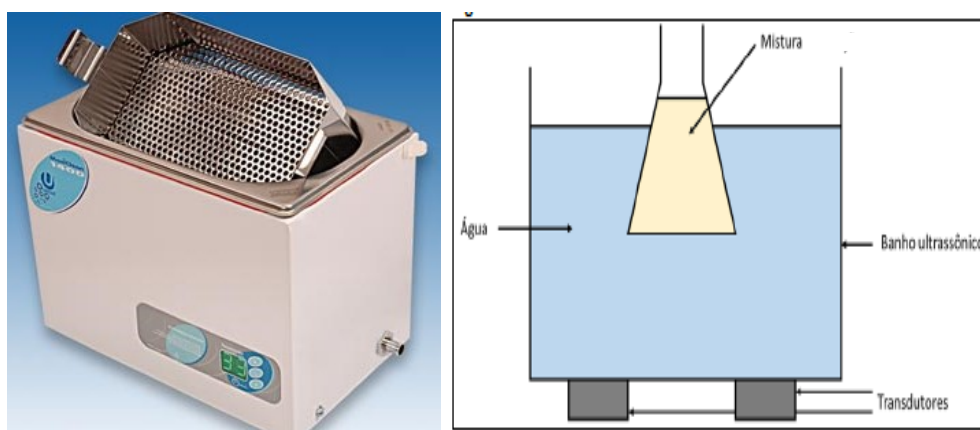
A intensidade do equipamento é um parâmetro utilizado para classificar as aplicações em ultrassom de baixa intensidade (LIU - *Low-Intensity Ultrasound*) com menos de 1 W.cm^{-2} e ultrassom de alta intensidade (HIU - *High-Intensity Ultrasound*) com $10\text{-}1000 \text{ W.cm}^{-2}$. A alta intensidade das ondas de ultrassom aumenta o processo de transferência de massa ao afetar a resistência interna e externa da parede celular, podendo ser aplicadas para modificar processos ou produtos por meio desta ruptura, enquanto que ultrassom de baixa intensidade é utilizado para monitoramento da qualidade de processos e produtos (VARDANEGA, 2013; VINATORU et al., 1997; MEIRELES, 2009).

Desta forma, há dois tipos de equipamentos mais utilizados, o banho ultrassônico e a sonda ultrassônica, os quais são constituídos basicamente por um gerador elétrico e um transdutor, sendo que esse último atua na conversão de energia elétrica em ultrassônica. Inicialmente o banho ultrassônico era utilizados na limpeza de vidrarias, sendo a sonda

destinada ao rompimento de células, no entanto foram adaptados no decorrer dos anos para aplicação em extrações assistidas por ultrassom (MASON, 1990).

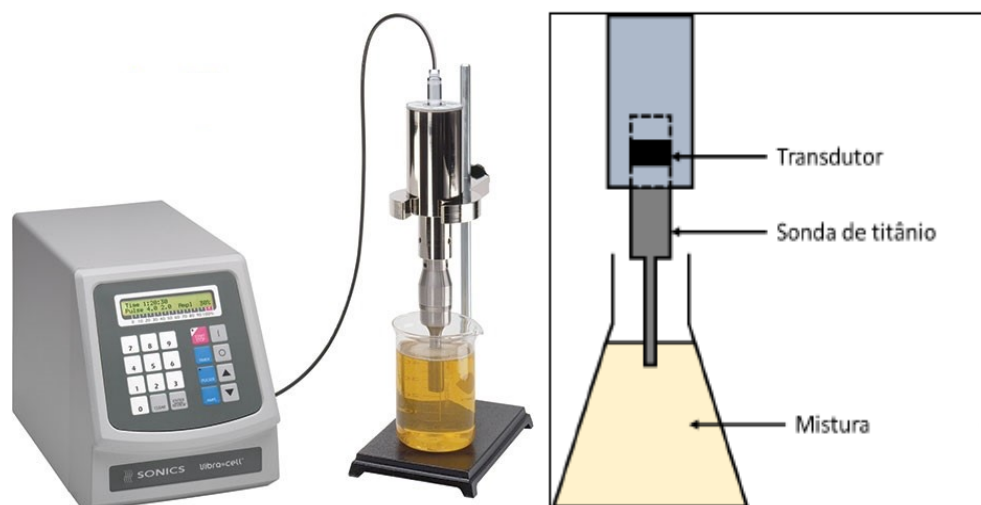
O banho ultrassônico (Figura 1.2) é o equipamento mais utilizado, no qual seus transdutores estão localizados na parte externa das paredes do banho promovendo a propagação das ondas ultrassônicas através do fluido presente no banho, sendo esse normalmente água. No entanto, apesar do baixo custo e confiabilidade, ele apresenta como desvantagens a baixa intensidade de cavitação dentro do frasco, devido à resistência de propagação da onda pelo frasco, além disso o campo ultrassônico não é uniforme dentro do banho (MASON, 1990).

Figura 1.2 - Banho ultrassônico.



Fonte: LUCAS, 2015.

Contudo, as sondas ultrassônicas (Figura 1.3) consistem de um transdutor acoplado em uma sonda, na qual é imersa diretamente na amostra. Desta forma, apesar do custo mais elevado em relação ao banho e grande aquecimento perto de sua extremidade, este equipamento apresenta maior intensidade e uniformidade na transmissão das ondas (MASON, 1990).

Figura 1.3 - Sonda ultrassônica

Fonte: LUCAS, 2015.

1.1.3.3 Extração sólido-líquido com agitação mecânica (*shaker*)

As técnicas de extração sólido-líquido, como maceração e *soxhlet*, que utilizam calor e agitação, têm como objetivo o aumento eficiência e rendimento do processo por meio da transferência de massa para o solvente extrator. Desta forma, a eficiência de uma extração depende de vários parâmetros, no qual a escolha apropriada do solvente, temperaturas elevadas e agitação mecânica são fatores que podem melhorar a obtenção dos compostos fenólicos (CAVALHEIROS, 2013).

A agitação mecânica proporciona um maior contato do solvente com a fase sólida, contribuindo com a extração. Esta técnica tem como vantagem o uso de equipamentos mais simples, de baixo custo e eficientes, os quais permitem a extração de várias amostras simultaneamente. Apesar disso, há um maior gasto de energia, necessitando de um tempo maior para obtenção dos resultados, quando comparado com a extração assistida por ultrassom, por exemplo (SCHWAB et al., 1999; CAVALHEIROS, 2013).

Diversos estudos utilizando agitação mecânica no processo de extração podem ser encontrados na literatura. Bindes et al. (2016), fizeram o uso de um *shaker* para a extração de compostos fenólicos do chá verde, utilizando uma rotação de 100 rotações por minuto (rpm) por 2 hora e meia, com solvente etanol 50 %. Já Sari (2016), realizou em seu estudo uma extração de compostos bioativos das folhas de cobraína (*Tabernaemontana catharinensis*) utilizando o *shaker* à 120 rpm, nas condições a 35°C e 65°C, variando o tempo em 30 e 60 minutos, tendo como solvente o etanol e acetato de etila. Com isso, foi obtido um maior teor

de compostos na condição utilizando etanol, a 65°C por 60 minutos. No estudo de Oliveira et al. (2016) realizaram o processo de extração de compostos fenólicos e antocianinas da casca de jabuticaba utilizando o *shaker* com seguintes parâmetros: rotação de 150 rpm, com diferentes concentrações de acetonitrila como solvente (0 a 100%), temperatura (25 °C a 55 °C), tempo (1 a 240 minutos) e relação S/F (25 a 250 mg/L). A melhor condição foi utilizando solvente a 60%, S/F igual a 10:1 (v/m), a 30 °C por 2 horas.

Os extratos obtidos a partir dessas extrações apresentam partículas em suspensão devido ao conteúdo de sólidos insolúveis como a pectina e outras macromoléculas, o que pode afetar as características sensoriais como cor e aroma do produto final. Assim, dependendo da aplicação desse extrato, no qual pode ser utilizado diretamente como ingrediente de outros produtos ou outra finalidade, é necessário a realização de uma clarificação com o intuito de melhorar a turbidez ou amenizar a intensidade do aroma característico.

1.1.4 Clarificação

Durante o processamento de frutas para a produção de suco, os compostos fenólicos, pectinas, polissacarídeos entre outros sólidos da composição são transferidos para o líquido, e resultam na turvação, dispersão das partículas ou sedimentação do mesmo. No entanto, a turbidez apresentada é pouco aceita pelos consumidores se tornando um problema (LACHOWICZA; OSZMIAŃSKIA; KALISZ, 2018).

Desta forma, para melhorar a cor, turbidez, aroma e estabilidade pode-se adotar um processo de clarificação. Além disso, os sólidos suspensos podem contribuir para o crescimento microbiano, no qual esta técnica pode ser de grande valia, melhorando o aspecto sensorial bem como preservando as características nutricionais. Esta técnica pode ser realizada por precipitação, hidrólise enzimática ou por meio da utilização de clarificadores, sendo os dois últimos os mais utilizados (PAL; PANDEY; SEN, 2018). Também, o uso de agentes clarificadores é considerado um processo simples, eficiente e barato, nos quais podem ser empregados a quitosana, gelatina, sílica e carvão ativo. Sendo assim, devido a busca por produtos mais saudáveis, o uso de agentes naturais e o estudo por novos clarificadores com boa biocompatibilidade se torna importante (ZHANGA et al., 2018).

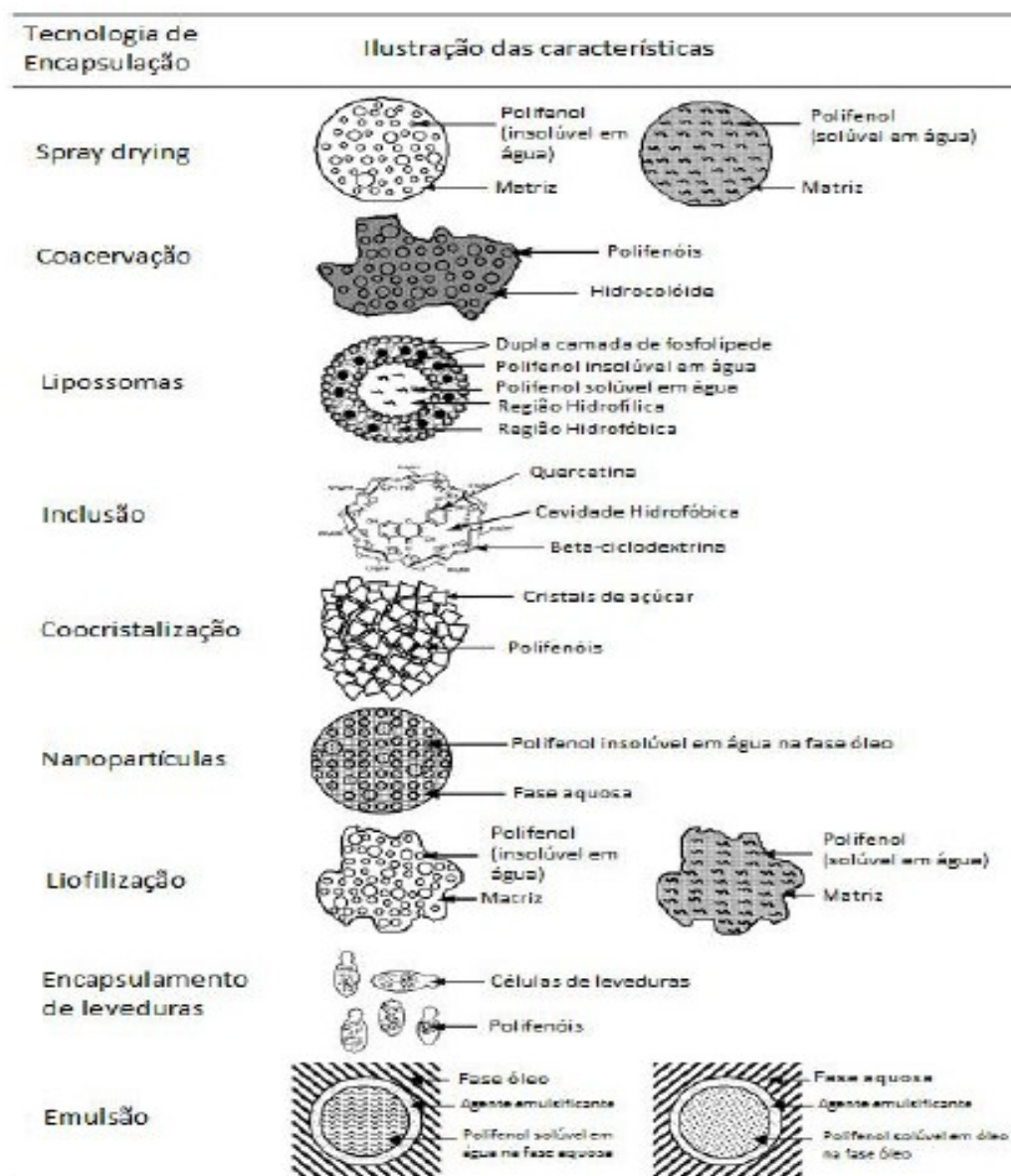
Outra alternativa que viabiliza a aplicação desses extratos são as secagens, as quais podem aumentar a vida útil do produto e facilitar os processos de transporte e armazenamento, podendo ou não alterar positivamente as características sensoriais, como cor e aroma da matéria-prima e produto final.

1.1.5 Secagem

O interesse por produtos obtidos a partir de extratos vegetais cresce a cada dia. No entanto, muitas vezes eles se apresentam na forma seca devido as vantagens tecnológicas em relação aos líquidos. Desta forma, os produtos em pó tendem a possuir maior estabilidade química, físico e química e microbiológica, bem como maior tempo de vida e concentração de compostos bioativos. Deste modo, há diversos métodos de secagens dentre eles incluem a liofilização e *spray drying* (OLIVEIRA; PETROVICK, 2010).

Com isso, nesses processos de secagem pode-se fazer uso de agentes adjuvantes, como albumina, goma arábica, lactose e maltodextrina, os quais têm a finalidade de reduzir a adesão do produto as paredes do equipamento, bem como melhorar as características do produto final. Alguns autores consideram a secagem com adjuvantes um tipo de microencapsulação dos componentes a serem secos, contudo, há divergências devido a estrutura das partículas secas, nas quais o material ativo fica disperso em toda a matriz encapsulante, diferente da encapsulação por coacervação complexa, por exemplo, em que o composto fica retido no centro da partícula (SOUZA et al., 2013).

Quando se faz uso de adjuvantes, as formas das partículas podem ser divididas basicamente em dois grupos, sendo o primeiro no qual o núcleo é concentrado no centro envolto por um filme contínuo de material de revestimento. Já o segundo, o núcleo se apresenta uniformemente disperso em uma matriz encapsulante. Desta forma, o produto seco obtido por *spray drying* pertencem ao segundo grupo, no qual o núcleo se encontra disperso como microgotas dentro da matriz seca, como apresentado na Figura 1.4 (RÉ, 1998).

Figura 1.4 - Estruturas das partículas

Fonte: CANO-HIGUITA; VÉLEZ; TELIS, 2014.

Assim, para a secagem em liofilizador, as partículas secas possuem uma estrutura uniforme e de porosidade fina como apresentado na Figura 1.4, permitindo uma rápida reidratação, podendo ser utilizadas em dietas para substituir ou complementar, em parte, um produto *in natura* (MENDES, 2012). Além disso, de acordo com Kaushik e Roos (2007) e Fang e Bhandari (2010), o vácuo gerado pela liofilização, pode promover a desuniformidade das partículas secas, sendo que os tamanhos variam entre 200 e 300 μm .

Portanto, a liofilização é um processo de secagem, na qual a retirada de umidade da matéria-prima, previamente congelada, é feita por sublimação. O processo ocorre com o congelamento prévio do produto, seguida da remoção da água. A liofilização ocorre em torno

de -40 °C e, em seguida, com o aumento gradativo da temperatura, a água congelada é sublimada (MENDES, 2012).

A liofilização proporciona a manutenção das características nutricionais e sensoriais do produto final, bem como da cor e sabor. Entretanto, o processo é lento apresentando alto custo, devido ao congelamento e redução da pressão, deste modo, agregando valor ao produto.

Desta forma, além da liofilização outros métodos, como a *spray drying*, podem ser utilizados como processo de secagem. Portanto, a *spray drying* é uma das técnicas mais utilizada na indústria de alimentos devido sua praticidade, rapidez e boa relação custo-benefício (CARMO; FERNANDES; BORGES, 2015).

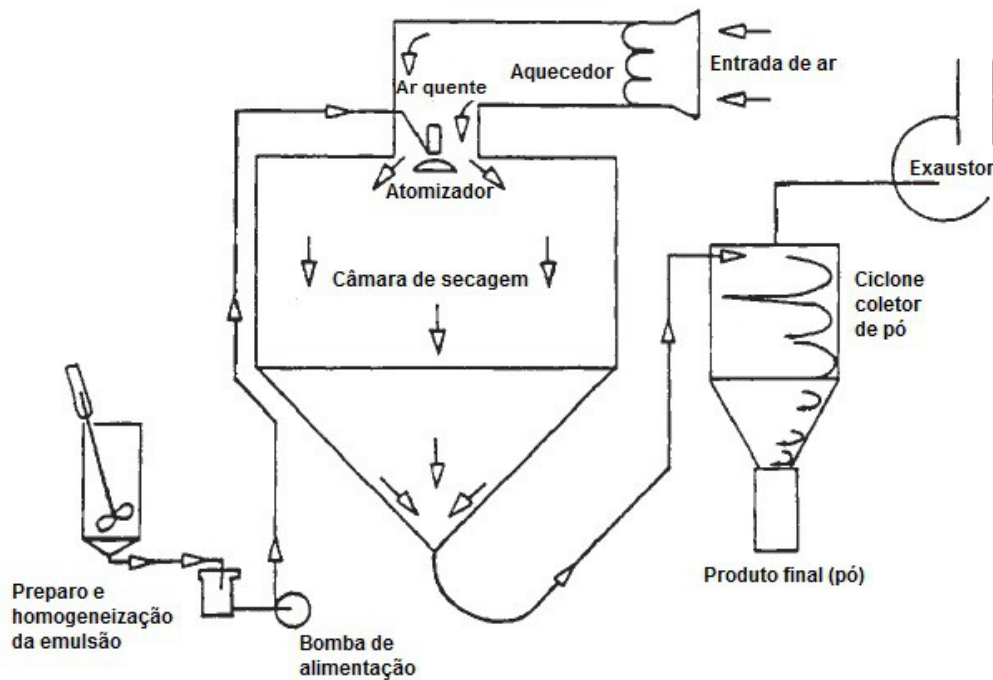
A *spray drying* se dá pela secagem de pequenas gotículas de soluções, suspensões ou emulsões, no qual são transformadas em pó pelo uso de ar quente. Esta técnica é uma das mais utilizadas podendo ser aplicada a diversas matérias-primas, no qual são obtidas partículas de tamanho e umidade controlada. No entanto, processos de secagens que envolvem temperatura elevada podem afetar a composição nutricional do produto, sendo, portanto, necessário um controle adequado das condições do operacionais, como o uso de adjuvantes, visando a preservação de compostos ativos presente na matéria-prima (ARARUNA et al., 2013).

Desta forma, diversos parâmetros operacionais devem ser observados, como a temperatura de entrada e saída, velocidade de alimentação, concentração de sólidos totais para um melhor rendimento e qualidade do produto seco (SOUZA et al., 2013).

No processo de *spray drying* não há necessidade de interromper a secagem caso alguma condição de operação seja alterada, bem como a grande área superficial das gotículas facilita a troca térmica e transferência de massa, aumentando o rendimento e rapidez do processo. Portanto, a técnica pode ser aplicada em produtos termossensíveis, uma vez que o tempo de operação é muito pequeno, não causando danos significativos ao produto (CARMO; FERNANDES; BORGES, 2015; CALEFFI, 2014).

A secagem em *spray dryer* envolve quatro etapas, sendo elas o preparo, a homogeneização e aspersão da solução, seguida da desidratação da solução atomizada. A Figura 1.5 – Esquema de funcionamento do spray dryer

apresenta um esquema do funcionamento do equipamento (CARMO; FERNANDES; BORGES, 2015; CALEFFI, 2014).

Figura 1.5 – Esquema de funcionamento do *spray dryer*

Fonte: CALEFFI, 2014.

A qualidade do produto seco obtido por *spray drying* depende das condições de operação. Deste modo, a taxa de alimentação do atomizador deve ser ajustada garantindo que as gotículas atinjam o nível desejado de secagem antes de entrar em contato com a superfície da câmara do *spray dryer*. Já a temperatura do ar de entrada (100-220 °C) promove uma rápida formação de uma membrana semipermeável entorno das gotas. Caso a temperatura seja baixa, a taxa de evaporação lenta leva a formação de partículas com membranas de alta densidade, alto teor de umidade, diminuição da fluidez do pó e facilidade de aglomeração. Por outro lado, altas temperaturas podem causar degradação dos compostos de interesse ou ainda perda de compostos voláteis (CARMO; FERNANDES; BORGES, 2015).

Apesar da influência de diversos parâmetros, esse tipo de partículas apresenta um tamanho de 100 µm, em média, tendo o tipo do bico atomizador utilizado no processo, uma grande influência sobre a distribuição do tamanho das mesmas. O tamanho das gotículas, o controle da dispersão e a homogeneidade do *spray* são fatores que devem ser levados em conta durante o processo (RÉ, 1998).

No processo de secagem por *spray drying*, a primeira etapa é o preparo da solução da matéria-prima. Nesta etapa, pode-se fazer uso ou não de adjuvante, no qual é misturado ao extrato e homogeneizado vigorosamente. O *spray dryer* é então alimentado com a solução,

sendo dispersa na câmara pelo bico atomizador. O ar de secagem flui em uma direção concorrente ou contracorrente e o produto seco é recolhido no fundo do secador. As partículas secas podem ser facilmente reidratadas na maioria das vezes em água, no qual a solubilidade pode ser controlada alterando o pH, força iônica ou solubilidade do agente adjuvante utilizado (RÉ, 1998).

REFERÊNCIAS

- ALVES, K. S. Análise da aceitabilidade de preparações com frutos do Cerrado: Baru e Jenipapo. **Faculdade de Ciências da Educação e Saúde**. Brasília, 2011.
- ARARUNA, S. M. et al. Influence of process conditions on the physicochemical characteristics of cumaru (*Amburana cearensis*) powder produced by spray drying. **Revista Brasileira de Farmacognosia**. Vol. 23, n.1, p. 132-137, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0102-695X2012005000141>
- AZMIR, J. et al. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 426–436, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.014>
- BENTES, A. S.; MERCADANTE, A. Z. Influence of the stage of ripeness on the composition of Iridoids and phenolic compounds in genipap (*Genipa americana* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol. 62, n.44, p. 10800–10808. 2014. <https://doi.org/10.1021/jf503378k>
- BINDES, M. M. M ; FERREIRA, F. B. ; CARDOSO, V. L. ; REIS, M. H. M. . Extraction of phenolic compounds from the leaves of *Camellia sinensis* by aqueous ethanol. **Ciência & Tecnologia: Fatec-JB**, v. 8, p. 23, 2016.
- BORGES, E. S.; REZENDE, C. M. Main aroma constituents of genipap (*Genipa americana* L.) and bacuri (*Platonia insignis* M.). **Journal of Essential Oil Research**, n. 12, p. 71-74, 2000. <https://doi.org/10.1080/10412905.2000.9712046>
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Políticas de Saúde, Coordenação-Geral da Política de Alimentação e Nutrição. **Alimentos regionais brasileiros**. Brasília, DF, 2002. 140 p.
- BUTLER, M. F.; YIU-FAI, N. G.; PUDNEY, P. D. A. Mechanism and Kinetics of the Crosslinking Reaction between Biopolymers Containing Primary Amine Groups and Genipin. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 41, p. 3941-3953, 2003. <https://doi.org/10.1002/pola.10960>
- CALEFFI, T. S. L. **Microencapsulação de polpa de amora-preta por coacervação e spray drying**. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

- CANO-HIGUITA, D. M.; VÉLEZ, H. A. V.; TELIS, V. R. N. Microencapsulation of turmeric oleoresin in binary and ternary blends of gum arabic, maltodextrin and modified starch. **Food Science and Technology**. vol.39 no.2, Lavras, 2014.
- CARMO, E. L.; FERNANDES, R. V. B.; BORGES, S. V. Microencapsulação por *spray drying*, novos biopolímeros e aplicações na tecnologia de alimentos. **Journal of Chemical Engineering and Chemistry** - Vol. 01 N. 02. 2015. <https://doi.org/10.18540/2446941601022015030>
- CARRERAS, N. L.; MIGUEL, M.; ALEIXANDRE, A. Propiedades beneficiosas de los terpenos iridoides sobre la salud: Beneficial health properties of iridoids terpenes. **Nutr. clin. diet. hosp.** Espanha. 2012.
- CAVALHEIROS, C. V. **Extração de Compostos Fenólicos Assistida por Ultrassom e Determinação de Ácidos Graxos e Minerais em Folhas de Olea Europaea L.** 2013. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos)- Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2013.
- DJERASSI, C.; GRAY, J.D.; KINCL, F. Isolation and Characterization of Genipin. **Journal of Organic Chemistry**, v. 25, p. 2174–2177, 1960. <https://doi.org/10.1021/jo01082a022>
- DONG, J. et al. Investigation on ultrasound-assisted extraction of salvianolic acid B from *Salvia miltiorrhiza* root. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 1, p. 61–65, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.05.006>
- FANG, Z.; BHANDARI, B. Encapsulation of polyphenols: A Review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, p. 510-523, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2010.08.003>
- FONSÊCA, G. D. **Micropartículas contendo nanopartículas de quitosana usando sulfato de sódio e genipina para liberação modificada da triancinolona: obtenção, caracterização e estudo em células tumorais.** 2015. Dissertação (Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2015.
- GAETE-GARRETÓN, L. et al. Ultrasonically enhanced extraction of bioactive principles from *Quillaja Saponaria* Molina. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 51, n. 5, p. 581–585, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2010.12.012>
- HAMACEK, F. R. et al. Caracterização física e físico-química de jenipapo (*Genipa americana* L.) do cerrado de minas gerais. **Alim. Nutr.; Braz. J. Food Nutr.**, v. 24, n. 1, p. 73-77. Araraquara, 2013.
- KAUSHIK, V.; ROOS, Y.H. Limonene encapsulation in freeze-drying of gum Arabicsucrose-gelatin systems. **Food Science and Technology**, v. 40, p. 1381-1391, 2007.
- KHODDAMI, A.; WILKES, M. A.; ROBERTS, T. H. Techniques for analysis of plant phenolic compounds. **Molecules**, n.18, p. 2328–2375. 2013. <https://doi.org/10.3390/molecules18022328>

- LACHOWICZA, S.; OSZMIANŃSKIA, J.; KALISZ, S. Effects of various polysaccharide clarification agents and reaction time on content of polyphenolic compound, antioxidant activity, turbidity and colour of chokeberry juice. **Food Science and Technology**. V.92, p. 347–360, 2018.
- LUCAS, A. V. **Ultrassom na Engenharia Química. Utilização industrial, pesquisas e perspectivas para o futuro**. 2015, 46 p. Engenharia Química - Universidade de São Paulo. Lorena, 2015.
- MAIRESSE, L. A. S. **Avaliação da bioatividade de extratos de espécies vegetais, enquanto excipientes de aleloquímicos**. 2005. Tese (Programa de Pós-Graduação em Agronomia) - Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2005.
- MASON, T. J. **Critical Reports on Applied Chemistry**. London: Elsevier Applied Science for Society of Chemical Industry, v. 28 - Chemistry With Ultrasound, 1990.
- MEIRELES, M. A. A. **Extracting Bioactive Compounds for Food Products - Theory and Applications** Contemporary food engineering. 486f. 2009.
- MENDES, L. G. **Microencapsulação do corante natural de urucum: uma análise da eficiência da goma do cajueiro como material de parede**. Dissertação (Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2012.
- MOURA, R. S. **Diversidade genética e germinação de jenipapo**. Dissertação (Programa de pós-graduação em Agricultura e Biodiversidade) – Universidade Federal de Sergipe. Sergipe. 2014.
- NÁTHIA-NEVES, G. et al. Extraction of bioactive compounds from genipap (*Genipa americana* L.) by pressurized ethanol: Iridoids, phenolic content and antioxidant activity. **Food Research International**. 1-10 p. Campinas, 2017.
- OLIVEIRA, A. L. et al. Elemental contents in exotic brazilian tropical fruits evaluated by energy dispersive x ray fluorescence. **Scientia. Agrícola**, Lavras, v. 63, n. 1, p. 82-84, 2006.
- OLIVEIRA, O. W.; PETROVICK, P. R. Secagem por aspersão (*spray drying*) de extratos vegetais: bases e aplicações. **Rev. bras. farmacogn.** vol.20, no.4, Curitiba, 2010.
- OLIVEIRA, V. B. et al. Efeito de diferentes técnicas extrativas no rendimento, atividade antioxidante, doseamentos totais e no perfil por clacdad de dicksonia sellowiana (presl.). Hook, dicksoniaceae. **Rev. Bras. Pl. Med.**, Campinas, v.18, n.1, supl. I, p.230-239, 2016.
- ONO, M.; et al. Iridoid glucosides from the fruit of *Genipa americana*. **Chemical Pharmaceutical Bulletin**, v. 53, n. 10, p. 1342-1344, 2005. <https://doi.org/10.1248/cpb.53.1342>
- PAL, P.; PANDEY, J. P., SEN, G. Grafted Sesbania Gum: A Novel Derivative for Sugarcane Juice Clarification. **International Journal of Biological Macromolecules**. Vol. 114, p. 349-356, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.123>

- RE, M. I. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology: An International Journal**, p. 1195-1236. 1998.
- RENHE et al. Obtenção de corante natural azul extraído de frutos de jenipapo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Vol. 44, n.6, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2009000600015>
- REZENDE, L. C. **Avaliação da atividade antioxidante e composição química de seis frutas tropicais consumidas na Bahia**. 2010. 118 f. Dissertação (programa de pós graduação em Química) - Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2010.
- ROCHA, B. C. A. **Extração e caracterização do óleo essencial de tomilho (*Thymus vulgaris*)**. 2013. 105p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2013.
- SANTANA NETA, L. G. **Caracterização e avaliação do potencial de bioativos e atividade antioxidantes de *Genipa americana* L desidratado**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) - Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2014.
- SARI, R. **Otimização da extração de compostos fenólicos e avaliação do potencial antioxidante e antibacteriano das folhas de (*Tabernaemontana catharinensis*)**. 2016, 48 f. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016.
- SCHWAB, A. P. et al. Extraction of Petroleum Hydrocarbons from Soil by Mechanical Shaking. **Environ. Sci. Technol**, vol. 33, 1940-1945 p., 1999.
- SEIFRIED, H. E. et al. A review of the interaction among dietary antioxidants and reactive oxygen species. **Journal of Nutritional Biochemistry**, V.18, p. 567- 579, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jnutbio.2006.10.007>
- SOUZA, A. V. et al. Aplicação da secagem por spray drying para a produção de extratos vegetais secos. **Revista Científica Unilago**. p. 181-193. 2013.
- SOUZA, C. N. **Características físicas, físico-químicas e químicas de três tipos de jenipapos (*Genipa americana* L)**. Dissertação (Programa de pós-graduação em Produção Vegetal) – Universidade Estadual de Santa Cruz. Bahia. 2007.
- SUAVE, J. et al. Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas. **Revista Saúde e Ambiente** / Health and Environment Journal, v. 7, n. 2, dez. 2006.
- VARDANEGA, R. **Obtenção de saponinas de raízes de ginseng brasileiro (*Pfaffia glomerata*) por extração dinâmica a baixa pressão assistida por ultrassom**. 2013, 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2013.
- VARZAKAS, T.; TZIA, C. Food Engineering Handbook: Food Process Engineering. 944 p. Ed. **Taylor & Francis USA**. 2014.

- VEGGI, P. C. **Obtenção de extratos vegetais por diferentes métodos de extração: Estudo experimental e simulação de processos**. 2009, 165 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2009.
- VENDRUSCOLO, M. H. **Obtenção de iridoides de espécies nativas da flora do Rio Grande do Sul, modificações estruturais, determinação da atividade anti-*Leishmania amazonensis* in vitro e modelagem molecular**. 136 f. 2017. Dissertação (Programa de pós-graduação em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2017.
- VINATORU, M. An Overview of the Ultrasonically Assisted Extraction of Bioactive. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 8, p. 303–313, 2001. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(01\)00071-2](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(01)00071-2)
- VINATORU, M. et al. The use of ultrasound for the extraction of bioactive principles from plant materials. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 4, n. 2, p. 135–139, 1997. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(97\)83207-5](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(97)83207-5)
- WANG, L.; WELLER, C. L. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. **Trends in Food Science and Technology**, v. 17, n. 6, p. 300–312, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2005.12.004>
- ZHANGA, Q. et al. Clarification effect of collagen hydrolysate clarifier on chrysanthemum beverage. **Food Science and Technology**. Vol. 91, p. 70-76, 2018.

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DA POLPA E CASCA DE JENIPAPO (*Genipa americana L.*)

RESUMO

O Brasil apresenta uma grande variedade de frutos ricos em sua composição. Desta forma, tanto a casca quanto a polpa de frutos como o jenipapo possuem componentes benéficos a saúde, tornando o seu estudo importante para o melhor aproveitamento de suas funcionalidades. Deste modo, objetivo deste trabalho é a extração de compostos bioativos da casca e polpa do jenipapo por diferentes técnicas. Foi avaliado o melhor método de extração dos compostos da casca e polpa do jenipapo *in natura*, analisando quanto ao teor de fenólicos totais e atividade antioxidante para cada tratamento. Foram testados os métodos de extração utilizando banho ultrassônico, sonda ultrassônica e *shaker* variando a temperatura (40, 60, 70, 80 e 90 °C). A partir dos resultados, foi verificada uma maior concentração de compostos fenólicos presentes na polpa do jenipapo a partir da extração por sonda ultrassônica a 40 °C, indicando a eficiência da aplicação das ondas diretamente na amostra. Já em relação a casca, o melhor método foi utilizando o *shaker* a 80°C. As análises de atividade antioxidante mostraram que as condições foram eficientes no processo de extração resultando na extração e preservação dos compostos ativos.

Palavras-chave: Processamento. Cerrado. Bioma. Resíduo. Bioativo.

2.1 INTRODUÇÃO

O cerrado do Brasil possuiu uma grande biodiversidade apresentando diversas espécies de frutos, sendo alguns pouco conhecidos e tampouco estudados, como o jenipapo. Nesse bioma são encontradas frutas nativas e exóticas, as quais tem grande potencial econômico, nutricional e funcional. Desta forma, torna-se o consumo de frutos tropicais uma boa opção, contribuindo para a economia local bem como a divulgação de frutos do bioma brasileiro (SOUZA et al., 2012).

Os processamentos de frutas geram resíduos com diferentes características que comumente são destinados à compostagem ou produção de ração animal, não se aproveitando plenamente o seu potencial, os quais apresentam atividade antioxidante, alto índice de carboidratos, fibras, propriedades de bioabsorção, dentre outros (SIMIÃO, 2011; REBELLO, 2013).

No entanto, com a crescente ideia de desenvolvimento sustentável e produção mais

limpa, houve um aumento da responsabilidade das indústrias com relação ao impacto ambiental gerado com os processamentos (SIMIÃO, 2011). Portanto, torna-se necessário um melhor aproveitamento de resíduos de frutas, como o do jenipapo, uma vez que o destino inadequado também está associado a perdas econômicas e nutricionais. A casca do jenipapo representa cerca de 12,5% da massa total da fruta possuindo poucos estudos em relação a sua aplicação (REBELLO, 2013).

Cabe salientar, a casca do jenipapo apresenta em sua composição fibras, minerais, carboidratos e compostos bioativos. Dentre os compostos, estão presentes os iridóides os quais tem a estrutura química baseada no esqueleto ciclopentano-[C]-pirano, iridóides carbocíclicos (RENHE et al., 2009).

Foram identificados no jenipapo a presença dos iridoides genipina, ácido genipínico, geniposídeo, sigmasterol, β -sitosterol, dentre outros. O geniposídeo é um composto bioativo presente em maior quantidade no fruto representando cerca de 70% dos compostos presentes. No entanto, o geniposídeo e a genipina podem ser encontrados tanto na polpa quanto na casca do jenipapo. Alguns estudos relatam que a genipina possui ação anti-inflamatória e anticarcinogênica, atuando também no controle do colesterol, enquanto o geniposídeo e ácido geniposídico apresentam atividade purgativa (RENHE et al., 2009).

Para extração desses compostos, várias técnicas podem ser utilizadas sendo elas convencionais (sohxlet, maceração), as quais apresentam simplicidade e baixo custo de operação e as não convencionais (ultrassom, fluido supercrítico, micro-ondas). Sendo que os métodos não convencionais geralmente proporcionam menor tempo de extração, maior rendimento e podendo ter menor impacto ambiental (KHODDAMI et al., 2013).

Uma técnica que está sendo bastante utilizada é a extração assistida por ultrassom, na qual as ondas sonoras promovem a compressão e descompressão em meio líquido criando bolhas. Assim, quando essas bolhas explodem ao atingirem um volume crítico durante a compressão, altas temperaturas e pressões são produzidas rompendo as paredes celulares da matéria-prima, resultando em uma melhor extração (GONZÁLEZ-CENTENO et al., 2014). Existem dois tipos de equipamento, o banho ultrassônico e a sonda ultrassônica, sendo que o banho é o mais utilizado. No banho ultrassônico as ondas são emitidas no fundo da cuba atingindo a matéria-prima situada dentro do equipamento. Já a sonda é utilizada diretamente na amostra, apresentando uma maior eficiência (DOLATOWSKI; STASIAK, 2012).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos dos métodos de extração, bem como a influência da temperatura na extração de compostos bioativos da polpa e casca do jenipapo utilizando os equipamentos *shaker*, banho ultrassônico e sonda ultrassônica.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

Os jenipapos foram adquiridos no Ceasa de Uberlândia-MG, sendo posteriormente despulpados, embalando à vácuo (cascas e polpas separadas) e congeladas no laboratório de engenharia de alimentos da Universidade Federal de Uberlândia no *campus* em Patos de Minas.

Para verificar a melhor concentração de amostra para as extrações, foram realizadas previamente extrações da polpa e casca de jenipapo *in natura* utilizando sonda ultrassônica (amplitude 70%, 20 kHz, 500 watt) e variando as concentrações de massa de matéria-prima por volume de solvente (0,2; 0,33; 0,4 e 0,5 g/mL). Portanto, água destilada foi utilizada para a extração à 60°C. As amostras foram primeiramente trituradas com água utilizando um liquidificador, e adicionadas em béqueres. Cada extração ocorreu por 45 min em triplicata sendo analisada quanto ao teor de compostos fenólicos (MADRONA et al., 2018). A melhor concentração se deu a 0,2 g/mL (5:1), sendo esta concentração utilizada para todas as extrações deste trabalho.

As extrações dos compostos bioativos foram realizadas para a polpa e casca do jenipapo *in natura*, variando o equipamento (*shaker* (SL-223) (120 rpm), banho ultrassônico (Unique, USC-1400, 40 kHz) e sonda ultrassônica) bem como a temperatura (40, 60, 70, 80 e 90 °C). A partir de testes preliminares, água destilada foi utilizada para a extração em uma concentração de solvente por massa de matéria-prima (S/F) no valor de 5:1. As amostras foram primeiramente trituradas com água utilizando um liquidificador, e adicionadas em erlenmeyers. Cada extração ocorreu por 45 minutos em triplicata de acordo com a metodologia de Madrona et al. (2018).

Foi realizado um estudo cinético acompanhando a concentração de compostos fenólicos em relação ao tempo de extração. Desta forma, foram realizadas extrações para a polpa do jenipapo utilizando o *shaker* a 60°C até um tempo total de 2 h e 40 min. As amostras foram analisadas quanto ao teor de compostos fenólicos pelo método de Singleton & Rossi (1965).

Foram realizadas análises de fenólicos totais utilizando o método de folin-ciocalteau proposto por Singleton & Rossi (1965) para as amostras do estudo cinético e as amostras de cada extrato. Desta forma, foram adicionados em um tubo de ensaio 0,125 mL de extrato, 0,125 mL de reagente folin-ciocalteau (marca Sigma-Aldrich) e 2,25 mL de solução de carbonato de sódio a 2,8 %. O conteúdo foi misturado e mantido durante 30 minutos à

temperatura ambiente (25 °C) e ao abrigo da luz. Em seguida, foi realizada a determinação da concentração de fenólicos totais utilizando um espectrofotômetro (Ionlab, Wavelength, IL-226) no comprimento de onda de 725 nm. Foi utilizado como padrão o ácido gálico (marca Sigma-Aldrich), sendo a concentração expressa como miligramas de equivalentes de ácido gálico por grama de polpa de jenipapo *in natura* (mgEAG /g).

Para análise da atividade antioxidante dos extratos de casca e polpa *in natura* de jenipapo foi realizado o procedimento de acordo com Sanchez-Moreno et al. (1998) adaptado. Desta forma, foram adicionados em um tudo de ensaio 0,1 mL de amostra e 2,46 mL de radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazilo (DPPH) (marca Sigma-Aldrich) na concentração de 2,4 mg/100mL de etanol 50%. Os tubos foram agitados e armazenados em local escuro em temperatura ambiente por 50 minutos. Em seguida, a absorbância foi lida em espectrofotômetro no comprimento de onda de 515 nm. A análise foi realizada em triplicata, sendo a capacidade de sequestrar o radical expresso como a porcentagem de declínio da absorbância em relação ao controle (0,1 mL de água com 2,46 mL de DPPH). A porcentagem de DPPH reduzida (% DPPH) foi calculada utilizando a Equação 1:

$$\%DPPH = \left(\frac{ABS_C - ABS_A}{ABS_C} \right) * 100 \quad (1)$$

Sendo, ABS_C é a Absorbância do controle e ABS_A é a Absorbância da amostra.

Todas as análises foram comparadas com o extrato controle, no qual foi obtido a partir da casca e polpa do jenipapo sem o uso de aquecimento, ou seja, o processo de extração se deu em repouso em temperatura ambiente (25°C).

As análises estatísticas foram realizadas no *software Action Stat*, versão 3.5.152.34 build 4 (Statcamp, Campinas, São Paulo, Brasil) utilizando o nível de significância de 5 %. Os efeitos do fator principal sobre o teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante foram determinados por meio da análise de variância (ANOVA) e, se necessário, do teste de Tukey, de acordo com o seguinte modelo:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_i,$$

Sendo, Y_i é a variável resposta na i -ésima observação; x_i representa o valor da variável explicativa temperatura; ε_i é uma variável aleatória que representa o erro experimental; β_0 e β_1 são os parâmetros do modelo, que serão estimados, e que definem a reta de regressão.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Visando verificar qual a melhor concentração de amostra para obtenção dos extratos, foram realizados testes variando a concentração de gramas de matéria-prima por 100 mL de solvente sendo os resultados apresentados na Tabela 2.1. A menor concentração obteve-se melhores resultados, portanto, foi utilizada a concentração de 0,2 g/mL (1:5) de amostra por solvente para todos os extratos utilizados neste trabalho.

Tabela 2.1 - Teor de compostos fenólicos em diferentes concentrações de amostra

Concentração (g/100mL)	Fenólicos Polpa (mgEAG/g)	Fenólicos Casca (mgEAG/g)
50	4,68 ± 0,35 ^A	6,97 ± 0,01 ^A
40	5,16 ± 0,41 ^{AB}	7,96 ± 0,2 ^{AB}
33,33	6,8835 ± 0,63 ^B	9,11 ± 0,00 ^B
20	10,07 ± 0,10 ^C	9,97 ± 0,55 ^B

*Médias de tratamento seguidas por diferentes letras (X – Z) na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

A partir das análises realizadas, foram encontradas as concentrações de compostos fenólicos totais na polpa e casca do jenipapo *in natura*, as quais estão representadas na Tabela 2.2 e Tabela 2.3.

Tabela 2.2 - Teor de compostos fenólicos totais (mgEAG/g) do extrato da polpa de jenipapo

	<i>Shaker</i>	Banho	Sonda
40°C	9,37±0,08 ^{AX}	4,34±0,23 ^{AY}	11,05±0,08 ^{AZ}
60°C	7,90±0,20 ^{BX}	4,34±0,58 ^{AY}	8,31±0,08 ^{BX}
70°C	7,50±0,02 ^{CX}	5,12±0,76 ^{AY}	9,31±0,02 ^{CX}
80°C	6,31±0,03 ^{DX}	8,73±0,05 ^{BY}	9,51±0,01 ^{CZ}
90°C	6,05±0,07 ^{DX}	7,50±0,16 ^{BY}	8,81±0,06 ^{BZ}
Controle ¹	8,08±0,07 ^B	8,08±0,07 ^B	8,08±0,07 ^B

*Médias de tratamento seguidas por diferentes letras (X – Z) na linha e (A – D) na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

¹ Extrato obtido a partir da amostra em repouso em temperatura ambiente (25°C).

Observando a Tabela 2.2, pode-se perceber que o aumento da temperatura influenciou negativamente no teor de compostos fenólicos utilizando os equipamentos *shaker* e sonda

ultrassônica. Esses resultados podem ser devido a agitação proporcionada pelo *shaker*, que em excesso pode promover a oxidação devido o contato dos compostos com o oxigênio. Além da agitação, temperaturas excessivas podem degradar compostos sensíveis, assim, a sonda ultrassônica apresenta um aquecimento em sua extremidade o que juntamente com a temperatura do sistema pode ter influenciado negativamente na concentração de compostos fenólicos (BENETT et al., 2013).

Também, pode-se perceber que em algumas condições a sonda ultrassônica e o *shaker* apresentaram teores de compostos fenólicos maiores que o obtido pelo extrato controle. Esse comportamento se justifica, pois, a técnica de extração com agitação e aquecimento, como a realizada pelo *shaker*, tem como vantagens o uso de equipamentos mais simples, de baixo custo e eficientes, os quais permitem a extração de várias amostras simultaneamente. Apesar disso, há um maior gasto de energia, necessitando de um tempo maior para obtenção dos resultados, quando comparado como, por exemplo, a extração assistida por ultrassom ou utilizando fluido supercrítico (SCHWAB et al., 1999; CAVALHEIROS, 2013).

Entretanto, a agitação mecânica proporciona um maior contato do solvente com a fase sólida, contribuindo com a extração, o que justifica o valor superior ao se utilizar o *shaker* a 40°C quando comparado com o extrato controle (INCROPERA et al., 2008; ORDENES et al., 2008). Além disso, ele proporciona um aquecimento com distribuição uniforme por ser uma câmara com temperatura controlada e agitação completa do frasco, no qual aumenta a difusão do solvente na amostra e com isso melhora a transferência de massa no sistema água/matéria-prima, e consequentemente contribuindo com o rendimento.

Percebe-se que, em quase todas as temperaturas pode ser verificado que o uso do banho ultrassônico promoveu menor extração de compostos em relação aos outros equipamentos. Isso pode ser justificado, devido à baixa frequência do banho 40Hz e por haver perda na distribuição da energia no banho, visto que o gerador de frequência se encontra preso no fundo da cuba, assim, o tamanho do equipamento e a posição da amostra dentro do banho, pode influenciar na eficiência da extração. Entretanto, as sondas apresentam como vantagem a transmissão da energia diretamente na amostra, contribuindo para uma melhor extração, bem como a agitação uniforme do *shaker* (LUQUE-GARCÍA; CASTRO, 2003).

Portanto, o melhor valor de extração foi de $11,05 \pm 0,08$ mgEAG/g de polpa de jenipapo ao se utilizar a sonda ultrassônica a 40°C, o que já era esperado, pois, esta técnica promove uma extração eficiente mesmo utilizando baixas temperaturas devido ao fenômeno de cavitação como relatado nos estudos de Wang e Weller (2006).

O jenipapo possui cerca de 12% de casca, as quais muitas vezes são descartadas. No

entanto, esse resíduo apresenta componentes de interesse tecnológico e biológico podendo ser aproveitado trazendo benefícios nutricionais e econômicos (SINGH et al., 2018). Portanto, a Tabela 2.3 apresenta os teores de compostos fenólicos para a casca do jenipapo.

Tabela 2.3 - Teor de compostos fenólicos totais (mgEAG/g) do extrato da casca de jenipapo

	<i>Shaker</i>	Banho	Sonda
40°C	4,87±0,21 ^{AX}	6,99±0,04 ^{AY}	8,03±0,04 ^{AZ}
60°C	7,27±0,26 ^{BX}	6,28±0,27 ^{BX}	6,60±0,27 ^{BX}
70°C	7,44±0,04 ^{BX}	5,63±0,17 ^{CEY}	6,50±0,17 ^{BZ}
80°C	9,71±0,03 ^{CX}	5,31±0,03 ^{CY}	7,34±0,03 ^{CZ}
90°C	8,95±0,03 ^{DX}	4,27±0,02 ^{DY}	6,45±0,02 ^{BZ}
Controle	5,90±0,07 ^E	5,90±0,07 ^{BE}	5,90±0,07 ^D

*Médias de tratamento seguidas por diferentes letras (X – Z) na linha e (A – E) na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

A partir dos resultados para a casca do jenipapo apresentados na Tabela 2.3, pode ser verificado que o aumento da temperatura proporcionou uma maior extração de compostos ao se utilizar o *shaker*, visto que, maiores temperaturas podem diminuir a viscosidade do extrato, contribuindo para a transferência de massa e consequentemente melhorando a extração (MAGALHÃES et al., 2018). No entanto, altas temperaturas podem degradar os compostos presentes na matriz vegetal, justificando a diminuição no teor de compostos fenólicos ao se utilizar os outros métodos. Portanto, de uma forma geral, o melhor valor de extração de compostos fenólicos foi de 9,71±0,03 mgEAG/g de casca de jenipapo ao se utilizar o *shaker* a 80 °C.

Os valores encontrados neste estudo apresentam próximo ao encontrado por Porto et al. (2014), no qual foi de 8,57±0,05 mgEAG/g utilizando o jenipapo seco. Já Santana Neta (2014) encontrou no extrato aquoso da polpa de jenipapo *in natura* 1,06±0,05 mg/g de fenólicos totais e Rezende et al. (2009) obtiveram 3,38±0,07 mg/g utilizando extrato etanólico 60%. Desta forma, o tipo de solvente também influencia na solubilidade dos compostos, visto que, dependem de sua difusão na matriz de extração (polpa e casca) e ordem de grandeza das atrações (MARTINS; LOPES ANDRADE, 2013).

Comparando os resultados para a casca e polpa ao utilizar o banho ultrassônico, pode ser observado que a medida que a temperatura aumenta o teor de compostos fenólicos diminui para o extrato da casca do jenipapo, sendo que o inverso ocorre com a polpa, já o contrário

ocorre para o *shaker*. As diferenças apresentadas entre os resultados para polpa e casca podem ser justificadas pela estrutura da matriz, visto que, na casca há grande quantidade de fibras, como a lignina, quando comparada à polpa. Desta forma, a agitação e/ou temperatura pode alterar a estrutura original de forma diferente em cada parte do fruto influenciando no processo de extração.

Já em relação a sonda ultrassônica, os extratos obtidos da polpa apresentaram um perfil fenólico semelhante ao da casca. Deste modo, pode ser observado que a medida que a temperatura aumenta o teor de compostos diminui. Isso pode ser justificado devido a instabilidade dos compostos perante elevadas temperaturas, visto que, a sonda promove um maior aquecimento em sua extremidade, podendo haver maior degradação dos fenólicos.

Alguns compostos presentes em frutas possuem propriedade antioxidante inibindo reações que promovem a oxidação de moléculas ou estruturas celulares. Os principais compostos que apresentam esse potencial são as vitaminas C e E, carotenóides, minerais e os compostos fenólicos e seus derivados (VERRUCK; PRUDENCIO; SILVEIRA, 2018). Assim, frutos contendo esses componentes contribuem benéficamente a saúde, como prevenção a doenças cardiovasculares e degenerativas, ao serem consumidos. Desta forma, torna-se importante o estudo desses componentes, verificando a melhor forma de preservar sua atividade bioativa (SINGH et al., 2018).

Assim, dentre os métodos de avaliação da atividade antioxidante se destaca o DPPH. Essa técnica tem como princípio a reação dos compostos antioxidante com o 2,2-difenil-1-picril-hidrazila (DPPH) convertendo-o em difenil-picril-hidrazina e mudando a coloração da solução, indicando o grau de atividade (SARTORI; COSTA; RIBEIRO, 2014). Desta forma, na Tabela 2.4 e Tabela 2.5 se encontram as porcentagens de atividade antioxidante de cada condição.

Tabela 2.4 – Atividade antioxidante (%) do extrato da polpa de jenipapo

	<i>Shaker</i>	Banho	Sonda
40°C	35,14±0,22 ^{AX}	40,09±0,22 ^{AY}	73,56±0,11 ^{AZ}
60°C	68,92±0,09 ^{BX}	73,07±0,26 ^{BY}	76,99±0,01 ^{BDZ}
70°C	43,49±0,37 ^{CX}	57,03±0,22 ^{CY}	79,79±0,11 ^{CZ}
80°C	68,13±0,28 ^{BX}	57,27±0,11 ^{CEY}	77,48±0,22 ^{BZ}
90°C	76,12±0,11 ^{DX}	62,62±0,22 ^{DY}	75,88±0,22 ^{DX}
Controle	58,02±1,21 ^E	58,02±1,21 ^E	58,02±1,21 ^E

*Médias de tratamento seguidas por diferentes letras (X – Z) na linha e (A – E) na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Tabela 2.5 – Atividade antioxidante (%) do extrato da casca de jenipapo

	<i>Shaker</i>	Banho	Sonda
40°C	50,79±0,46 ^{AX}	65,89±0,11 ^{AY}	80,03±0,22 ^{AZ}
60°C	67,67±0,37 ^{BX}	85,53±0,26 ^{BY}	84,58±0,11 ^{BY}
70°C	64,94±0,39 ^{CX}	63,42±0,22 ^{CY}	83,30±0,11 ^{CZ}
80°C	71,56±0,22 ^{DX}	62,86±0,33 ^{CY}	83,08±0,22 ^{CZ}
90°C	81,53±0,28 ^{EX}	87,54±0,51 ^{DY}	85,30±0,00 ^{BZ}
Controle	58,02 ± 1,21 ^F	58,02 ± 1,21 ^E	58,02 ± 1,21 ^D

*Médias de tratamento seguidas por diferentes letras (X – Z) na linha e (A – F) na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Pode-se observar que a sonda possui perfil de atividade antioxidante semelhante ao de compostos fenólicos. Já para o *shaker* e o banho o aumento da temperatura influenciou positivamente na ação antioxidante. Esses resultados foram observados tanto na polpa quanto na casca.

De um modo geral os resultados foram satisfatórios, visto que, quase todas as condições apresentaram porcentagens superiores ao extrato controle, indicando a eficiência do processo de extração de cada método. Além disso, todos os valores foram acima de 50%, mostrando o potencial do jenipapo em relação às propriedades benéficas a saúde.

As variações dos valores de inibição antioxidante em relação ao teor de compostos fenólicos podem estar relacionadas ao fato de haver diversos compostos presentes na matriz, os quais possuem esse potencial. Dessa forma, podem ser encontrados nos frutos os ácidos fenólicos, taninos e fitoquímicos que também apresentam ação antioxidante. Além disso, os compostos fenólicos podem atuar em sinergia com outros componentes, os quais são afetados

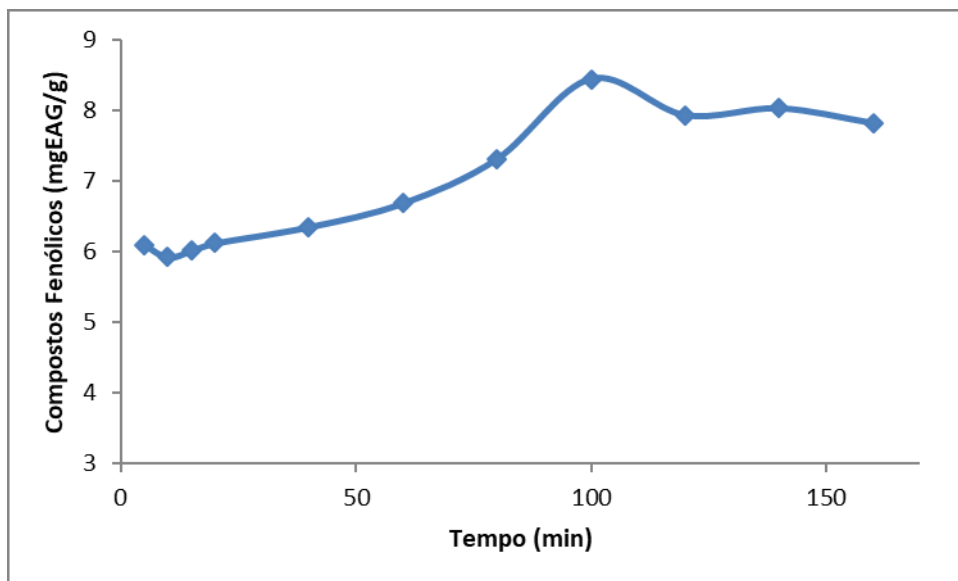
pelas condições de processamento do fruto, como altas temperaturas. Portanto, o aquecimento pode resultar em um aumento da atividade antioxidante dependendo da forma como o composto está presente e atua na matriz (matéria-prima) (VERRUCK; PRUDENCIO; SILVEIRA, 2018).

Assim, os melhores valores de atividade antioxidante dos extratos analisados da casca se deram a 90°C, no entanto a condição utilizando o banho ultrassônico apresentou o maior valor, sendo $87,54 \pm 0,51\%$, o qual também pode ser representado por EC50 igual a $114,23 \pm 0,68$ mg/mL. O EC50 representa a concentração equivalente em mg necessária para reduzir em 50% o reagente DPPH, portanto, quanto menor esse valor maior o potencial antioxidante da matéria-prima. Com relação a polpa, o maior percentual de atividade se deu utilizando a sonda ultrassônica a 70°C, apresentando o valor de $79,79 \pm 0,11\%$ ($125,33 \pm 0,18$ mg/mL). Em estudos realizados por Fritsch et al. (2014), foram encontrados valores em EC50 de extratos de algumas frutas sendo elas, amora ($19,15 \pm 0,37$ mg/mL), Butiá ($62,00 \pm 3,83$ mg/mL) e Pitanga ($159,26 \pm 32,83$ mg/mL). Couto et al. (2010) encontraram um percentual de redução de $66,24 \pm 2,35\%$ em suco de laranja lima.

Outro estudo realizado, no presente trabalho, foi a curva cinética de extração dos compostos fenólicos, visto que como reportado por diversos autores, o grau de maturação, a época e condição de colheita, a origem geográfica, o processo de armazenamento e outros fatores podem influenciar no teor de compostos presentes nas frutas afetando sua bioatividade (BINDES et al., 2017). Portanto, há uma grande variedade de compostos que possuem capacidade antioxidante podendo ser encontrados flavonóides e outros derivados fenólicos que atuam em conjunto com outros compostos antioxidantes como as vitaminas (VERRUCK; PRUDENCIO; SILVEIRA, 2018).

Neste contexto, a Figura 2.1 apresenta da curva de cinética de extração dos compostos fenólicos.

Figura 2.1 – Cinética de extração dos compostos fenólicos a 60°C utilizando o equipamento *shaker*



A partir da curva de cinética de extração dos compostos fenólicos (Figura 2.1) pode-se observar um aumento dos compostos com o tempo atingindo 8,44 mgEAG/g de polpa de jenipapo *in natura*. Depois de 1 hora e 40 min. o teor de compostos fenólicos sofreu uma redução apresentando um valor de 7,93 mgEAG/g. Isto pode ser explicado ao fato de o processo atingir o ponto máximo de extração ocorrendo degradação térmica após esse tempo. Estudos de Thoo et al. (2010) relacionando compostos fenólicos com o tempo mostraram que o excesso de tempo de extração promoveu a redução do teor de compostos. Já Guedes (2013) mostrou que longos tempos de extração causaram degradação de compostos, visto que a luz e oxigênio tiveram grande influência no processo contribuindo com a redução.

2.4 CONCLUSÃO

O melhor método de extração de compostos fenólicos da polpa do jenipapo *in natura* analisado neste trabalho foi a sonda ultrassônica a 40 °C devido sua intensidade promover uma maior transferência de massa, além de haver um contato direto com a amostra, o que proporciona uma maior eficiência.

Já em relação a casca, o melhor método de extração de compostos fenólicos se deu utilizando o *shaker* a 80°C, sendo que o maior percentual de atividade antioxidante ocorreu com o banho ultrassônico a 90 °C.

Desta forma, maiores atividades antioxidante foram obtidas em temperaturas mais

elevadas, sendo que os compostos fenólicos podem atuar em conjunto com outros compostos antioxidantes podendo ser influenciados pelas condições de processamento, como altas temperaturas.

REFERÊNCIAS

- BENETT, C., COLUSSI, T. C., BOVO, F., SANTA, H. S. D. & PEREZ, E. (2013). **Otimização da Extração de Compostos Fenólicos em uma Biofarinha de Maça Enriquecida com *Agaricus brasiliensi***. Revista Ciências Exatas e Naturai, 15(2), 255-273.
- BINDES, M. M. M.; FERREIRA, F. B.; ROSSATTO, G. H. ; REIS, M. H. M.; CARDOSO, V. L. . (2017). **Evaluation of extration conditions of flavonoids from *Hibiscus sabdariffa***. In: XXI Simpósio Nacional de Bioprocessos e XII Simpósio de Hidrólise Enzimática da Biomassa, 2017, Aracaju. Anais do XXI SINA Ferm e XI SHEB, 2017. p. 1-4.
- CAVALHEIROS, C. V. **Extração de Compostos Fenólicos Assistida por Ultrassom e Determinação de Ácidos Graxos e Minerais em Folhas de *Olea Europaea* L.** 2013. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos)- Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2013.
- DOLATOWSKI, Z. J.; STASIAK, D. M. **Ultrasonically Assisted Diffusion Processes**. In: LEOVKA, N. et al (Ed.). Enhancing Extraction Processes in the Food Industry. Estados Unidos: CRC Press, 2012. cap. 4, p.123 - 143.
- GONZÁLEZ-CENTENO, M. R. et al., Effect of power ultrasound application on aqueous extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity from grape pomace (*Vitis vinifera* L.): Experimental kinetics and modeling, **Ultrason. Sonochem.** 2014
- GUEDES, A. R. (2013). **Levantamento do potencial antioxidante e antimicrobiano de frutas nativas da mata atlântica no estado do Paraná.** 2013. 36f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão.
- INCROPERA, F. P., DEWITT, D. P., BERGMAN, T. L. & LAVINE, A. S. (2008). Transferência de calor e massa. 6 ed. ISBN 978-85-216-1584-2.
- KHODDAMI, A.; WILKES, M. A.; ROBERTS, T. H. Techniques for analysis of plant phenolic compounds. **Molecules**, n.18, p. 2328–2375. 2013. <https://doi.org/10.3390/molecules18022328>
- LUQUE-GARCIA, J. L. & CASTRO, M. D. L. (2003). Ultrasound: a powerful tool for leaching. Trends in Analytical Chemistry, 22(1), 41-47. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00102-X](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00102-X)
- MADRONA, G. S.; TERRA, N. M.; COUTINHO FILHO, U.; MAGALHÃES, F. S.;

- CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. (2018). **Purification of phenolic compounds from genipap (*Genipa americana* L.) extract by the ultrasound assisted ultrafiltration process.** Acta Scientiarum. Technology, v. 41, e35571.
- MAGALHÃES, F.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. **Avaliação das condições de extração de compostos fenólicos da polpa de pequi.** REVISTA CIÊNCIA & TECNOLOGIA: FATEC-JB, v. 10, p. 22-26, 2018.
- MARTINS, C. R.; LOPES, W. A. E ANDRADE, J. B. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Química Nova**, vol.36, n°.8. São Paulo, 2013.
- ORDENES, M., LAMBERTS, R., GÜTHS, S. (2008). Transferência de calor na envolvente da edificação (Apostila de Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- PORTO, R. G. C. L. et al. Chemical Composition and Antioxidant Activity of *Genipa Americana* L. (Jenipapo) of the Brazilian Cerrado. **Journal of Agriculture and Environmental Sciences**, Vol. 3, n. 4, p. 51-61, 2014. <https://doi.org/10.15640/jaes.v3n4a4>
- REBELLO, L. P. G. **Avaliação de compostos fenólicos, extração e caracterização de pectina em farinha de casca de banana (*Musa* AAA).** 2013, 87f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2013.
- RENHE et al. Obtenção de corante natural azul extraído de frutos de jenipapo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Vol. 44, n.6, 2009.
- REZENDE, L.C., OLIVEIRA, T.S., ALVES, C.Q., DAVID, J.M. & DAVID, J.P. (2009). Fenólicos totais e atividade antioxidante de frutas tropicais da Bahia. In: 32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador, BA.
- SÁNCHEZ-MORENO, C., LARRAURI, J.A., SAURA-CALIXTO, F., 1998. **A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols.** Journal of the Science of Food and Agriculture 76, 270–276. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(199802\)76:2<270::AID-JSFA945>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(199802)76:2<270::AID-JSFA945>3.0.CO;2-9)
- SANTANA NETA, L. G. **Caracterização e avaliação do potencial de bioativos e atividade antioxidantes de *Genipa americana* L desidratado.** Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) - Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2014.
- SARTORI, G. V.; COSTA, C. N.; RIBEIRO, A. B. (2014). **Conteúdo Fenólico e Atividade Antioxidante de Polpas de Frutas Congeladas.** Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos v. 5, n. 3, p. 8–14
- SCHWAB, A. P., SU, J., WETZEL, S., PEKAREK, S. & BANKS, M. K. (1999). **Extraction of Petroleum Hydrocarbons from Soil by Mechanical Shaking.** Environ. Sci. Technol, 33(1), 1940-1945. <https://doi.org/10.1021/es9809758>
- SIMIÃO, J. **Gerenciamento de Resíduos Sólidos Industriais em uma Empresa de Usinagem sobre o enfoque da Produção mais Limpa.** 2011. 170 f. Dissertação

- (Mestrado-Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento e Área de Concentração em Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- SINGH, B. et al. (2018). Phenolic compounds as beneficial phytochemicals in pomegranate (*Punica granatum* L.) peel: a review. **Food Chemistry**, v. 261, p. 75-86, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.039>
- SINGLETON, V. L., & ROSSI, J. A., JR., (1965). **Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents**. American Journal of Enology and Viticulture, 16(3), 144-158
- SOUZA, V. R. et al. Determination of bioactive compounds, antioxidant activity and chemical composition of Cerrado Brazilian fruits. **Food Chemistry**. Vol.134, p. 381–386, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.191>
- THOO, Y. Y. et al. (2010). **Effects of binary solvent extraction system, extraction time and extraction temperature on phenolic antioxidants and antioxidant capacity from mengkudu (*Moringa citrifolia*)**. Food Chemistry. P. 290-295. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.09.064>
- VERRUCK, S.; PRUDENCIO, E. S.; SILVEIRA, S. M. (2018) **Compostos bioativos com capacidade antioxidante e antimicrobiana em frutas**. Revista do Congresso Sul Brasileiro de Engenharia de Alimentos. v. 4, n. 1
- WANG, L. & WELLER, C. L. (2006). Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. Trends in Food Science and Technology, 17(6), 300–312. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2005.12.004>

CAPÍTULO 3

APROVEITAMENTO DA CASCA DE JENIPAPO COMO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL PARA A CLARIFICAÇÃO DE SUCOS

RESUMO

O processo de clarificação de sucos tem como objetivo melhorar a aparência, sabor e o aroma, os quais são afetados pelas partículas em suspensão. Deste modo, a busca por produtos com qualidade sensorial e nutricional mostra a importância de se utilizar coagulantes naturais em processos de clarificação. Portanto, a casca de jenipapo pode ser uma boa alternativa, além de valorização de um resíduo. Desta forma, tem-se como objetivo deste trabalho a clarificação de extrato de jenipapo por meio da utilização da casca do jenipapo como aproveitamento de um resíduo. Para clarificação foi preparada soluções aquosas de agente clarificante e adicionadas ao extrato de jenipapo variando as concentrações finais de 100 a 10.000 mg/L. Para o procedimento foram utilizadas a casca do jenipapo com e sem lignina, bem como a quitosana como comparação. Além disso, foram realizadas as análises variando o diâmetro da casca com lignina. Para verificar a influência do pH no processo de clarificação, também foram utilizadas soluções acidificadas de casca com lignina e sem lignina, e de quitosana. Cada amostra foi analisada quanto ao teor de sólidos totais, teor de fenólicos totais e pH. Como resultados, foi verificado que a casca de jenipapo sem lignina apresentou uma redução de 28,04% no teor de sólidos totais na concentração de 7.525 mg/L de casca. No entanto, a acidificação da solução da casca promoveu uma melhora nos resultados, visto que, houve resultados significativos a partir da concentração de 100 mg/L. Desta forma, pode-se ver que o aproveitamento da casca do jenipapo após a retirada da lignina apresenta uma boa alternativa como agente clarificante, atuando melhor a partir da concentração de 100 mg/L em solução acidificada.

Palavras-chave: Casca. Fenólicos. Adsorvente. Quitosana. Resíduo. pH.

3.1 INTRODUÇÃO

A clarificação é uma técnica que promove a remoção de partículas em suspensão de uma solução com o intuito de melhorar a qualidade do produto. Deste modo, pode-se fazer o uso de um agente clarificante (orgânico ou mineral), no qual, pode atuar na adsorção eletrostática, contribuindo para a coagulação, floculação e arraste das partículas. Esse processo tem como princípio a atração entre as partículas carregadas do clarificante (polieletrólitos) e as partículas de cargas opostas em suspensão, as quais se anulam. Com isso ocorre a floculação, na qual os flocos formados aumentam de tamanho e precipitam, arrastando outras substâncias consigo (CARON; BELLÓ; FONSECA, 2004).

As partículas suspensas em uma solução podem ser compostas por sólidos ionizados, gases dissolvidos, compostos orgânicos, microrganismos, dentre outros, as quais influenciam

na turbidez e cor característica. Contudo, estas impurezas costumam apresentar cargas negativas na superfície, as quais se repelem formando uma suspensão estável. No entanto, elas podem ser retiradas pelo processo de coagulação, seguido de floculação, centrifugação e filtração (FIGUEIREDO et al., 1986).

As partículas presentes estão dispersas devido à repulsão eletrostática em um sistema coloidal (FIGUEIREDO et al., 1986). Desta forma, a coagulação tem o intuito de desestabilizar essas partículas, neutralizando as forças que as repelem entre si, formando flocos agregados umas às outras, os quais podem ser removidos posteriormente (PAVANELLI, 2001). No entanto, a dispersão é influenciada pelas cargas das partículas e dependem do seu grau de ionização e pH do meio (REBHUM; LURIE, 1993).

Neste contexto, a crescente busca por produtos de qualidade nutricional e sensorial torna importante a pesquisa por novos coagulantes naturais além da quitosana, como a casca de jenipapo e outros resíduos agroindustriais. Quitosana tem sido aplicada com sucesso para clarificação de bebidas alcoólicas e não-alcoólicas (GASSARA et al., 2015; TASTAN; BAYSAL, 2015), como extrato de pequi (MAGALHAES et al., 2018), suco de kiwi (BHATTACHARJEE; SAXENA; DUTTA, 2017) e outros.

Além da quitosana, há outros agentes clarificadores potenciais que vem sendo estudado, como o extrato aquoso de sementes de moringa oleífera (BINDES et al., 2019), sementes de abóbora (USMAN; SAIDAT; ABDULWAHAB, 2016), casca de laranja (ANJU; MOPHIN-KANI, 2016) além da casca de jenipapo. Desta forma, as proteínas catiônicas presentes nessas matérias-primas são responsáveis pela ação adsorvente, podendo interagir com os sólidos presentes na solução e atuando como coagulantes (BINDES et al., 2019).

A importância de se utilizar coagulantes naturais se deve a grande disponibilidade no meio, ser ecologicamente viável e apresentar baixo custo. Outros coagulantes naturais que podem ser utilizados são mucilagem de cactos, extratos de taninos e amidos oriundos de plantas, alginato obtido de algas, além de cascas de frutas. As cascas de frutas como o jenipapo possuem em sua composição polissacarídeos como amido, pectina e holocelulose contendo grupos carbóxilo, hidroxilo e amino, com isso apresentam grande potencial adsorvente em processos clarificantes (MOHD-ASHARUDDIN et al., 2018).

Além disso, estudos apresentados por Thakur e Choubey (2014) demonstram a utilização de materiais vegetais que possuem compostos fenólico, como os taninos, em processos de coagulação de água residual. Os taninos são compostos fenólicos de alto massa molecular presentes em diversas matrizes vegetais como casca de frutas. No entanto,

compostos que apresentam grupo aminos e fenólicos em sua estrutura costumam ser catiônicos e anfóteros em decorrência de suas formas estruturais. Desta forma, eles são considerados bons coagulantes no qual sua estrutura irregular proporciona maior superfície de contato aumentando a eficiência do processo (THAKUR; CHOUBEY, 2014).

Os coagulantes poliméricos podem ser classificados em catiônico, aniônico ou os dois, sendo este último chamado de polieletrólitos. Geralmente, os coagulantes naturais são polieletrólitos, podendo ser proteínas e polissacarídeos como a quitosana, sendo esta semelhante a celulose (KUMAR; OTHMAN; ASHARUDDIN, 2017).

Desta forma, o uso de resíduos, como a casca de jenipapo, se torna uma alternativa como coagulante natural, havendo um melhor aproveitamento do fruto. Alguns processos agroindustriais geram uma grande quantidade de resíduos como sementes e cascas. No entanto, muitas vezes os resíduos alimentares são descartados ou utilizados para produção de ração, os quais podem ser considerados um desperdício econômico e nutricional. (BROCHIER, 2007).

Desta forma, devido a importância da valorização dos frutos nativos do Cerrado, como o jenipapo, e visando o aproveitamento de resíduos, o presente estudo teve como objetivo a clarificação de extrato de jenipapo utilizando a casca do jenipapo como coagulante, com o intuito de melhorar a cor, sabor, aroma e estabilidade do produto.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

Os jenipapos foram adquiridos no Ceasa de Uberlândia-MG, sendo posteriormente despulpados, as cascas e polpas separadas, embalando à vácuo e congelando-as no laboratório de engenharia de alimentos da Universidade Federal de Uberlândia no campus em Patos de Minas.

A obtenção dos extratos foi realizada para a polpa do jenipapo *in natura*. Foi utilizado como solvente a água em uma concentração de solvente por massa de matéria-prima no valor de 5:1. As amostras foram primeiramente trituradas com água utilizando um liquidificador, e adicionadas em erlenmeyers. Cada extração ocorreu com os extratos em repouso por 45 min a temperatura ambiente (25°C).

Para a análise de clarificação do extrato com casca de jenipapo foi realizado o preparo das cascas, no qual consistiu na secagem em estufa com circulação de ar a 60 ± 2 °C por 24 h. A moagem foi realizada em um liquidificador e as amostras acondicionadas em saco plástico.

O processo de retirada da lignina da casca do jenipapo foi realizado primeiramente

com sua secagem e moagem, seguido do peneiramento em malha 35 *mesh* para garantir a padronização das partículas. Em seguida foi realizado o branqueamento das cascas, no qual estas foram então submetidas ao tratamento com solução de hidróxido de sódio (NaOH) de concentração 2% (p/p) por 4 h a 100 °C sob agitação mecânica e lavadas com água destilada até neutralização. Posteriormente as cascas foram secas em estufa de circulação de ar a 40 °C por 24 h. Após o tratamento com o hidróxido de sódio as cascas do jenipapo foram branqueadas com uma solução composta por partes iguais (v/v) de tampão acetato (27 g de NaOH e 75 mL de ácido acético, diluído para 1 L de água destilada) e cloreto aquoso (1,7% em peso de NaClO₂ em água destilada). Esta etapa foi realizada duas vezes a 80 °C por 6 h, no qual, em seguida, as fibras branqueadas foram lavadas em água destilada até atingir pH neutro, sendo então secas a 40 °C por 24 h em estufa de circulação de ar (RODRIGUEZ et al., 2006).

Para distribuição granulométrica foram utilizadas peneiras da série padrão *Tyler* de 12-60 *mesh*, sendo o diâmetro médio geométrico (DMG) de partícula determinado de acordo com a metodologia de ASAE S319.3 (ASAE Standards, 1998), conforme a Equação 2.

$$DMG = \log^{-1} \left(\frac{\sum_{i=1}^n (W_i \times \log d_i^*)}{\sum_{i=1}^n W_i} \right) \quad (2)$$

$$d_i^* = (d_i \times d_{i+1})^{0,5}$$

Sendo:

d_i = abertura nominal da *i*-ésima peneira (mm);

d_{i+1} = abertura nominal da peneira maior que a *i*-ésima peneira (mm);

W_i = massa do material retido na *i*-ésima peneira (g).

A partir da realização da análise do teor de gorduras, foi verificado que as cascas do jenipapo possuem 0,93% de lipídeos não sendo necessário a sua extração, visto que o teor de lipídeos pode influenciar negativamente no processo de clarificação (BINDES et al., 2019).

Assim, para clarificação do extrato foi preparada uma solução de cascas secas de jenipapo com água na concentração, previamente testada, de 50 g/L. Para as análises foram adicionados 10 mL de extrato de jenipapo em erlenmeyer, sendo à cada um adicionado volumes diferentes da solução de casca seca de jenipapo, resultando em concentrações finais da solução de 100 a 10.000 mg/L. Os erlenmeyers foram submetidos a uma agitação de 150 rpm por 5 min seguida de uma agitação lenta de 60 rpm por 30 min conforme a metodologia

de Bhatia et al. (2007). Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 8000 rpm e 25 °C por 20 min sendo o sobrenadante retirado e analisado posteriormente quanto ao teor de sólidos totais pela metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008) e pH utilizando medidor de pH de bancada. O teor de fenólicos totais foi determinado utilizando o método de Singleton & Rossi (1965), sendo a absorbância lida em espectrofotômetro em um comprimento de onda de 725 nm. Foi utilizado o ácido gálico (marca Sigma-Aldrich) como padrão para a curva de calibração sendo os resultados expressos em mg de equivalentes de ácido gálico por grama de amostra (mgEAG/g de amostra).

Para a clarificação foram utilizadas cascas com e sem lignina, comparando-as com o uso da quitosana, a qual é comumente utilizada em diversos estudos. Também foi realizada a análise variando o diâmetro da casca com lignina, passando-as pelas peneiras de 12, 20, 32, 35 e 60 *mesh*.

Para verificar a influência do pH, foi realizado a clarificação utilizando as cascas acidificadas com e sem lignina, bem como a quitosana comparando com o método sem acidificação. Desta forma, antes do processo de clarificação foram preparadas soluções de quitosana (10 g/L) e casca com lignina e sem lignina (50 g/L) contendo 5% (v/v) de ácido acético com pureza de 99,7%. Em seguida, os sistemas foram agitados com o auxílio de um agitador magnético a 120 rpm em temperatura ambiente por 5 h.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das análises realizadas de fenólicos totais, sólidos totais e pH foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 3.1.

Foi realizada a análise de diâmetro médio geométrico da casca com lignina do jenipapo, no qual foi obtido um valor de $0,880 \pm 0,003$ mm. Foram analisados diferentes concentrações de cascas de jenipapo nos extrato de fruta, onde os resultados de fenólicos totais, sólidos totais e pH após a adsorção com casca de jenipapo com lignina são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição do extrato de jenipapo após a adsorção com casca de jenipapo com lignina em diferentes concentrações

Concentração de casca (mg/L)	Fenólicos Totais (mgEAG/g)	pH	Sólidos Totais (g/L)
0	7,023 ± 0,133 ^A	4,18 ± 0 ^A	19,36 ± 0,10 ^A
100	6,534 ± 0,45 ^{AB}	4,17 ± 0,09 ^A	18,56 ± 0,28 ^{AB}
2575	6,024 ± 0,326 ^{AB}	4,17 ± 0,04 ^A	18,4 ± 0,74 ^{AB}
5050	5,964 ± 0,336 ^{AB}	4,16 ± 0,05 ^A	18,03 ± 0,63 ^{AB}
7525	5,612 ± 0,218 ^B	4,10 ± 0,02 ^A	17,99 ± 0,26 ^{AB}
10.000	5,546 ± 0,019 ^B	4,08 ± 0,01 ^A	17,33 ± 0,67 ^B

* Médias de tratamento seguidas por diferentes letras (A – B) diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

A partir destes resultados, pode ser observado que houve redução do teor de compostos fenólicos a partir da concentração de 7525 mg/L de casca em relação ao extrato puro. No entanto, esses valores não apresentaram diferença estatística em relação às demais variações da concentração de casca de jenipapo com lignina. Já a redução de sólidos totais se deu somente para a concentração de 10.000 mg/L de casca, no qual houve uma redução significativa do teor de sólidos totais em relação ao extrato puro (10,48 %). Portanto, somente nesta concentração as proteínas presentes na casca do jenipapo com carga positiva se ligaram às partículas carregadas negativamente, neutralizando-as e havendo consequentemente, a formação dos flocos e a clarificação.

Estes resultados são importantes, visto que o processo de clarificação deve preservar o teor de compostos fenólicos, pois, estes apresentam atividades importantes como a antioxidante. Além disso, deve-se reduzir o teor de sólidos totais que podem influenciar na qualidade sensorial do produto, como a turbidez, conforme pode ser observada na Figura 3.1. Além da casca do jenipapo outras matérias-primas vem sendo estudadas como potencial agente clarificador obtendo resultados positivos, sendo elas casca de laranja (ANJU; MOPHIN-KANI, 2016), casca de banana (ACHAK et al., 2009) e casca de mandioca (MOHD-ASHARUDDIN et al., 2017).

Figura 3.1 - Extratos contendo como coagulante a casca do jenipapo com lignina nas concentrações de 0 a 10000 mg/L da esquerda para a direita.



Fonte: Autoria própria.

Testes semelhantes realizados com o material adsorvente com lignina foram realizados com as cascas de jenipapo sem lignina. Estes testes mostram se o teor de lignina presente nas cascas modifica as cargas das partículas, facilitando ou não a clarificação. A Tabela 3.2 apresenta os resultados de fenólicos totais, pH e sólidos totais após a adsorção com casca de jenipapo sem lignina.

Tabela 3.2 - Composição do extrato de jenipapo após a adsorção com casca de jenipapo sem lignina em diferentes concentrações.

Concentração de casca (mg/L)	Fenólicos Totais (mgEAG/g)	pH	Sólidos Totais (g/L)
0	7,023 ± 0,133 ^A	4,08 ± 0 ^{AB}	19,36 ± 0,10 ^A
100	6,905 ± 0,357 ^A	4,15 ± 0,07 ^A	18,37 ± 0,60 ^A
2575	6,488 ± 0,074 ^{AB}	4,05 ± 0,04 ^{ABC}	17,68 ± 0,39 ^A
5050	6,391 ± 0,182 ^{AB}	3,91 ± 0,06 ^{BC}	17,54 ± 0,65 ^A
7525	5,658 ± 0,340 ^B	3,87 ± 0,08 ^{BC}	14,46 ± 0,48 ^B
10000	5,622 ± 0,328 ^B	3,85 ± 0,05 ^C	13,93 ± 0,862 ^B

* Médias de tratamento seguidas por diferentes letras (A – B) diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Em relação ao uso da casca de jenipapo sem lignina, pode ser observado uma melhora nos valores havendo redução nos parâmetros avaliados quanto ao teor de compostos fenólicos e sólidos totais para as concentrações de 7525 e 10.000 mg/L de casca. Portanto, tem-se que a retirada da lignina expõe a fibra e proteínas catiônicas da casca aumentando sua capacidade

de adsorção, por isso, houve uma redução tanto dos compostos bioativos quanto do teor de sólidos totais (REN et al., 2006). Este processo de clarificação pode ser observado na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Extratos contendo como coagulante a casca do jenipapo sem lignina nas concentrações de 100 a 10000 mg/L da esquerda para a direita.



Fonte: Autoria própria.

Um agente clarificante muito utilizado na indústria é a quitosana devido ser atóxica e biodegradável, apresentando um comportamento polieletrólito principalmente em soluções ácidas. Desta forma, também foi realizado um estudo utilizando quitosana como forma de comparação ao uso das cascas de jenipapo na clarificação do extrato, os quais os resultados estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Composição do extrato de jenipapo após a adsorção com quitosana em diferentes concentrações

Concentração de quitosana (mg/L)	Fenólicos Totais (mgEAG/g)	pH	Sólidos Totais (g/L)
0	7,641 ± 0,561 ^A	3,99 ± 0,02 ^A	19,36 ± 0,10 ^A
100	7,183 ± 0,705 ^A	3,98 ± 0,04 ^A	15,87 ± 0,12 ^B
2575	6,791 ± 0,611 ^A	4,21 ± 0,01 ^A	15,77 ± 0,72 ^B
5050	5,981 ± 0,545 ^A	4,63 ± 0,07 ^B	15,71 ± 0,38 ^B
7525	5,9 ± 0,0430 ^A	5,26 ± 0,02 ^C	14,69 ± 0,46 ^{BC}
10000	5,437 ± 0,581 ^A	5,69 ± 0,07 ^D	13,19 ± 0,60 ^C

* Médias de tratamento seguidas por diferentes letras (A – C) diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

A partir dos resultados, pode ser observada uma redução do teor de sólidos totais, os

quais variaram de 18,02 a 31,86 % em relação ao extrato puro. No entanto, não houve variação significativa quanto ao teor de compostos fenólicos.

O uso da quitosana se mostrou eficiente quanto à redução do teor de sólidos totais, visto que, a maior redução se deu na concentração de 10.000 mg/L não diferindo significativamente da concentração de 7525 mg/L. Esses resultados já eram esperados, visto que a quitosana é muito utilizada em processos de clarificações por possuir grande afinidade à partículas de cargas negativas e compostos fenólicos, apresentando uma redução na concentração destes polifenóis e sólidos dispersos ao promover a coagulação, no qual pode ser observada na Figura 3.3 (RAO et al., 2011).

Figura 3.3 - Extratos contendo como coagulante a quitosana nas concentrações de 100 a 10.000 mg/L da esquerda para a direita.



Fonte: Autoria própria.

Visando verificar a influência do tamanho das partículas de casca de jenipapo na eficiência da clarificação, foi analisado teor de compostos fenólicos perante a variação da abertura (*mesh*) de cada peneira sendo os resultados apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Teor de fenólicos do extrato de jenipapo em relação a variação do diâmetro das partículas de casca de jenipapo com lignina na concentração de 10000 mg/L

Experimento	Fenólicos Totais (mgEAG/g)
Extrato	7,023 ± 0,133 ^A
Sem peneira	6,310 ± 0,197 ^A
12 mesh	5,821 ± 0,047 ^A
20 mesh	6,799 ± 0,341 ^A
32 mesh	7,009 ± 0,449 ^A
35 mesh	6,755, ± 0,564 ^A
60 mesh	5,922 ± 0,494 ^A

* Médias de tratamento seguidas por diferentes letras (A – B) diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

A partir dos resultados utilizando casca de jenipapo com lignina apresentados na Tabela 3.4, pode ser observado que não houve redução nos parâmetros avaliados quanto ao teor de compostos fenólicos ao variar o diâmetro da casca, ou seja, o diâmetro da casca não influencia no processo.

Para verificar a possibilidade de melhorar a ação adsorvente das cascas de jenipapo e quitosana na clarificação dos extratos, as soluções de agentes clarificantes foram preparadas adicionando-se ácido acético 5%. A partir das análises realizadas de fenólicos totais, sólidos totais e pH foram obtidos os resultados apresentados nas Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Adsorção acidificada com casca de jenipapo com lignina

Concentração de casca (mg/L)	Fenólicos Totais (mgEAG/g)	pH	Sólidos Totais (g/L)
0	6,79 ± 0,33 ^A	4,228 ± 0,002 ^A	18,98 ± 0,03 ^A
100	6,20 ± 0,55 ^A	4,033 ± 0,009 ^B	18,70 ± 0,56 ^A
2575	6,78 ± 0,54 ^A	3,788 ± 0,025 ^C	17,8 ± 0,92 ^A
5050	6,84 ± 0,08 ^A	3,626 ± 0,014 ^D	17,67 ± 0,48 ^A
7525	6,95 ± 0,01 ^A	3,571 ± 0,002 ^{DE}	17,67 ± 0,05 ^A
10.000	6,11 ± 0,47 ^A	3,518 ± 0,025 ^E	14,48 ± 0,65 ^B

* Médias de tratamento seguidas por diferentes letras (A – E) diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

A partir dos resultados utilizando casca acidificada de jenipapo com lignina apresentados na Tabela 3.5, pode ser observado que não houve redução nos parâmetros avaliados quanto ao teor de compostos fenólicos e somente para a concentração de 10.0000 mg/L de casca acidificada houve uma redução significativa do teor de sólidos totais. No entanto, houve redução do valor de pH com o aumento da concentração de casca, o que já era esperado devido ao uso de ácido acético para hidrólise da casca. Domingues et al. (2012) apresentaram em seus estudos que o uso de coagulantes acidificados contribui para a redução da turbidez, melhorando a cor e viscosidade consequentemente, apresentando uma melhor clarificação em relação ao de coagulantes puros.

Esses resultados se assemelham aos obtidos com o uso da casca com lignina sem acidificação, verificando que mesmo com a adição de ácido acético ela não é eficiente no processo de clarificação. No entanto, o uso da casca de jenipapo sem lignina se mostra promissor, principalmente quando em solução acidificada como pode ser observado na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Adsorção acidificada com casca de jenipapo sem lignina

Concentração de casca (mg/L)	Fenólicos Totais (mgEAG/g)	pH	Sólidos Totais (g/L)
0	8,91 ± 0,31 ^A	4,80 ± 0,02 ^A	17,21 ± 0,03 ^A
100	8,41 ± 0,52 ^{AB}	4,70 ± 0,02 ^B	16,07 ± 0,17 ^B
2575	7,51 ± 0,02 ^{BC}	4,193 ± 0,009 ^C	15,71 ± 0,26 ^B
5050	7,06 ± 0,27 ^C	3,92 ± 0,01 ^D	15,00 ± 0,11 ^C
7525	5,89 ± 0,11 ^D	3,791 ± 0,002 ^E	14,48 ± 0,06 ^C
10.000	5,49 ± 0,12 ^D	3,686 ± 0,004 ^F	13,89 ± 0,07 ^D

* Médias de tratamento seguidas por diferentes letras (A – F) diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

No uso da casca acidificada de jenipapo sem lignina pode ser observado uma redução nos parâmetros avaliados quanto ao teor de compostos fenólicos e sólidos totais de 5,61 a 37,26 % e 6,62 a 19,29 %, respectivamente.

Portanto, tem-se que o uso de acidificação contribuiu com a melhora dos resultados, juntamente com as fibras mais expostas da casca com a remoção da lignina. Um dos fatores que interfere no processo de adsorção é o pH da solução. Desta forma, na superfície do adsorvente há moléculas de cargas positivas ou negativas as quais podem dissociar ou

protonar de acordo com o tipo de material adsorvente e o pH da solução. Assim, o pH pode influenciar na carga da superfície do adsorvente, bem como nos íons presentes na solução (SKOOG et al., 2006).

Visto que a quitosana se solubiliza melhor em soluções acidificadas, as análises foram realizadas utilizando quitosana solubilizada em solução aquosa de ácido acético sendo os resultados apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Adsorção com quitosana acidificada em diferentes concentrações

Concentração de casca (mg/L)	Fenólicos Totais (mgEAG/g)	pH	Sólidos Totais (g/L)
0	$8,91 \pm 0,31^A$	$4,80 \pm 0,02^A$	$17,21 \pm 0^A$
100	$6,87 \pm 0,31^B$	$4,57 \pm 0,09^B$	$14,97 \pm 0,03^B$
2575	$6,34 \pm 0,57^{BC}$	$4,21 \pm 0^C$	$14,62 \pm 0,26^B$
5050	$5,34 \pm 0,18^C$	$4,07 \pm 0,01^{CD}$	$14,20 \pm 0,32^{BC}$
7525	$5,08 \pm 0,35^C$	$4,00 \pm 0,01^D$	$13,64 \pm 0,26^C$
10.000	$5,08 \pm 0,15^C$	$3,93 \pm 0,03^D$	$13,62 \pm 0,03^C$

* Médias de tratamento seguidas por diferentes letras (A – D) diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Para os resultados de adsorção com quitosana pode ser observado uma redução nos parâmetros avaliados quanto ao teor de fenólicos totais e sólidos totais, os quais variaram de 22,89 a 42,98% e 13,01 a 20,85%, respectivamente em relação ao extrato puro. No entanto, a partir da concentração 5050 mg/L houve uma estabilização da redução, não variando os valores significativamente.

O uso da quitosana a partir de hidrólise acidificada proporcionou melhores valores em relação a quitosana pura. A quitosana é solubilizada em meio ácido aquoso, no qual esta condição lhe confere uma carga positiva devido seus grupos aminos. Desta forma, ela se liga a partículas carregadas negativamente, podendo agregar-se a compostos bioativos, proteínas e outras partículas que influenciam nas características do produto a ser clarificado (DENG et al., 2007).

De acordo com Bindes et al. (2019) a quitosana pode adsorver compostos aniônicos tais como pectina e proteínas, reduzindo assim os sólidos totais. Além dos sólidos totais, a quitosana apresenta propriedade de adsorção de compostos fenólicos, reduzindo seu teor presente no extrato. O mesmo foi observado nos estudos de Magalhães et al. (2018). Já Boeris

et al. (2011) mostraram que a quitosana pode interagir com proteínas abaixo do ponto isoelétrico, pH 5. Marudova, Macdougall e Ring. (2004) avaliaram que a quitosana pode atuar como clarificante de sucos em pH levemente ácidos.

3.4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados foi verificado que a casca de jenipapo sem lignina não acidificada apresentou resultados favoráveis no processo de clarificação do extrato na concentração de 7525 mg/L de casca. No entanto, a acidificação da solução da casca sem lignina contribuiu positivamente com os resultados, visto que, a melhor condição se deu na concentração de 5050 mg/L utilizando casca acidificada de jenipapo sem lignina.

REFERÊNCIAS

- ACHAK, M., HAFIDI, A., OUZZANI, N., SAYADI, S., MANDI, L. (2009). **Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies.** *Journal of hazardous materials*, 166(1), 117-125. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.036>
- ANJU, S., & MOPHIN-KANI, K. (2016). **Exploring the use of orange peel and neem leaf powder as alternative coagulant in treatment of dairy wastewater.** *IJSER*, 7(4), 238-244.
- BINDES, M. M. M.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M.; BOFFITO, D. C. (2019). **Maximisation of the polyphenols extraction yield from green tea leaves and sequential clarification.** *JOURNAL OF FOOD ENGINEERING*, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.08.006>
- BHATTACHARJEE, C., SAXENA, V. K., DUTTA, S. (2017). **Fruit juice processing using membrane technology: A review.** *Innovative food science & emerging technologies*, 43, 136-153. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.08.002>
- BOERIS, V., MICHELETTO, Y., LIONZO, M., DA SILVEIRA, N. P., PICÓ, G. (2011). **Interaction behavior between chitosan and pepsin.** *Carbohydrate polymers*, 84(1), 459-464. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.008>
- BROCHIER, M.A. **Aproveitamento de resíduo úmido de cervejaria na alimentação de cordeiros confinados em fase de terminação.** 2007. 120f. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental)-Centro Universitário Feevale, Novo Hamburgo, 2007.
- CARON, E.; BELLÓ, R.; FONSECA, R. **Clarificação.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2004. Disponível em: http://www.ufrgs.br/alimentus1/feira/opsepara/ops_clarific.htm. Acesso em: 20 de jun. de 2018.

- DENG, C. M. et al. **Biological properties of the chitosan-gelatin sponge wound dressing.** Carbohydrate Polymers, v.69, p.583-589, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.01.014>
- DOMINGUES, R. C. C. et al. **Clarification of passion fruit juice with chitosan: Effects of coagulation process variables and comparison with centrifugation and enzymatic treatments.** Process Biochemistry, v. 47, n. 3, p. 467–471, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.12.002>
- FIGUEIREDO, R. W. et al. Características físicas e químicas do jenipapo. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, Vol.21, n.4, p. 421-428, 1986.
- GASSARA, F.; ANTZAK, C.; AJILA, C; S.ARMA, S.; KAUR BRAR, S.; VERMA, M. (2015). **Chitin and chitosan as natural flocculants for beer clarification.** Journal of Food Engineering. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.05.028>
- KUMAR, V., OTHMAN, N., & ASHARUDDIN, S. (2017). **Applications of Natural Coagulants to Treat Wastewater– A Review.** In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 103, p. 06016). EDP Sciences. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201710306016>
- MADRONA, G. S.; TERRA, N. M.; COUTINHO FILHO, U.; MAGALHÃES, F. S.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. (2018). **Purification of phenolic compounds from genipap (*Genipa americana* L.) extract by the ultrasound assisted ultrafiltration process.** Acta Scientiarum. Technology, v. 41, e35571.
- MAGALHÃES, F. S.; CARDOSO, V. L. ; REIS, M. H. M. . **Clarificação de extrato aquosos de pequi utilizando microfiltração.** REVISTA CIÊNCIA & TECNOLOGIA: FATEC-JB, v. 10, p. 109-113, 2018.
- MARUDOVA, M., MACDOUGALL, A. J., RING, S. G. (2004). **Pectin–chitosan interactions and gel formation.** Carbohydrate research, 339(11), 1933-1939. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2004.05.017>
- MOHD-ASHARUDDIN, S., OTHMAN, N., MOHD-ZIN, N. S., & TAJARUDIN, H. A. (2018). **Removal of total suspended solid by natural coagulant derived from cassava peel waste.** In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 995, No. 1, p. 012040). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/995/1/012040>
- MOHD-ASHARUDDIN, S., OTHMAN, N., ZIN, N. S. M., & TAJARUDIN, H. A. (2017). **A chemical and morphological study of cassava peel: A potential waste as coagulant aid.** In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 103, p. 06012). EDP Sciences. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201710306012>
- PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada.** São Carlos: 2001, 233 p, Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- RAO, L. et al. Efferct of ultrafiltration and fining adsorbents on the clarification of green tea.

- Jounal of Food Engineering.** Vol.102, p. 321-326, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.09.007>
- REBHUM, M.; LURIE, M. Control of organic matter by coagulation and floc separation. **Water Science and Technology**, v. 27, p. 1-20, 1993.
<https://doi.org/10.2166/wst.1993.0260>
- REN, J. L., et al. **Two-step preparation and thermal characterization of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride hemicellulose polymers from sugarcane bagasse.** Polym. Degrad. Stabil.,v. 91, p. 2579-2587, 2006.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.05.008>
- SKOOG, D.A.; WEST, D.M; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. (2006). **Fundamentos de Química Analítica.** São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 8ª edição, 2006.
- TASTAN, O., BAYSAL, T. (2015). **Clarification of pomegranate juice with chitosan: changes on quality characteristics during storage.** *Food chemistry*, 180, 211-218.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.02.053>
- THAKUR, S. S., CHOUBEY, S. (2014). **Use of Tannin based natural coagulants for water treatment: an alternative to inorganic chemicals.** *International Journal of ChemTech Research*, 6(7), 3628-3634.
- USMAN, B., SAIDAT, O. G., ABDULWAHAB, G. I. W. A. (2016). **Enhancement of Pumpkin Seed Coagulant Efficiency Using a Natural Polyelectrolyte Coagulant Aid.** *International Journal of ChemTech Research*, 7(5), 781-793.

CAPÍTULO 4

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM DO EXTRATO DE JENIPAPO EM *SPRAY DRYER* E LIOFILIZADOR

RESUMO

O extrato de jenipapo apresenta em sua composição altos teores de água e compostos bioativos. Desta forma, visando a viabilidade de aplicação dessa matéria-prima, bem como a preservação do seu conteúdo bioativo, tem-se os processos de secagens. Entretanto, as condições que eles ocorrem influenciam fortemente no produto final. Deste modo, tem-se como objetivo a avaliação dos processos de secagem por liofilização e *spray dryer* visando a preservação dos compostos bioativos do extrato da polpa de jenipapo. Desta forma, foram realizados secagem em *spray dryer* utilizando o extrato da polpa de jenipapo com e sem adição de maltodextrina como adjuvante, tendo como comparação a secagem em liofilizador. As amostras foram analisadas quanto ao teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante. Como resultado foi observado que o uso de maltodextrina teve grande influência na secagem por *spray drying* contribuindo para a qualidade do produto seco ao reduzir sua higroscopicidade. No entanto, maiores concentrações de adjuvantes apresentaram menores teores de compostos fenólicos bem como atividade antioxidante, sendo a melhor condição em *spray dryer* a 90°C e 40% de maltodextrina, e em liofilizador se deu a 100°C e 35,7% de adjuvante.

Palavras-chave: Fenólicos. DPPH. Maltodextrina. Atomização. Concentração. Pulverizado.

4.1 INTRODUÇÃO

A busca por matéria-prima que contenha compostos com atividade benéfica a saúde apresenta uma expansão considerável a cada anos. O Brasil apresenta uma diversidade biológica grande, possuindo variadas plantas e frutas nativas as quais são ricas em sua composição. Sendo assim, o uso de extratos oriundos dessas frutas se torna importante tanto para a indústria farmacêutica quanto alimentícia. No entanto, é necessário a viabilização desses extratos, para melhorar sua estabilidade e aumentar sua vida útil, preservando o conteúdo nutricional do produto. Portanto, um processo de secagem é adequado para atingir esse objetivo, sendo que a liofilização e *spray drying* são técnicas comumente utilizadas (SONAGLIO et al., 2007).

A liofilização é um método que utiliza baixas temperaturas e pressão, tendo como princípio a desidratação por sublimação da água. Assim, o uso dessas condições permite que as propriedades nutricionais e sensoriais da matéria-prima praticamente não se alterem (BOCKSTAL et al., 2018). Este processo tem como vantagens para a indústria de alimentos a

estrutura do produto seco, no qual a característica esponjosa contribui para uma rápida reidratação, bem como preservação da composição nutricional e sensorial da matéria-prima (KRUMREICH et al., 2016).

Outra alternativa de secagem para a conservação de compostos é o uso do *spray dryer*, no qual pode ser aplicado em produtos pastosos ou líquidos, sendo a mais utilizada em indústrias alimentícias. Desta forma, a solução contendo o material de interesse é nebulizada dentro da câmara de secagem. Devido a velocidade do processo, esta técnica pode ser empregada à produtos sensíveis a altas temperatura, uma vez que o processo é rápido estando a matéria-prima pouco tempo submetida ao aquecimento (SANTOS et al., 2014; GERMANO et al., 2009).

No entanto, independente da técnica de secagem utilizada, a característica do material é importante. Pois algumas matérias-primas apresentam em sua composição açúcares de baixa massa molecular, no qual, quando em grande concentração podem tornar o produto pegajoso, aderindo a parede do equipamento ao ser seco. Neste caso, o uso de adjuvantes de alta massa molecular é necessário, atuando como agentes encapsulantes facilitando o processo de secagem. Desta forma, muitas vezes é necessário o uso de agentes adjuvantes ou aditivos resultando na técnica de microencapsulação (SANTOS et al., 2014). Sendo assim, alguns compostos são microencapsulados com adjuvantes no intuito de mascarar sabores e aromas indesejáveis, além de melhorar a estabilidade em relação a temperatura, oxigênio e umidade, contribuindo também para a redução das reações com outros compostos do produto (JACKSON; LEE, 1991).

A maltodextrina é um adjuvante muito utilizado durante os processos de secagens, devido sua baixa higroscopicidade, alta solubilidade em água fria e baixo custo, quando comparada com outros hidrocoloides comestíveis. Elas são obtidas pela hidrólise de amido, sendo formadas por unidades β -D-glicose e classificadas quanto a sua dextrose equivalente (DE) (SANTOS et al., 2014).

Entretanto, processos de secagens que empregam temperaturas elevadas podem ter efeitos negativos na qualidade sensorial e nutricional da matéria-prima, uma vez que temperaturas acima de 80 °C podem provocar perdas importantes de compostos bioativos em extratos de frutas como o jenipapo (RENHE et al., 2009). Deste modo, tem-se como objetivo a avaliação da temperatura e da concentração de maltodextrina nos processos de secagem por liofilização e *spray dryer*, visando a preservação dos compostos bioativos do extrato da polpa de jenipapo.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Obtenção do extrato da polpa do jenipapo

Os jenipapos foram adquiridos no Ceasa de Uberlândia-MG, sendo posteriormente despulpados, sendo a polpa embalada a vácuo e congelada (-22°C) no laboratório de engenharia de alimentos da Universidade Federal de Uberlândia no *campus* em Patos de Minas.

Para obtenção dos extratos, as polpas foram descongeladas e trituradas em um liquidificador com água na proporção previamente testada de 1:5 (m/v) de massa de matéria-prima por volume de solvente. Além disso, estudos realizados por Rostagno et al. (2007) mostraram que menores concentrações de massa de matéria-prima por solvente apresentaram maiores teores de isoflavonas em suco de soja com frutas.

Em seguida, as amostras foram vertidas em béqueres deixando-as em repouso à temperatura ambiente (25 °C) por 45 minutos, após esse tempo foram filtradas obtendo os extratos separados do resíduo da polpa.

4.2.2 Secagem

Foram realizadas as secagens dos extratos em um *spray dryer* modelo MDS 1.0 fabricante LABMAQ DO BRASIL LMTD, as condições de operação foram vazão de alimentação de 1,06 L/h, vazão de entrada de ar de 1,6 m³/min e rotâmetro 0,4 L/min. Secagens do extrato foram realizadas adicionando maltodextrina como adjuvante em porcentagens relacionadas ao teor de sólidos totais do extrato seguindo um planejamento experimental. O agente foi adicionado diretamente ao extrato, sendo solubilizado com o auxílio de um agitador magnético.

Em relação a secagem no liofilizador, as amostras previamente congeladas em ultrafreezer (-42°C) foram colocadas na câmara de congelamento do liofilizador, ocorrendo o processo por 24h.

4.2.3 Delineamento experimental

Para a secagem em *spray dryer* foi realizado um delineamento experimental. As temperaturas (X1) e concentrações de maltodextrina (X2) foram estabelecidas como variáveis independentes, estudadas em planejamento composto central. Os níveis de variação e as variáveis independentes estão apresentados na Tabela 4.1. No delineamento experimental foram realizados 11 experimentos com três repetições no ponto central conforme a Tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Variáveis independentes e níveis de variação

Variáveis Independentes	Níveis de Variação				
	- 1,41	-1	0	+1	+ 1,41
X1-Temperatura (°C)	85,9	90	100	110	114,1
X2- Maltodextrina (%)	35,7	40	55	70	74,3

Tabela 4.2 – Planejamento composto central da secagem em *Spray Dryer*

Experimento	Temperatura (°C)	Concentração (%)
1	90 (-1)	40 (-1)
2	90 (-1)	70 (+1)
3	110 (+1)	40 (-1)
4	110 (+1)	70 (+1)
5	85,9 (-1,41)	55 (0)
6	114,1 (+1,41)	55 (0)
7	100 (0)	35,7 (-1,41)
8	100 (0)	74,3 (+1,41)
9	100 (0)	55 (0)
10	100 (0)	55 (0)
11	100 (0)	55 (0)

4.2.4 Análises do produto seco

Nas amostras secas, em ambos os equipamentos, foram realizadas análises de compostos fenólicos totais utilizando o método de folin-ciocalteau proposto por Singleton & Rossi (1965). Para isso, foi necessário a reidratação do produto seco, obtendo um teor de umidade próximo ao antes da secagem. A partir disso, foram adicionados em um tubo de ensaio 0,125 mL de extrato, 0,125 mL de reagente folin-ciocalteau (marca Sigma-Aldrich) e 2,25 mL de solução de carbonato de sódio a 2,8 %. O conteúdo foi homogeneizado e

armazenado no escuro em temperatura ambiente por 30 minutos. Em seguida, foi realizada a determinação da concentração de fenólicos totais utilizando um espectrofotômetro no comprimento de onda de 725 nm. Foi utilizado como padrão o ácido gálico, sendo a concentração expressa como miligramas de equivalentes de ácido gálico por grama de casca de jenipapo *in natura* (mgEAG /g).

Foi avaliando a atividade antioxidante das amostras. Desta forma, as análises foram realizadas adicionando em um tubo de ensaio 3,9 mL de solução metanólica de DPPH (6×10^{-5} mol/L) e 0,1 mL de amostra em pó diluída em água (BRAND-WILLIAMS et al., 1995). As soluções foram mantidas em repouso por 50 minutos em ambiente escuro, sendo posteriormente realizadas as leituras em espectrofotômetro UV-visível a 515 nm. Todas as determinações foram realizadas em triplicata e acompanhadas de um controle (solução de DPPH).

Para o cálculo dos valores de EC50 (quantidade de amostra necessária para reduzir 50% do radical DPPH) foi calculada a atividade antioxidante em diferentes concentrações de amostra (0,01 – 0,6 g/mL) de forma a traçar uma curva linear entre a capacidade antioxidante da amostra e a concentração da amostra. Esses dados foram submetidos a uma regressão linear e foi obtida a equação da reta para cálculo do EC50.

Para análise cromatográfica de algumas amostras foi utilizado um cromatógrafo Shimatzu HPLC (modelo LC-20A Prominence) equipado com uma coluna Discovery HS C18 a 280 e 320 nm em temperatura de 40°C. Seguindo a metodologia apresentada por Ribeiro et al. (2015), o volume de injeção foi 10 µL e o fluxo 0,7 mL/min. A fase móvel foi 2% (v/v) ácido acético em água (eluente A) e 0,5% ácido acético e água em acetonitrila (50:50 v/v, eluente B) utilizando um gradiente. Foram utilizados como padrões o ácido geniposídico (marca Sigma-Aldrich) e ácido gálico (marca Sigma-Aldrich).

4.2.5 Análise estatística

As análises estatísticas foram realizadas no *software Action Stat*, versão 3.5.152.34 build 4 (Statcamp, Campinas, São Paulo, Brasil) utilizando o nível de significância de 5 %. Os resultados foram analisados estatística descritiva (média \pm desvio padrão (σ)). Também os efeitos dos fatores principais e de sua interação sobre o teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante foram determinados por meio da análise de variância (ANOVA) e, se necessário, do teste de Tukey, de acordo com o seguinte modelo:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon_{12}$$

em que:

Y = variável resposta

x_1 = representa a variável temperatura (°C);

x_2 = representa a variável concentração de maltodextrina (%);

ε_{12} é a variável aleatória que representa o erro experimental;

$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}, \beta_{22}$ e β_{12} = são os parâmetros do modelo que são estimados e que definem a regressão polinomial de segunda ordem.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No processo de atomização, pode ser observada a perda de material por aderência às paredes do equipamento ao secar somente o extrato sem o uso de adjuvantes, conforme apresentado na Figura 4.1. Isso pode ser justificado devido a composição da amostra, pois, altas concentrações de açúcares de baixa massa molecular podem aumentar a higroscopicidade tornando o produto pegajoso, e consequentemente, aderindo a parede do equipamento (SANTOS et al., 2014).

Figura 4.1 – Extrato seco em *spray dryer* sem o uso de adjuvante.



Fonte: Autoria própria.

Desta forma, isso pode ser confirmado ao observar a composição do jenipapo, apresentada na Tabela 4.3. Observa-se que há a presença significativa de carboidratos, o que pode ter influenciado na obtenção desses resultados.

Tabela 4.3 - Composição do jenipapo em 100 gramas.

Composição	Quantidade
Água	67 g
Calorias	113 kcal
Carboidratos	25,7 g
Fibras	9,4 g
Proteínas	5,2 g
Lipídeos	0,3 g
Fósforo	58 mg
Cálcio	40 mg
Ferro	3,6 mg
Vitamina C	33 mg
Vitamina B2	0,04 mg

Fonte: ALVES, 2011.

A mesma aderência ocorre ao se utilizar o liofilizador, onde se obteve um tipo de “espoja pegajosa”, que adquiriu muita umidade e mudança de cor após alguns minutos. Isso pode ser observado na Figura 4.2, que apresenta a foto de extratos secos por liofilização sem adição de maltodextrina. Este escurecimento pode ser devido à oxidação da amostra, visto que, a remoção da umidade do produto proporciona o colapso da matriz sólida e maior exposição a intemperes (DESOBRY et al., 1997).

Desta forma, o uso de adjuvantes, tanto na secagem em *spray dryer* quanto no liofilizador, se torna necessário, tendo como objetivo a redução da higroscopicidade, aderência e pegajosidade, bem como reduzir os efeitos da temperatura e oxigênio sobre os compostos bioativos ao formar um tipo de microcápsula. Essa melhora da qualidade física do pó com a adição de maltodextrina também foi observada nos estudos de Zotarelli et al. (2017) sobre polpa de manga seca em *spray dryer*.

Portanto, a maltodextrina é um agente carreador muito utilizado em processos de secagens, devido a sua baixa higroscopicidade, alta solubilidade em água fria e baixo custo (FERRARI; RIBEIRO; AGUIRRE, 2012). Seu uso tem sido muito estudado como agente adjuvante em polpa liofilizada de cajá (OLIVEIRA et al., 2014), secagem de extrato de casca de berinjela (SILVA et al., 2017) e suco de caju em pó (ROCHA et al., 2014).

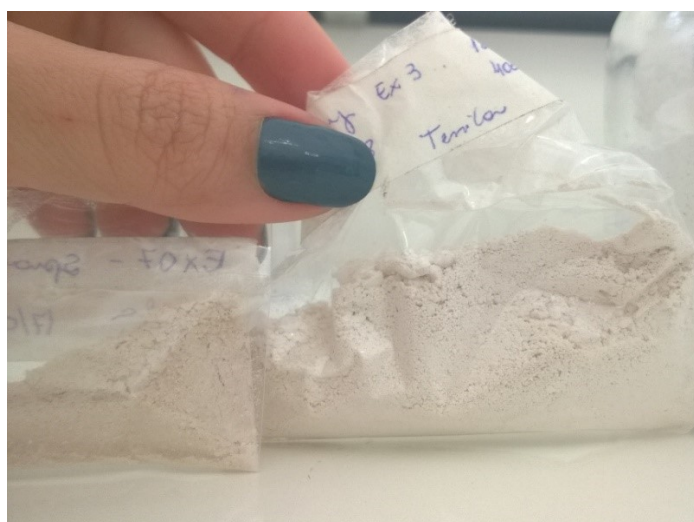
Figura 4.2 – Extrato imediatamente após a liofilização (esquerda); Extrato alguns minutos após a liofilização (direita).



Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 4.3 pode ser observado que a presença da maltodextrina teve grande influência no teor, indicando que maiores concentrações de agente no extrato provocam um efeito de dispersão dos compostos (FERRARI; RIBEIRO; AGUIRRE, 2012). Desta forma, o uso da maltodextrina se torna adequada somente em quantidade suficiente para encapsular todo o extrato seco (sólidos totais), visto que contribuiu para que a amostra não aderisse ao equipamento, obtendo o produto com melhor qualidade (partículas mais finas) na forma de pó, bem como preservando o teor de compostos fenólicos.

Figura 4.3 – Extrato seco em *spray dryer* contendo maltodextrina



Fonte: Autoria própria.

A partir desses testes preliminares foi possível verificar a influência da temperatura e

concentração de maltodextrina no processo de secagem do extrato de jenipapo. Com isso, o planejamento composto central visa a otimização do processo de secagem em *spray dryer* resultando na melhor condição que preserve o teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante, sendo os resultados apresentados na Figura 4.4 e Figura 4.5.

Desta forma, a melhor condição se deu utilizando o *spray dryer* a 90°C e 40% de maltodextrina ($7,39 \pm 0,29$ mgEAG/g de polpa de jenipapo), visto que, em concentrações menores de adjuvante o pó não apresentou características físicas adequadas, possuindo alta higroscopicidade.

Isso também pode ser observado na literatura, pois Ferrari et al. (2012) obtiveram em seus estudos com extrato de amora uma retenção de 80% de antocianinas ao se utilizar 5% de maltodextrina a 160 °C, e uma retenção de 69% nos ensaios realizados com 15 e 25% de maltodextrina, a 180 °C.

Figura 4.4 – Superfície de resposta do *spray dryer*: Teor de Compostos Fenólicos (mgEAG/g) versus Concentração de Maltodextrina (%) e Temperatura (°C).

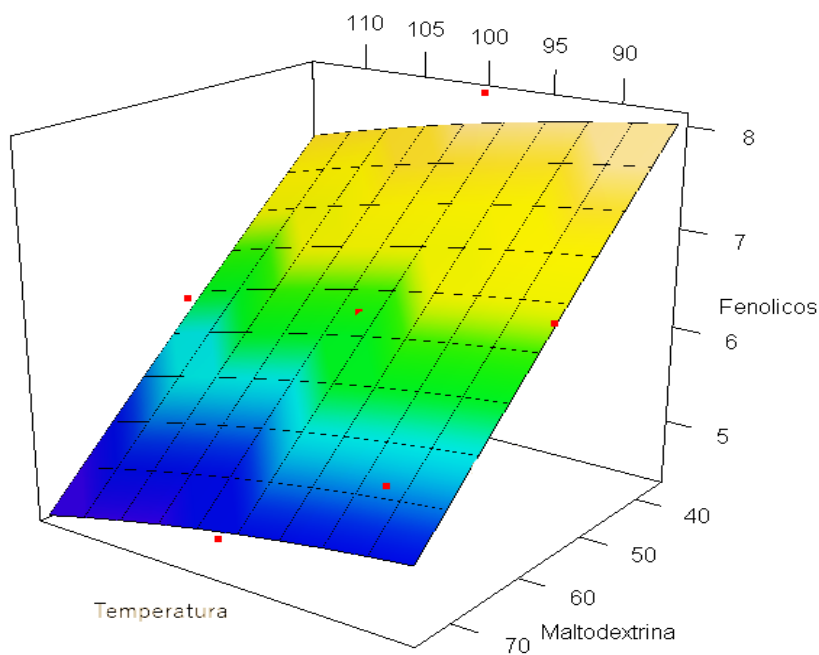
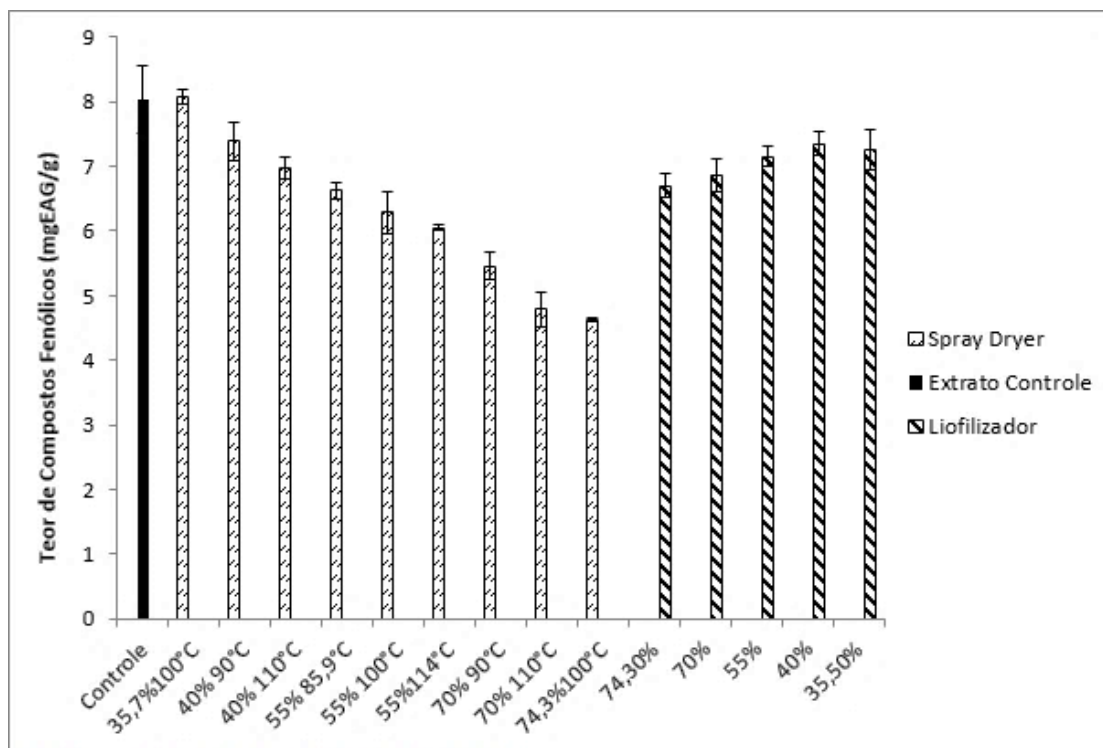


Figura 4.5 - Teor de compostos fenólicos para cada condição de secagem

Processos de secagem utilizando o *spray dryer* visa o menor impacto possível nas características do produto. Pois, o tempo de processo no qual a matéria-prima é submetida a altas temperaturas é muito rápido, visto que, as gotículas aspergidas deve ser secas antes de atingirem a parede da câmara do *spray dryer*. Além disso, a maltodextrina pode gerar um efeito termoprotetor, portanto, a variação de temperatura quase não apresentou influência ($p < 0,5$) no teor de compostos fenólicos quando comparada à concentração de maltodextrina. Entretanto, a redução do teor de fenólicos com o aumento da temperatura, pode estar relacionada à degradação ou alteração da estrutura dos compostos ao se empregar altas temperaturas (SUHAG; NANDA, 2015).

A secagem em *spray dryer* tem o intuito de preservar a composição do extrato ao estabilizá-lo na forma de pó, utilizando um método de menor custo em relação à liofilização. Desta forma, há a melhora da aplicação das propriedades benéficas do jenipapo, no qual, o extrato em pó pode ser utilizado em produtos alimentares ou medicinais (PEREZ-ALONSO et al., 2015).

Entre os agentes adjuvantes comumente utilizados, a maltodextrina é a mais recomendada devido sua baixa higroscopicidade e alto peso molecular e solubilidade. Ela auxilia no processo de secagem obtendo um pó com propriedades físicas adequadas, principalmente aos oriundos de frutas com alto teor de açúcar de baixo peso molecular, como

a sacarose, glicose e frutose (PEREZ-ALONSO et al, 2015).

Produtos ricos em açúcares apresentam uma temperatura de transição vítrea baixa (T_g). Esta temperatura representa a passagem de um estado vítreo para um estado pegajoso ou gomoso quando submetido a processos de secagem, principalmente ao usar altas temperatura. Com isso, após o processo de secagem a matriz sólida pode apresentar um estado amorfo, sendo muito sensível as mudanças de temperatura e umidade. Assim, uma solução é a utilização de agentes com elevada massa molar como a maltodextrina (TELIS; MARTÍNEZ-NAVARRETE, 2012).

A microencapsulação por *spray drying* além de proteger, atua como um modificador das características do produto, melhorando sua aparência e aroma (NUNES; MENEZES, 2015). Portanto, o uso da maltodextrina se torna essencial na secagem do extrato de jenipapo, visto que, ela contribui para a redução da umidade permitindo a obtenção do produto em pó.

No entanto, ainda na Figura 4.5 observa-se os resultados positivos proporcionados pelo liofilizador, o que já era esperado, pois esse método permite a conservação das propriedades químicas e organolépticas da matéria-prima *in natura* devido ao uso de baixa temperatura e vácuo. Este fato pode ser observado nos estudos de Silva et al. (2016), no qual foi verificado a preservação de compostos fenólicos presentes em resíduos de maracujá seco em liofilizador. Portanto no presente trabalho, a melhor condição foi utilizando 35,7% de maltodextrina ($7,25 \pm 0,15$ mgEAG/g de polpa de jenipapo) em liofilizador.

Pode-se observar com este estudo, uma redução do teor de compostos fenólicos com o processo de secagem em relação ao extrato líquido. No entanto, mesmo com esses resultados, pode-se perceber que os produtos secos pelas duas técnicas apresentaram teores significativos indicando eficiência na preservação dos compostos com as condições utilizadas pelos métodos, visto que, um fator que influencia fortemente num processo de secagem é a temperatura devido a degradação térmica que pode ocorrer em compostos termossensíveis.

Os compostos fenólicos possuem diversas funcionalidades, sendo a atividade antioxidante uma delas. A Figura 4.6 e Figura 4.7 apresentam a atividade antioxidante da polpa do jenipapo nas condições analisadas. Os resultados da capacidade de sequestro do radical DPPH são apresentados como valores de EC50, os quais indicam a concentração de amostra em gramas necessária para reduzir em 50% a concentração inicial do radical presente no meio. Desta forma, quanto menor o valor do EC50 maior é a atividade antioxidante do extrato analisado.

Os compostos antioxidantes podem atuar na prevenção ou redução dos danos

oxidativos de lipídeos, ácidos nucleicos e proteínas devido a espécies reativas, principalmente radicais livres, desta forma, esses antioxidantes podem reagir com os radicais livres contribuindo beneficamente à saúde (FRITSCH et al, 2014).

Figura 4.6 - Superfície de resposta para o *spray dryer*: EC50 (g/mL) versus Concentração de Maltodextrina (%) e Temperatura (°C)

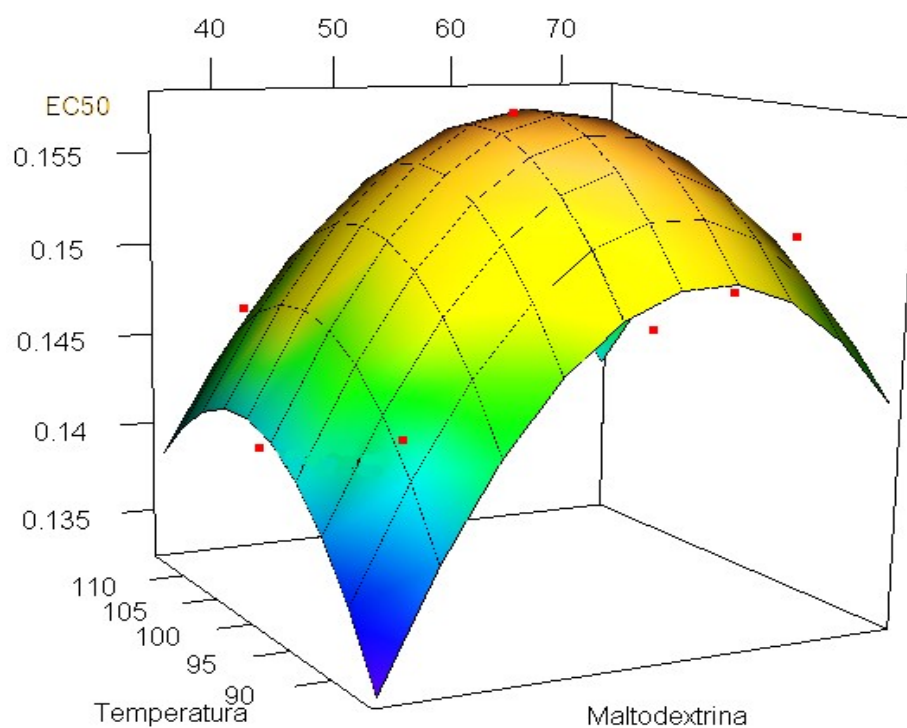
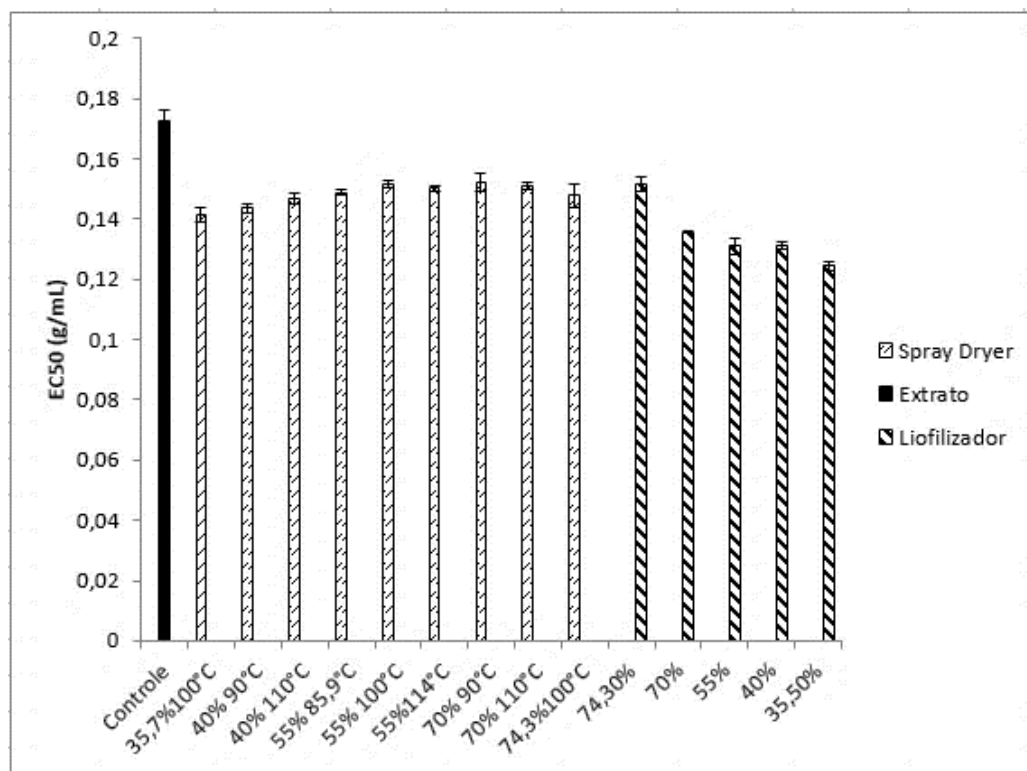


Figura 4.7 - Valores de EC50 (g/mL) para cada condição de secagem.

A partir dos resultados apresentados na Figura 4.6 e Figura 4.7 pode ser observado que a atividade antioxidante apresenta um comportamento similar ao observado para o teor de fenólicos totais (Figura 4.5), sugerindo que estes compostos podem ser os responsáveis pela ação antioxidante presentes no jenipapo.

Portanto, em relação ao *spray drying*, a condição mais adequada foi utilizando 40% de maltodextrina a 90°C, visto que em concentrações menores o produto seco não apresenta propriedades físicas adequadas como já mencionado. Além disso, o tempo no *spray dryer* no qual a amostra fica em contato com altas temperaturas é pequeno, visto que, as gotículas da amostra aspergida dentro da câmara de secagem precisam ser secas antes de tocarem as paredes da câmara. Além disso a maltodextrina atua como um termoprotetor, retendo os componentes antioxidantes bem como protegendo-os dos efeitos térmicos. Estudos apresentados por Silva et al. (2012) mostraram que o extrato de própolis seco contendo maltodextrina apresentou maior atividade antioxidante comparada com outros agentes adjuvantes.

Ao contrário da temperatura, a concentração de maltodextrina influenciou significativamente ($p < 0,05$) na ação antioxidante, diminuindo a atividade com o aumento da concentração. Isso pode ser explicado pela menor concentração de compostos reativos

presente em relação a concentração de maltodextrina. Portanto, o processo realizado em *spray dryer* a 90°C com 40% ($0,1435 \pm 0,0015$ g/mL) e em liofilizador com 35,7% de agente adjuvante ($0,1244 \pm 0,0016$ g/mL) produziram pós com maior atividade antioxidante e boas características físico-químicas para serem utilizados comercialmente.

Essa influência das condições dos processos também pode ser observada a partir das análises em HPLC, nas quais foram encontrado ácido geniposídico nos valores de 167,87 mg/g e 90,34 mg/g em amostras liofilizada contendo 35,7 e 70% de maltodextrina respectivamente, e 37,96 mg/g e 38,71mg/g nas amostras secas em *spray dryer* contendo 35,7% de adjuvante a 100°C e 70% a 90°C, respectivamente. Também foi encontrado ácido gálico nos valores de 1,27 mg/g e 1,04 mg/g em amostras liofilizada contendo 35,7 e 70% de maltodextrina respectivamente, e 0,49 mg/g e 0,55 mg/g nas amostras secas em *spray dryer* contendo 35,7% de adjuvante a 100°C e 70% a 90°C, respectivamente.

As propriedades benéficas de frutas como o jenipapo podem ser aproveitadas ao extraírem os compostos bioativos responsáveis por essas funções. No entanto, esses extratos podem sofrer com as condições do ambiente podendo degradar os compostos, desta forma, torna-se importante a viabilização e preservação do produto. Assim, processos de secagens como *spray drying* e liofilização se tornam boas alternativas, os quais os produtos secos podem ser adicionados em alimentos ou armazenados em cápsulas medicinais. Portanto, estudos como esse são importantes, visto que, o uso da maltodextrina como encapsulante e o controle de temperatura na secagem de extratos como o de jenipapo apresentaram influências positivas na preservação de compostos bioativos bem como sua ação antioxidante.

4.4 CONCLUSÃO

Neste estudo foi verificado que o aumento da concentração da maltodextrina juntamente com altas temperaturas influencia no teor de compostos fenólicos, visto que, grandes quantidades de agente adjuvante provoca um efeito de dispersão reduzindo a quantificação. No entanto, seu uso foi benéfico contribuindo com o processo de secagem ao diminuir a higroscopicidade do material, impedindo que ele grudasse na parede do equipamento, bem como reteve os compostos fenólicos, evitando a oxidação do produto.

Desta forma, este estudo indica a possibilidade de diversas aplicações para o extrato de jenipapo ao viabilizá-lo em forma de pó preservando suas propriedades essenciais a saúde.

REFERÊNCIAS

- ALVES, K. S. Análise da aceitabilidade de preparações com frutos do Cerrado: Baru e Jenipapo. **Faculdade de Ciências da Educação e Saúde**. Brasília, 2011.
- BOCKSTAL, P. V. et al. Developing a framework to model the primary drying step of a continuous freeze-drying process based on infrared radiation. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**. Vol. 127, p. 159-170, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2018.02.025>
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. **Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity**. *LebensmittelWissenschaft & Technologie*, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995. [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5)
- DESOBRY, S. A.; NETTO, F. M.; LABUZA, T. P. Comparison of spray-drying, drum drying and freeze-drying for b-carotene encapsulation and preservation. **Journal Food Science**, v. 62, n. 12, p. 1158 -1162, 1997. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1997.tb12235.x>
- FERRARI, C. C.; RIBEIRO, C. P.; AGUIRRE, J. M. Secagem por atomização de polpa de amora-preta usando maltodextrina como agente carreador. **Brazilian Journal of food Technology**. Campinas, v. 15, n. 2, p. 157-165, 2012.
- FRITSCH, M.; BOHN, A.; KUHN, F.; SCAPINELLO, J.; DAL MAGRO, J. (2014). **Caracterização da atividade antioxidante de frutas silvestres da região sul do brasil**. Congresso brasileiro de engenharia química. Florianópolis. S.C.
- GERMANO, É. G.M. et al. Physical properties of spray dried acerola pomace extract as affected by temperature and drying aids. **LWT - Food Science and Technology**. 42. 2009. p. 641-645. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.07.008>
- JACKSON, L. S.; LEE, K. Microencapsulation and the food industry. **Lebensmittel-Wissenschaft Technologie Food Science**, v. 24, n. 4, p. 289-297, 1991.
- KRUMREICH, F. et al. Análises físico-químicas e estabilidade de compostos bioativos presentes em polpa de uvaia em pó obtidos por métodos de secagem e adição de maltodextrina e goma arábica. **Revista Thema**. Vol. 13, n.2, 2016.
- LORENZONI NUNES, G., & RAGAGNIN DE MENEZES, C. (2015). **Microencapsulação por spray drying dos compostos bioativos do extrato aquoso de erva mate (Ilex paraguariensis) crioconcentrado**. *Ciência e Natura*, 37(5).
- OLIVEIRA, G. S., DA COSTA, J., & AFONSO, M. R. (2014). **Caracterização e comportamento higroscópico do pó da polpa de cajá liofilizada**. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi*, 18(10). <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v18n10p1059-1064>
- PÉREZ-ALONSO, C., CAMPOS-MONTIEL, R. G., MORALES-LUNA, E., REYES-MUNGUÍA, A., AGUIRRE-ÁLVAREZ, G., & PIMENTEL-GONZÁLEZ, D. J.

- (2015). **Estabilización de compuestos fenólicos de *Opuntia oligacantha* Först por microencapsulación con agave SAP (aguamiel)**. Revista mexicana de ingeniería química, 14(3), 579-588.
- RENHE et al. Obtenção de corante natural azul extraído de frutos de jenipapo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Vol. 44, n.6, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2009000600015>
- ROCHA, É. M., SOUSA, S. L., DA COSTA, J. D. P., RODRIGUES, S., AFONSO, M. R., & DA COSTA, J. (2014). **Obtenção de suco de caju atomizado através do controle das condições de secagem**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi, 18(6). <https://doi.org/10.1590/S1415-43662014000600012>
- SANTOS, A. A. C. et. al. Avaliação físico-química e comportamento higroscópico de goiaba em pó obtida por spray-dryer. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, n. 3, v. 45, p. 508-514, 2014. <https://doi.org/10.1590/S1806-66902014000300010>
- SILVA, R., LIMA, E., DANTAS, S., DANTAS, T., de MEDEIROS, M. F. D. (2017). **Secagem do extrato da casca de berinjela em spray dryer com adição de adjuvantes**. XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica UFSCar. São Carlos. <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeqic2017-281>
- SILVA, N. C.; SANTANA, R. C. ; DUARTE, C. R. ; BARROZO, M. A. S. (2017). **Impact of freeze-drying on bioactive compounds of yellow passion fruit residues**. JOURNAL OF FOOD PROCESS ENGINEERING, v. 40, p. e12514, 2017. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12514>
- SONAGLIO, D. et al. **Desenvolvimento tecnológico e produção de fitoterápicos**. In: SIMÕES, C. M. O. et al. Farmacognosia – da Planta ao Medicamento. Porto Alegre: Editora da UFRG/Editora da UFSC, 2007. p. 289-326.
- SUHAG, Y., NANDA, V. (2015). **Optimisation of process parameters to develop nutritionally rich spray-dried honey powder with vitamin C content and antioxidant properties**. International Journal of Food Science & Technology, 50(8), 1771-1777. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12841>
- TELIS, V. R. N.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. (2012). **Biopolymers used as drying aids in spraydrying and freeze-drying of fruit juices and pulps**. In: (Ed.). TELIS, V. R. N.; Biopolymer Engineering in Food Processing: CRC Press, 2012. p. 279-326.
- ZOTARELLI, M. F., DA SILVA, V. M., DURIGON, A., HUBINGER, M. D., & LAURINDO, J. B. (2017). **Production of mango powder by spray drying and cast-tape drying**. Powder Technology, 305, 447-454. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.10.027>

CONCLUSÃO GERAL

Tem-se, portanto, que a melhor extração de compostos fenólicos da polpa do jenipapo *in natura* foi utilizando a sonda ultrassônica a 40 °C devido sua intensidade promover uma maior transferência de massa, além de haver um contato direto com a amostra, o que proporciona uma maior eficiência. Já em relação a casca, o melhor método se deu utilizando o *shaker* a 80°C. Também pode ser observado que todos apresentaram altos valores de atividade antioxidante, acima de 50%.

A partir dos resultados, pode-se ver que o aproveitamento da casca do jenipapo após a retirada da lignina apresenta uma boa alternativa como agente clarificante, atuando melhor na concentração de 100 mg/L em solução acidificada. Com isso, observa-se a importância deste estudo na valorização de um resíduo, gerando um benefício econômico, e bem como social no desenvolvimento da cadeia produtiva.

Neste estudo foi verificado que o uso de maltodextrina no processo de secagem contribuiu diminuindo a higroscopicidade do material, impedindo que ele grudasse na parede do equipamento, bem como preservou o teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante.