



UFRJ

OBTENÇÃO DE SUCO DE ACEROLA (*Malpighia emarginata* D.C.)
CONCENTRADO E PÓS ESTÁVEIS ATRAVÉS DA INTEGRAÇÃO DOS
PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS E
MICROENCAPSULAÇÃO POR ATOMIZAÇÃO

Mônica Marques Pagani



UFRJ

OBTENÇÃO DE SUCO DE ACEROLA (*Malpighia emarginata* D.C.)
CONCENTRADO E PÓS ESTÁVEIS ATRAVÉS DA INTEGRAÇÃO DOS
PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS E
MICROENCAPSULAÇÃO POR ATOMIZAÇÃO

Mônica Marques Pagani

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciência de Alimentos.

Orientadoras: Maria Helena da Rocha Leão
Lourdes Maria Corrêa Cabral

Rio de Janeiro
Junho, 2010

OBTENÇÃO DE SUCO DE ACEROLA (*Malpighia emarginata* D.C.)
CONCENTRADO E PÓS ESTÁVEIS ATRAVÉS DA INTEGRAÇÃO DOS
PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS E
MICROENCAPSULAÇÃO POR ATOMIZAÇÃO

Mônica Marques Pagani

Orientadoras: Maria Helena da Rocha Leão

Lourdes Maria Corrêa Cabral

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Aprovada por:

Profa. Maria Helena da Rocha Leão
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Dra. Lourdes Maria Corrêa Cabral
Embrapa Agroindústria de Alimentos – CTAA

Dra. Virgínia Martins da Matta
Embrapa Agroindústria de Alimentos – CTAA

Profa. Suely Pereira Freitas
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Profa. Priscilla Vanessa Finotelli
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Profa. Cristina Tristão de Andrade
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Rio de Janeiro

Junho, 2010

Pagani, Mônica Marques.

Obtenção de suco de acerola (*Malpighia emarginata*, D.C.) concentrado e pós estáveis através da integração dos processos de separação por membranas e microencapsulação por atomização/ Mônica Marques Pagani. - Rio de Janeiro: UFRJ/ IQ, 2010.

xxii; 161f.: il, 31 cm.

Orientadoras: Maria Helena da Rocha Leão e Lourdes Maria Corrêa Cabral

Tese (Doutorado) – UFRJ/ IQ/ Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, 2010.

Referências bibliográficas: f. 6; 57-67; 88-90; 110-112; 150-152.

1. Suco de acerola. 2. *Malpighia emarginata*. 3. Evaporação osmótica. 4. Microencapsulação. 5. Vitamina C. 6. Antocianinas. I. Rocha-Leão, Maria Helena da; Cabral, Lourdes Maria Corrêa. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos. III. Obtenção de suco de acerola (*Malpighia emarginata*, D.C.) concentrado e pós estáveis através da integração dos processos de separação por membranas e microencapsulação por atomização.

DEDICATÓRIA

Às minha filhas Mariana e Luiza e ao meu querido Flávio pela paciência com que suportaram a minha ausência em muitos momentos ao longo deste trabalho mas principalmente pelo amor, compreensão, carinho e apoio que sempre souberam me oferecer.

AGRADECIMENTOS

A Deus que tornou possível poder agradecer a todos os outros.

Agradeço aos que contribuíram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho, sacrificando precioso tempo de suas vidas para orientar, fornecer conselhos e informações para a concretização do presente estudo.

Aos meus pais pelo amor, exemplo, estímulo constante e pelo enorme esforço que desprenderam para que eu alcançasse os meus objetivos.

Ao meu querido irmão Alexandre (em memória) cuja presença silenciosa sempre me auxiliou.

À meus tios Leni, Ivo e à minha querida Bia, pelo amor, estímulo e inesquecíveis momentos de alegria.

Aos meus sogros pelo incentivo, apoio e torcida indispensáveis.

À Regina, Jussara e Tereza que ao longo desses quatro anos cuidaram da minha família e casa com muito carinho, permitindo que eu pudesse me dedicar integralmente à realização do trabalho.

Ao Instituto de Química da UFRJ e à Embrapa Agroindústria de Alimentos pela possibilidade da realização deste trabalho.

À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

À profa. Maria Helena da Rocha Leão pela orientação e apoio durante a realização deste trabalho.

À Dra. Lourdes Maria Corrêa Cabral por ter sido mais do que uma co-orientadora. Apesar de termos discordado em alguns momentos, mostrou que é possível reunir carinho e compreensão em uma relação profissional.

Aos membros da banca examinadora pela valiosa colaboração prestada na conclusão deste trabalho.

Ao prof. Alexandre Rossi do Laboratório de Biomateriais do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

Ao prof. Marcelo Prado e ao técnico Joel Fonseca do laboratório de Microscopia eletrônica de varredura do Instituto Militar de Engenharia.

À Flávia dos Santos Gomes que fez parte de uma época tão especial da minha vida e que tive o prazer de reencontrar no doutorado, pela amizade e convivência diária.

Ao Sérgio Macedo Pontes (Filé) por toda amizade, apoio e por estar sempre a disposição todas as vezes que precisei.

Aos futuros engenheiros Pietro, Alan e Leandro, muito obrigada pela colaboração direta nos processos e análises. Foram tantos momentos dividindo alegrias e emoções que vocês sempre estarão nas minhas melhores lembranças!

Aos amigos e funcionários da Embrapa que tornaram os dias mais leves e prazerosos. Em especial: Ana Paula, Alcilúcia, Alexandra, Alfredo, Aline, Ana Cristina, André, Ângela, Débora, Henrique, Isabela, Isabelle, Juliana, Luana, Lucas, Maria Beatriz, Nara, Pedro, Priscila, Renata, Tatiana, Luiz Fernando (Chorão), Adriana, Aline (Sensorial), André Dutra, Andressa, Davi, Sr. Francisco, José Carlos, Manuela, Mírian, Paulo Sérgio, Selma, Tânia, Vanessa e William.

Aos pesquisadores da Embrapa: Regina Lago, Virgínia da Matta, Sônia Couri, Angela Furtado, Daniela Freitas, Edmar Penha, Ilana Felberg, Mônica Damaso, Murillo Freire, João Oiano e Ronoel Godoy, cujo apoio essencial contribuiu para a realização deste trabalho.

Aos amigos e funcionários do Instituto de Química da UFRJ, especialmente à Kelly, Thaís, Nádia e Sr. Pedro, pela ajuda e carinho.

Aos professores Djalva e Sabaa, pelos valiosos ensinamentos repassados da graduação ao doutorado e por serem um verdadeiro exemplo de dedicação e amor ao ensino.

À Renata Matoso, Márcia Pimentel, Bernardo, Maria Ivone e José Lucena pelo apoio e incentivo demonstrados durante essa jornada.

À família Cruz Kinjô por todos os bons momentos que tivemos.

À Flávia Silva Monteiro, companheira de todas as horas, um porto seguro de carinho e atenção. Meu muito obrigada por estar sempre presente em todos os momentos como uma grande amiga.

Às amigas Luciana Trajano e Poliana Gurak que apesar de distantes, jamais deixaram de vibrar e torcer pela minha realização profissional e pessoal.

Ao casal Aline e Daniel que de colegas de laboratório se tornaram amigos durante a realização das atividades e atualmente fazem parte da minha família. Obrigada por sempre estarem por perto em todas as horas... tristes e alegres, me apoiando e incentivando. Vocês fizeram valer a pena cada dia de trabalho!!!

A todos os amigos e familiares que souberam entender minhas ausências e sempre estiveram ao meu lado.

Não daria conta das inúmeras ajudas e estímulos recebidos neste trabalho, a todos, enfim que me auxiliaram, de uma forma ou de outra...

Muito obrigada!

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a integração de processos de separação com membranas, mais especificamente a microfiltração, a osmose (OI) inversa e a evaporação osmótica (EO) com a tecnologia de microencapsulação por atomização para a obtenção de suco de acerola clarificado e concentrado e de microcápsulas produzidas a partir da fração retida da microfiltração. A acerola foi despulpada, centrifugada, clarificada por microfiltração, sendo em seguida pré-concentrada por OI. A concentração por EO do suco previamente concentrado por OI foi realizada em um sistema de bancada com membranas hidrofóbicas microporosas. Foram realizados três processos, sendo o primeiro em regime intermitente, durante 30h; o segundo e o terceiro em regime contínuo, com duração de 30h e 24h, respectivamente. Amostras da alimentação e do suco concentrado foram analisadas em relação ao teor de sólidos solúveis (TSS), vitamina C, antocianinas totais e atividade antioxidante. O TSS (°Brix) aumentou de 19,2 para 61,8°Brix no primeiro processo, no segundo de 28,5 para 54,9°Brix e no terceiro de 27,0 para 44,0°Brix, obtendo-se fatores de concentração volumétrico (FCV) iguais a 3,22, 1,93 e 1,63, respectivamente. Na quantificação de vitamina C, os seguintes fatores de concentração foram encontrados: 2,43, 2,21 e 1,45. Os valores determinados para os fatores de concentração das antocianinas totais foram 2,62, 1,41 e 1,14. Finalmente, para a atividade antioxidante, foram obtidos fatores de concentração de 3,11, 2,28 e 1,94. Pode-se concluir que o suco de acerola concentrado por EO em regime contínuo manteve sua qualidade nutricional, uma vez que os fatores de concentração se mantiveram na mesma faixa, havendo apenas uma pequena perda no teor de antocianinas. O material retido da etapa de microfiltração, por possuir características físico-químicas e nutricionais muito similares às do suco integral, foi microencapsulado utilizando-se o processo de secagem por atomização, para obtenção de um pó estável rico em vitamina C. Agentes encapsulantes como maltodextrina (M) e goma arábica (GA) foram adicionados em diferentes proporções para evitar a aderência do material às paredes do secador e para a manutenção das propriedades nutricionais e sensoriais. Os pós foram acondicionados em embalagens laminadas e em embalagens plásticas transparentes à temperatura de aproximadamente 30°C. O teor de vitamina C, antocianinas totais e a atividade antioxidante foram avaliados por um período de 90 dias. A formulação que continha

os encapsulantes na mesma proporção (10% M+10% GA) reteve melhor as antocianinas (88%), enquanto que a vitamina C (84%) e a atividade antioxidante (88%) foram mais conservadas pela formulação que também continha os dois agentes encapsulantes, porém estando a goma arábica presente em maior quantidade (15% GA+5% M). Ao se considerar o comportamento global das microcápsulas e o custo dos materiais encapsulantes, concluiu-se que a formulação (10%G+10%M) apresentou os melhores resultados. Além disso, não foi possível observar diferença na estabilidade dos compostos das formulações acondicionadas em embalagens laminadas e em embalagens plásticas transparentes, ou seja, das amostras armazenadas na ausência ou na presença luz.

Palavras chaves: evaporação osmótica, microencapsulação, acerola, vitamina C, antocianina.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the integration of membrane separation processes, more specifically microfiltration (MF), reverse osmosis (RO) and osmotic evaporation (OE) with the microencapsulation technology by spray drying to obtain clarified and concentrated acerola juice and microcapsules produced from the microfiltration retentate fraction. Acerola fruit was depulped, centrifuged, clarified by MF, and then pre-concentrated by RO. The concentration by EO of the juice previously concentrated by RO was performed in a lab system with hydrophobic membranes. Three processes were carried out under the same conditions: the first one was conducted intermittently during 30h, the second and third one continuously, for 30h and 24h, respectively. Samples of feed and concentrated juice were analyzed for total soluble solids (TSS), vitamin C, total anthocyanins and antioxidant activity. The TSS (°Brix) increased from 19.2 to 61.8°Brix in the first case, from 28.5 to 54.9°Brix in the second process and from 27.0 to 44.0°Brix in the third one, resulting in volumetric concentration factors (VCF) equal to 3.22, 1.93 and 1.63, respectively. Regarding vitamin C and anthocyanins, concentration factors were 2.43, 2.21 and 1.45 and 2.62, 1.41 and 1.14, respectively. The determination of the antioxidant activity showed concentration factors of 3.11, 2.28 and 1.94. It can be concluded that the acerola juice concentrated by EO retained its nutritional quality, with only a small loss on the anthocyanins content. The material retained in the MF step presents physico-chemical and nutritional properties very similar to the integral juice. So it was microencapsulated by spray drying in order to obtain a stable powder rich in vitamin C. Encapsulating agents such as maltodextrin (M) and arabic gum (AG) were mixed in different proportions to prevent adherence of material to the walls of the dryer and the maintenance of nutritional and sensory properties. The powders were packed in laminated and in transparent plastic bags at room temperature. The vitamin C and anthocyanins contents and antioxidant activity were evaluated for a period of 90 days. The formulation containing the core material in the same proportion (10% M +10% AG) retained more anthocyanins (88%) while vitamin C (84%) and antioxidant activity (88%) were more retained by the formulation composed by the two encapsulating agents, with AG present in higher content (15% AG +5% M). However, regarding the overall behavior of the microcapsules and considering the economic costs of the encapsulation materials it was verified that the

formulation (10% AG +10% M) presented the best results. Moreover, with the conditions used in this work for microencapsulation, no difference was found in the behavior of the compounds analyzed in the presence or absence of light during the storage period.

Keywords: osmotic evaporation, microencapsulation, acerola, vitamin C, anthocyanin.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1	Fruto de acerola e alguns produtos derivados.....	8
Figura 2	Aceroleira.....	15
Figura 3	Acerola (<i>Malpighia emarginata</i> DC.)	16
Figura 4	Ácido L-ascórbico.....	23
Figura 5	Reação de oxidação do ácido ascórbico a ácido deidroascórbico e de hidrólise deste último ao ácido 2,3 diceto-L-gulônico	24
Figura 6	Cátion flavílio.....	27
Figura 7	Estruturas químicas das antocianinas.....	27
Figura 8	Formas estruturais das antocianinas em solução aquosa.....	30
Figura 9	Representação esquemática do processo com membranas onde a alimentação está sendo separada em fração retida e fração permeada	36
Figura 10	Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas.....	37
Figura 11	Esquema ilustrativo da filtração convencional vs. tangencial e seus respectivos comportamentos de fluxo e da resistência R_t causada pela torta em função do tempo.....	41
Figura 12	Estágios do declínio do fluxo de permeado com o tempo	42
Figura 13	Esquema básico de um secador por atomização.....	50
Figura 14	Exudado da acácia Senegal	53
Figura 15	Fragmento da estrutura molecular da goma arábica.....	54

CAPÍTULO 3 - CLARIFICAÇÃO DO SUCO DE ACEROLA POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Figura 1	Acerola congelada.....	76
Figura 2	Despolpamento da acerola.....	76
Figura 3	Centrifugação do suco de acerola integral.....	77
Figura 4	Diagrama do processo de obtenção do suco clarificado de acerola por microfiltração.....	78
Figura 5	Sistema semi-piloto de microfiltração com membranas cerâmicas.....	81
Figura 6	Sistema semi-piloto com membranas poliméricas de ultrafiltração/microfiltração	82

Figura 7	Permeabilidade hidráulica em membranas cerâmicas no sistema de microfiltração a 25, 30 e 35°C.....	84
Figura 8	Permeabilidade com suco de acerola centrifugado em membranas cerâmicas no sistema de microfiltração a 25, 30 e 35°C.....	85
Figura 9	Percentual de perda de vitamina C e antocianinas totais nas frações de permeado e retido do processo realizado com FC ≠ 1 no sistema de MF.....	87
Figura 10	Fluxo permeado do suco de acerola centrifugado no sistema de MF com membranas cerâmicas a 30°C	88
Figura 11	Fluxo permeado do suco de acerola centrifugado no sistema de MF com membranas cerâmicas e poliméricas a 30°C	89

CAPÍTULO 4 - CONCENTRAÇÃO DO SUCO DE ACEROLA POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Figura 1	Frações permeada e retida pela microfiltração do suco de acerola centrifugado	101
Figura 2	Diagrama do processo de obtenção do suco clarificado concentrado de acerola pelos processos de separação com membranas.....	102
Figura 3	Sistema semi-piloto de Osmose Inversa.....	103
Figura 4	Sistema laboratorial de Evaporação Osmótica.....	105
Figura 5	Representação esquemática da unidade de evaporação osmótica..	106
Figura 6	Suco de acerola clarificado por MF e pré-concentrado por OI	109
Figura 7	Comportamento do fluxo permeado durante o processo de osmose inversa do suco de acerola clarificado	111
Figura 8	Suco de acerola clarificado por MF, pré-concentrado por OI e concentrado por EO	112
Figura 9	Fluxo permeado ao longo do tempo durante os processos contínuo e intermitente de evaporação osmótica do suco de acerola pré-concentrado	113
Figura 10	Fluxo permeado em função do teor de sólidos solúveis ao longo do tempo durante os processos contínuo e intermitente de evaporação osmótica do suco de acerola pré-concentrado.....	114

CAPÍTULO 5 - MICROENCAPSULAÇÃO DA FRAÇÃO RETIDA PELA MICROFILTRAÇÃO DO SUCO DE ACEROLA

Figura 1	Frações permeada e retida pela microfiltração do suco de acerola centrifugado.....	123
----------	--	-----

Figura 2	Mini <i>spray dryer</i> Buchi Modelo B-190.....	125
Figura 3	Microcápsulas acondicionadas em embalagem plástica transparente e embalagem laminada.....	126
Figura 4	Aparelho de pulverização.....	128
Figura 5	Microscópio eletrônico de varredura.....	129
Figura 6	Analizador de tamanho de partícula.....	129
Figura 7	Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A1 (20% M), exposta à luz.....	134
Figura 8	Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A1 (20% M), protegida da luz.....	134
Figura 9	Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A2 (20% G), exposta à luz.....	135
Figura 10	Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A2 (20% G), protegida da luz.....	135
Figura 11	Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A3 (10% G+10%M), exposta à luz	136
Figura 12	Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A3 (10% G+10%M), protegida da luz	136
Figura 13	Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A4 (15% G+5%M), exposta à luz	137
Figura 14	Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A4 (15% G+5%M) protegida da luz	137
Figura 15	Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A5 (5% G+15%M), exposta à luz	138
Figura 16	Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A5 (5% G+15%M)protegida da luz	138
Figura 17	Representação gráfica da estabilidade da vitamina C nas microcápsulas das 5 formulações expostas à luz	139
Figura 18	Representação gráfica da estabilidade da vitamina C nas microcápsulas das 5 formulações protegidas da luz	140
Figura 19	Representação gráfica da estabilidade das antocianinas totais nas microcápsulas das 5 formulações expostas à luz	142
Figura 20	Representação gráfica da estabilidade das antocianinas totais nas microcápsulas das 5 formulações protegidas da luz	142
Figura 21	Representação gráfica da estabilidade da atividade antioxidante nas microcápsulas das 5 formulações expostas à luz	143

Figura 22	Representação gráfica da estabilidade da atividade antioxidante nas microcápsulas das 5 formulações protegidas da luz	143
Figura 23	Percentual de estabilidade dos principais compostos analisados em 90 dias (C = claro/ exposto à luz; E = escuro/ protegido da luz).....	145
Figura 24	Difratometria de Raios X efetuada na goma arábica utilizada como agente encapsulante	147
Figura 25	Difratometria de Raios X efetuada na maltodextrina utilizada como agente encapsulante	147
Figura 26	Difratometria de Raios X efetuada na formulação A1 (20%M) um ano após a secagem por atomização	148
Figura 27	Difratometria de Raios X efetuada na formulação A2 (20%G) um ano após a secagem por atomização	148
Figura 28	Difratometria de Raios X efetuada na formulação A3 (10%G + 10%M) um ano após a secagem por atomização	149
Figura 29	Difratometria de Raios X efetuada na formulação A4 (15%G + 5%M) um ano após a secagem por atomização	149
Figura 30	Difratometria de Raios X efetuada na formulação A5 (5%G + 15%M) um ano após a secagem por atomização	150
Figura 31	Morfologia das microcápsulas de acerola.....	152
Figura 32	Distribuição do tamanho de partícula por difração a laser das microcápsulas da formulação A1 (20%M)	153
Figura 33	Distribuição do tamanho de partícula por difração a laser das microcápsulas da formulação A2 (20%G).....	153
Figura 34	Distribuição do tamanho de partícula por difração a laser das microcápsulas da formulação A3 (10%G+10%M)	154
Figura 35	Distribuição do tamanho de partícula por difração a laser das microcápsulas da formulação A4 (15%G+5%M).....	154
Figura 36	Distribuição do tamanho de partícula por difração a laser das microcápsulas da formulação A5 (5%G+15%M).....	155

LISTA DE QUADROS E TABELAS

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Quadro 1	Alguns tipos de alimentos e suas características funcionais	9
Quadro 2	Composição nutricional da acerola <i>in natura</i> por 100g de porção comestível	20
Quadro 3	Principais antocianidinas encontradas em alimentos	28
Quadro 4	Fontes alimentícias de antocianinas	31
Quadro 5	Agentes encapsulantes utilizados como ingredientes alimentícios	52

CAPÍTULO 3 - CLARIFICAÇÃO DO SUCO DE ACEROLA POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Tabela 1	Características físicas, químicas e físico-químicas do suco de acerola integral utilizado como matéria-prima	84
Tabela 2	Fluxos médios de permeado do suco de acerola no sistema de microfiltração a 25, 30 e 35°C.....	86
Tabela 3	Percentual de perda de vitamina c e antocianinas totais durante os processos de microfiltração com FC = 1 a diferentes temperaturas	86
Tabela 4	Perda percentual de vitamina C e antocianinas totais durante os processos com de microfiltração com membrana cerâmica e polimérica do suco de acerola previamente centrifugado.....	91

CAPÍTULO 4 - CONCENTRAÇÃO DO SUCO DE ACEROLA POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Tabela 1	Grau de concentração (GC) dos sólidos solúveis, vitamina C, compostos fenólicos e antocianinas totais.....	110
Tabela 2	Grau de concentração (GC) dos sólidos solúveis, vitamina C, compostos fenólicos e antocianinas totais.....	115

CAPÍTULO 5 - MICROENCAPSULAÇÃO DA FRAÇÃO RETIDA PELA MICROFILTRAÇÃO DO SUCO DE ACEROLA

Tabela 1	Composição das diferentes formulações das microcápsulas obtidas	124
Tabela 2	Rendimento obtido na microencapsulação das diferentes formulações de suco de acerola, maltodextrina e goma arábica em diferentes proporções.....	130

Tabela 3	Valores médios obtidos dos parâmetros de controle ao final de 90 dias de armazenamento da formulação A1 (20% M).....	131
Tabela 4	Valores médios obtidos dos parâmetros de controle ao final de 90 dias de armazenamento da formulação A2 (20% G).....	131
Tabela 5	Valores médios obtidos dos parâmetros de controle ao final de 90 dias de armazenamento da formulação A3 (10% G+10%M).....	132
Tabela 6	Valores médios obtidos dos parâmetros de controle ao final de 90 dias de armazenamento da formulação A4 (15%G+5%M)	132
Tabela 7	Valores médios obtidos dos parâmetros de controle ao final de 90 dias de armazenamento da formulação A5 (5%G+15%M).....	133
Tabela 8	Percentual de estabilidade de vitamina C nas 5 formulações de microcápsulas armazenadas na presença e na ausência de luz, ao final dos 90 dias de armazenamento	141
Tabela 9	Percentual de estabilidade de antocianinas e atividade antioxidante nas 5 formulações de microcápsulas armazenadas na presença e na ausência de luz, ao final dos 90 dias de armazenamento	144
Tabela 10	Média dos índices de estabilidade dos parâmetros de controle obtidos ao final do tempo de acompanhamento das 5 formulações de microcápsulas	146
Tabela 11	Tamanho das partículas das microcápsulas de cada formulação.....	155

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
3	ORGANIZAÇÃO DA TESE	5
4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	6

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1	ALIMENTOS FUNCIONAIS	7
1.1	Origem dos Alimentos Funcionais.....	7
1.2	Diferença entre Alimentos Funcionais e Nutracêuticos	10
1.3	Legislação.....	10
1.4	Características dos principais nutrientes com alegação funcional.....	11
1.4.1	Probióticos e Prebióticos.....	11
1.4.2	Vitaminas antioxidantes.....	11
1.4.3	Fibras (Oligossacarídeos)	12
1.4.4	Alimentos sulfurados e nitrogenados	12
1.4.5	Compostos Fenólicos	13
1.4.6	Ácidos graxos poliinsaturados.....	13
2	ACEROLA	14
2.1	Histórico	14
2.2	Botânica	14
2.3	Industrialização e mercado	17
2.4	Importância da acerola na alimentação humana	18
2.5	Composição da acerola	19
2.5.1	Vitamina C	23
2.5.1.1	Propriedades da vitamina C	25
2.5.2	Antocianinas	26
2.5.2.1	Propriedades das antocianinas	30
2.5.3	Atividade Antioxidante	32
3	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS	34
3.1	Membranas	35
3.2	Tipos de membranas	36
3.3	Propriedades das membranas	38

3.4	Configuração dos módulos	39
3.5	Métodos de filtração	40
3.6	Problemas potenciais	41
3.7	Tipos de processos.....	43
3.8	Aplicação dos processos de separação com membranas na clarificação e concentração de sucos de fruta	43
4	MICROENCAPSULAÇÃO	48
4.1	Microcápsulas	50
4.2	Agentes encapsulantes	51
4.2.1	Goma arábica	53
4.2.2	Maltodextrina	55
4.3	Microencapsulação de suco de acerola	56
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

CAPÍTULO 3 - CLARIFICAÇÃO DO SUCO DE ACEROLA POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

1	INTRODUÇÃO	73
2	MATERIAL E MÉTODOS	75
2.1	Material	76
2.1.1	Matéria-prima	76
2.2	Processo de clarificação	77
2.2.1	Microfiltração	78
2.2.1.1	Limpeza dos sistemas de membranas	80
2.2.2	Testes comparativos entre as membranas.....	80
2.2.2.1	Microfiltração com membranas cerâmicas	80
2.2.2.2	Microfiltração com membranas poliméricas	81
2.3	Métodos analíticos	82
2.4	Análise estatística	83
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
3.1	Caracterização da matéria-prima	83
3.2	Microfiltração	84
3.3	Testes comparativos entre as membranas	89
4	CONCLUSÃO	91
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

CAPÍTULO 4 - CONCENTRAÇÃO DO SUCO DE ACEROLA POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

1	INTRODUÇÃO	97
2	MATERIAL E MÉTODOS	100
2.1	Material	100
2.1.1	Matéria-prima	100
2.1.2	Reagentes	101
2.2	Métodos	101
2.2.1	Pré-concentração do suco clarificado de acerola	102
2.2.1.1	Limpeza do Sistema de Osmose Inversa	104
2.2.2	Concentração do suco pré-concentrado de acerola	105
2.3	Metodologias analíticas utilizadas	106
2.3.1	Análises físicas, químicas e físico-químicas	106
2.4	Análise estatística dos dados	108
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	109
3.1	Pré-concentração do suco clarificado de acerola	109
3.2	Concentração do suco pré-concentrado de acerola	112
4	CONCLUSÃO	115
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116

CAPÍTULO 5 - MICROENCAPSULAÇÃO DA FRAÇÃO RETIDA PELA MICROFILTRAÇÃO DO SUCO DE ACEROLA

1	INTRODUÇÃO	120
2	MATERIAL E MÉTODOS	122
2.1	Material	122
2.1.1	Matéria-prima	122
2.1.2	Agentes encapsulantes	123
2.1.3	Reagentes	124
2.2	Métodos	124
2.2.1	Secagem por atomização	124
2.2.2	Métodos analíticos	126
2.2.3	Caracterização das microcápsulas	128
2.4	Análise estatística	130
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	130
3.1	Estabilidade à luz	130

3.2	Estabilidade das substancias microencapsuladas durante o tempo de armazenamento	133
3.3	Estabilidade da vitamina C nas diferentes formulações das microcápsulas	139
3.4	Estabilidade das antocianinas e da atividade antioxidante nas diferentes formulações das microcápsulas	141
3.5	Estabilidade dos parâmetros de controle ao final do período de armazenamento	144
3.6	Caracterização das microcápsulas	146
3.6.1	Difratometria de raios X	146
3.6.2	Caracterização morfológica das microcápsulas por microscopia eletrônica de varredura	150
3.6.3	Distribuição do tamanho de partículas	153
4	CONCLUSÃO	156
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1	CONCLUSÕES FINAIS	160
2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	161

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DA TESE

1- INTRODUÇÃO

A preocupação com a qualidade de vida tem provocado mudanças no hábito alimentar das pessoas, levando-as à procura de alimentos que lhes garantam melhor saúde e bem estar.

Essa mudança de comportamento do consumidor, que vem associando a dieta à saúde, fez surgir uma nova classe de alimentos muito estudada atualmente, denominada alimentos funcionais. Estes alimentos podem ser definidos como aqueles que, além da nutrição básica, promovem a redução do risco de doenças e a manutenção da boa saúde, favorecendo longevidade e qualidade de vida (HASLER, 1998).

Para o consumidor, tais produtos significam opções cada vez mais variadas para diversas finalidades especiais, enquanto que para a indústria alimentícia representam uma oportunidade de colocar no mercado produtos inovadores de alto valor agregado.

Devido a essa tendência, as vendas de frutos, vegetais e de seus produtos derivados vêm aumentando a cada dia nos mercados interno e externo.

Neste setor, a indústria de bebidas tem papel marcante. Gôndolas de pontos de venda apresentam ao consumidor dezenas de marcas e sabores de sucos. Assim, a fruticultura é vista com seriedade de *business*: atividade rentável, saudável, geradora de divisas e empregos. Nas universidades e laboratórios dos próprios produtores de sucos, diversos estudos são feitos no sentido de aproveitar a flora frutífera brasileira, a mais rica e exótica do mundo (LABRUNA, 2001).

Um dos frutos tropicais que mais se destaca pela sua composição nutricional é a acerola (*Malpighia emarginata* DC.). Seus principais componentes são a vitamina C, encontrada em elevada quantidade, o β -caroteno (pró-vitamina A) e os

compostos fenólicos, mais especificamente, as antocianinas. Ambos atuando como antioxidantes no sistema biológico (AGOSTINI-COSTA; ABREU; ROSSETTI, 2003).

Devido à sua alta perecibilidade e acidez, geralmente a acerola é consumida após o processamento na forma de polpas congeladas e sucos integrais e concentrados (MEZADRI *et al.*, 2006). A remoção da água, através da concentração, além de garantir a qualidade microbiológica, apresenta vantagens na redução dos custos com embalagem, armazenamento e transporte. Para a concentração de sucos de frutas, atualmente são usados processos térmicos que além de consumir muita energia, afetam as propriedades nutricionais e sensoriais, reduzindo a atividade de compostos termossensíveis.

A tecnologia com membranas é considerada uma alternativa aos processos convencionais de conservação e concentração de sucos.

Os processos de separação por membranas (PSM) deixaram de ser apenas técnicas laboratoriais para serem utilizados industrialmente. Essa tecnologia não convencional de concentração e clarificação vem sendo muito utilizada com o intuito de se reduzir o consumo de energia, assim como melhorar a qualidade dos alimentos processados e obter subprodutos de alto valor agregado (MULDER, 1991).

Dentre os processos de separação por membranas, a microfiltração (MF) retém materiais em suspensão, emulsões e espécies como leveduras, fungos, células bacterianas, colóides e vírus. Por este processo, através do escoamento tangencial de uma solução em uma membrana, os solutos de tamanho menor ao tamanho dos poros da membrana permeiam através da mesma, sendo recolhidos como permeados e os materiais que não passam por estes poros são chamados de retido. A microfiltração é considerada uma técnica de pasteurização a frio, pois o material permeado ou clarificado obtido apresenta-se isento de contaminações.

A osmose inversa (OI) permite a pré-concentração de sucos de frutas através da diferença de pressão aplicada ao suco, retirando, assim, parte de sua água. O processo é conduzido à temperatura ambiente com pressões variando de 10 bar a 70 bar, fazendo com que o material que permeie através da membrana seja basicamente a água (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Já a evaporação osmótica (EO) é um processo de concentração por membranas capaz de remover a água de uma solução, a baixa temperatura e pressão, através da diferença de concentração (ΔC) entre a solução a ser

concentrada e uma solução concentrada. Atinge elevados valores de concentração (60°Brix) e produz um concentrado de boa qualidade nutricional e sensorial. Pode ser aplicado a sucos integrais, clarificados e pré-concentrados, onde pode apresentar melhor desempenho. Neste processo são usadas membranas microporosas hidrofóbicas cujos lados estão em contato com os líquidos de concentrações diferentes, um deles contendo solução aquosa diluída (suco de fruta) e o outro, solução concentrada geralmente salmoura. A água do suco atravessa a membrana para o lado da salmoura. A membrana, por suas propriedades, restringe a passagem da salmoura para o suco e de outros constituintes do suco para a salmoura (MULDER, 1991).

O suco de acerola retido no processo de microfiltração possui características muito similares às do suco integral, apresentando um grande potencial com relação à sua utilização na forma microencapsulada.

Pós obtidos de sucos de frutas, com ou sem polpa, representam um mercado interessante. Esta forma física proporciona um produto estável, natural e facilmente reconstituído, o qual pode ser usado para dar cor e sabor aos produtos alimentícios ou farmacêuticos, além do conteúdo nutricional (BHANDARI *et al.*, 1993).

Atualmente, a secagem por atomização (*spray drying*) é a técnica de microencapsulação mais usada na fabricação de gêneros alimentícios devido à sua produção contínua, facilidade de industrialização, baixo custo, disponibilidade de equipamentos e curto tempo de residência do material na câmara de secagem (altas temperaturas combinada com curto tempo), onde danos térmicos causados ao produto são minimizados.

Neste contexto, torna-se interessante a produção de suco de acerola clarificado e concentrado através da integração dos processos de microfiltração, osmose inversa e evaporação osmótica e o aproveitamento da fração retida da MF na forma de microcápsulas obtidas através da secagem por atomização, concentrando o teor natural de vitamina C, além dos outros compostos antioxidantes presentes na fruta.

2- OBJETIVOS

Objetivo geral:

Avaliar a viabilidade técnica do processo de obtenção de suco de acerola concentrado e seu pó estável através da integração dos processos de separação por membranas e secagem por atomização.

Objetivos específicos:

- Obter suco de acerola clarificado através do processo de microfiltração;
- Pré concentrar o suco de acerola clarificado por osmose inversa;
- Concentrar os sucos de acerola pré-concentrado através do processo de evaporação osmótica;
- Avaliar o acoplamento dos processos de osmose inversa e evaporação osmótica para a concentração do suco de acerola;
- Avaliar após cada processo de separação com membrana, o comportamento da vitamina C, principal micro nutriente da matéria-prima estudada, das antocianinas, da atividade antioxidante e das propriedades físico-químicas dos produtos;
- Obter pós estáveis ricos em vitamina C através da microencapsulação pelo processo de secagem por atomização da fração retida no processo de microfiltração de suco de acerola;
- Avaliar as características das microcápsulas produzidas na secagem por atomização;
- Avaliar a estabilidade das microcápsulas durante o período de armazenamento.

3- ORGANIZAÇÃO DA TESE

A tese está estruturada conforme descrito a seguir:

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura abrangendo conceitos teóricos referentes à importância dos alimentos funcionais e às principais características da acerola, um representante desta classe de alimentos. Além disso, uma abordagem sobre as tecnologias de separação por membranas e microencapsulação é realizada.

O Capítulo 3 apresenta os ensaios de obtenção e clarificação do suco de acerola pelo processo de microfiltração com o resumo dos dados analíticos e de processo.

No Capítulo 4 são apresentados os testes de pré-concentração por osmose inversa e concentração pelo processo de evaporação osmótica. Apresentam-se ainda os resultados analíticos referentes aos produtos obtidos em ambos os processos.

O Capítulo 5 contém a etapa de microencapsulação da fração retida pelo processo de microfiltração e todo o acompanhamento da estabilidade e caracterização das microcápsulas obtidas.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões finais e as sugestões para trabalhos futuros.

4- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOSTINI-COSTA, T.S.; ABREU, L.N.; ROSSETTI, A.G. Efeito do congelamento e do tempo de estocagem da polpa de acerola sobre o teor de carotenóides. **Rev. Bras. Frutic.**, v. 25, n. 1, p. 56-58, Abr. 2003.

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

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação com Membranas**, Ed. E-papers, Rio de Janeiro, RJ, (2006) 180p.

HASLER, C.M. Functional Foods: their role in disease prevention and health promotion. **Food Technol.**, v.52, n.11, p.63-70, 1998.

LABRUNA, J.C. Sucos prontos: matam a sede do mercado. **Engarrafador moderno: revista de negócios e tecnologia em bebidas**. São Paulo: ADEN Editora e Comunicações LTDA, ano X, n.84, abr., 2001.

MEZADRI, T., FERNÁNDEZ-PACHÓN, M.S., VILLAÑO, D., GARCÍA-PARRILLA, M.C., TRONCOSO, A.M. El fruto de la acerola: composición, características productivas e importancia económica. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v.56, n.2, Caracas, 2006.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. S.I.: Kluwer Academic Publishers, 1991.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1- ALIMENTOS FUNCIONAIS

1.1- Origem dos Alimentos Funcionais

O consumo de alimentos funcionais já ocorre há milhares de anos, porém somente há alguns anos é que a importância deles na prevenção de doenças passou a ser estudada.

A baixa incidência de doenças em alguns povos chamou a atenção para a sua dieta. Os esquimós, com sua alimentação baseada em peixes e produtos marinhos ricos em ômega 3 e 6, têm baixo índice de problemas cardíacos, assim como os franceses consumidores de vinho tinto. Os orientais, devido ao consumo de soja, que contém fitoestrogênios, apresentam poucos casos de câncer de mama. Nesses países, o costume de consumir frutos e verduras também resulta em uma redução do risco de doenças coronarianas e de câncer, comprovada por dados epidemiológicos (ANJO, 2004)

O termo “alimentos funcionais” foi primeiramente utilizado no Japão na década de 80 e se refere aos alimentos processados, contendo ingredientes que auxiliam nas funções específicas do corpo além de serem nutritivos, sendo estes alimentos definidos como “Alimentos para uso específico de saúde” (*Foods for Specified Health Use* - FOSHU) em 1991. Estabelece-se que FOSHU são aqueles alimentos que têm efeito específico sobre a saúde devido à sua constituição química (MORAES; COLLA, 2006).

O Japão foi pioneiro na regulamentação específica para os alimentos funcionais. Estes alimentos, similares em aparência aos alimentos convencionais, usados como parte de uma dieta normal e que demonstraram benefícios fisiológicos e/ou reduziram o risco de doenças crônicas, além de suas funções básicas nutricionais, trazem um selo de aprovação do Ministério da Saúde e Bem-estar japonês (STRINGHETA *et al.*, 2007).

Sanders (1998) enumerou seis causas para o aumento da procura por alimentos funcionais, a saber:

1. Os consumidores optam por prevenir ao invés de curar doenças;
2. Aumento dos custos médicos;
3. Os consumidores estão mais cientes sobre a relação entre a saúde e a nutrição;
4. Envelhecimento da população;
5. Desejo de combater os males causados pela poluição, por microrganismos e agentes químicos no ar, na água e nos alimentos; e
6. Aumento das evidências científicas sobre a sua eficácia.

Os alimentos funcionais devem apresentar propriedades benéficas além das nutricionais básicas, sendo apresentados na forma de alimentos comuns. São consumidos em dietas convencionais, mas demonstram capacidade de regular funções corporais de forma a auxiliar na proteção contra doenças como hipertensão, diabetes, câncer, osteoporose e coronariopatias (SOUZA; SOUZA NETO; MAIA, 2003). Alimentos funcionais são todos os alimentos ou bebidas que, consumidos na alimentação cotidiana, podem trazer benefícios fisiológicos específicos, graças à presença de ingredientes fisiologicamente saudáveis (CÂNDIDO; CAMPOS, 2005).

A Figura 1 apresenta o fruto de acerola e alguns produtos derivados. Por ser rico em vitamina C e β -caroteno é considerado um alimento funcional.



Figura 1 – Fruto de acerola e alguns produtos derivados.

Os alimentos e ingredientes funcionais podem ser assim classificados:

1. Quanto à fonte, de origem vegetal ou animal, ou
2. Quanto aos benefícios que oferecem, atuando em seis áreas do organismo: no sistema gastrointestinal; no sistema cardiovascular; no metabolismo de substratos; no crescimento, no desenvolvimento e diferenciação celular; no comportamento das funções fisiológicas e como antioxidantes (SOUZA; SOUZA NETO; MAIA, 2003). O Quadro 1 apresenta alguns tipos de alimentos considerados funcionais e seus princípios ativos.

Quadro 1- Alguns tipos de alimentos e suas características funcionais

ALIMENTO	NUTRIENTE	FUNÇÃO
Soja	FITOESTERÓIS: ISOFLAVONA	Prevenção de osteoporose, câncer de mama, câncer de próstata e cólon. Diminui os sintomas da menopausa e reduz o mau colesterol.
Tomate	LICOPENO	Previne o câncer de próstata, câncer de pâncreas, intestino grosso, reto e esôfago.
Repolho/ Couve/Brócolis	GLICOSINOLATOS	Inibem o crescimento de tumores e estimulam a desintoxicação do fígado.
Frutas Cítricas	TERPENOS E LIMONÓIDES	Potentes antioxidantes eliminam substâncias que estimulam a formação de câncer.
Alho	ALICINA	Diminui câncer de pulmão, estômago e fígado. Reduz a pressão arterial e diminui o mau colesterol.
Chá verde	CATEQUINAS	Prevenção do câncer de mama, antioxidantes, aceleram o metabolismo das gorduras.
Uvas e vinhos	COMPOSTOS FENÓLICOS: FLAVONÓIDES	Prevenção de doenças cardiovasculares, aterosclerose, redução do mau colesterol e triglicérides.
Cereais	FIBRAS, CAROTENÓIDES, TOC OFERÓIS, SELÊNIO E FENÓIS	Prevenção de câncer nos órgãos digestivos. Reduz colesterol ruim.
Verduras, sementes, cascas e talos.	FIBRAS INSOLÚVEIS	Prevenção do câncer de pâncreas, cólon, reto, mama e útero.
Peixes e óleo de peixe	ÁCIDOS GRAXOS ÔMEGA 3	Reduz pressão arterial, previne o aparecimento de doenças cardiovasculares e doenças inflamatórias.
Leite e derivados	CÁLCIO	Prevenção de osteoporose e câncer de cólon.

(Fonte: <http://www.movere.com.br/materia.asp?IdMateria=216> acessado em 10/04/10).

1.2- Diferença entre Alimentos Funcionais e Nutracêuticos

Os alimentos funcionais e os nutracêuticos comumente têm sido considerados sinônimos, no entanto, os alimentos funcionais devem estar na forma de alimento comum, serem consumidos como parte da dieta e produzir benefícios específicos à saúde, tais como a redução do risco de diversas doenças e a manutenção do bem-estar físico e mental. As substâncias biologicamente ativas encontradas nos alimentos funcionais podem ser classificadas em grupos tais como: probióticos e prebióticos, alimentos sulfurados e nitrogenados, pigmentos e vitaminas, compostos fenólicos, ácidos graxos poliinsaturados e fibras. Por outro lado, os nutracêuticos são alimentos ou parte dos alimentos que apresentam benefícios à saúde, incluindo a prevenção e/ou tratamento de doenças. Podem abranger desde os nutrientes isolados, suplementos dietéticos até produtos projetados, produtos herbais e alimentos processados tais como cereais, sopas e bebidas (MORAES; COLLA, 2006).

1.3- Legislação

No Brasil, a regulamentação é feita pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que em 1999 publicou uma portaria e duas resoluções relacionadas aos alimentos funcionais:

A portaria nº 398 de 30/04/99, da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde no Brasil fornece a definição legal de alimento funcional: "todo aquele alimento ou ingrediente que, além das funções nutricionais básicas, quando consumido como parte da dieta usual, produz efeitos metabólicos e/ou fisiológicos e/ou efeitos benéficos à saúde, devendo ser seguro para consumo sem supervisão médica." (ANVISA, 1999a).

A Resolução ANVISA/MS nº 18, de 30/04/1999 (republicada em 03/12/1999): aprova o regulamento técnico que estabelece as diretrizes básicas para análise e comprovação de propriedades funcionais e/ou de saúde alegadas em rotulagem de alimentos. (ANVISA, 1999b).

A Resolução ANVISA/MS nº 19, de 30/04/1999 (republicada em 10/12/1999): aprova o regulamento técnico de procedimentos para registro de alimento com alegação de propriedades funcionais e ou de saúde em sua rotulagem. (ANVISA, 1999c).

1.4- Características dos principais nutrientes com alegação funcional

1.4.1- Probióticos e prebióticos

O trato gastrintestinal humano é um micro ecossistema cinético que possibilita o desempenho normal das funções fisiológicas do hospedeiro, a menos que microrganismos prejudiciais e potencialmente patogênicos dominem. Manter um equilíbrio apropriado da microbiota pode ser assegurado por uma suplementação sistemática da dieta com probióticos e prebióticos.

Os probióticos são microrganismos vivos, administrados em quantidades adequadas, que conferem benefícios à saúde do hospedeiro (FAO, 2001; SANDERS, 2003).

Os prebióticos são componentes alimentares não digeríveis que afetam benéficamente o hospedeiro, por estimularem seletivamente a proliferação ou atividade de populações de bactérias desejáveis no cólon. Adicionalmente, o prebiótico pode inibir a multiplicação de patógenos, garantindo benefícios adicionais à saúde do hospedeiro. Esses componentes atuam mais freqüentemente no intestino grosso, embora eles possam ter também algum impacto sobre os microrganismos do intestino delgado (SAAD, 2006)

1.4.2- Vitaminas antioxidantes

Vitamina A

A vitamina A foi a primeira vitamina lipossolúvel a ser reconhecida, em 1913, e o β -caroteno é o carotenóide encontrado na natureza com maior poder de formação de vitamina A, sendo capaz de conferir proteção contra diversos tipos de tumores em animais (SANTOS; CRUZ, 2001).

Vitamina E

A vitamina E é outro antioxidante dietético de grande importância e sua forma mais importante é o α -tocoferol. Sua função como antioxidante é proteger os tecidos adiposos do ataque de radicais livres, como por exemplo, a formação de radicais peróxidos a partir de ácidos graxos poliinsaturados nas membranas fosfolipídicas (SANTOS; CRUZ, 2001).

Vitamina C

O ácido ascórbico é uma vitamina hidrossolúvel e antioxidante que reage diretamente com o oxigênio singlete, radical hidroxila e radical superóxido, além de regenerar a vitamina E. Além disso, esta vitamina mantém as enzimas tiols em seus estados reduzidos e poupa a glutathione peroxidase, que é um importante antioxidante intracelular e cofator enzimático (SANTOS; CRUZ, 2001). A vitamina C (ácido ascórbico) é, geralmente, consumida em grandes doses pelos seres humanos, sendo adicionada a muitos produtos alimentares para inibir a formação de metabólitos nitrosos carcinogênicos. Os benefícios obtidos na utilização terapêutica da vitamina C em ensaios biológicos com animais incluem o efeito protetor contra os danos causados pela exposição às radiações e medicamentos (MORAES; COLLA, 2006).

1.4.3- Fibras (oligossacarídeos)

A fibra dietética é uma substância indisponível como fonte de energia, pois não é passível de hidrólise pelas enzimas do intestino humano e que pode ser fermentada por algumas bactérias. A maior parte das substâncias classificadas como fibras são polissacarídeos não amiláceos. As fibras são, portanto, substâncias com alto peso molecular, encontradas nos vegetais, tais como os grãos (arroz, soja, trigo, aveia, feijão, ervilha), em verduras (alface, brócolis, couve, couve-flor, repolho), raízes (cenoura, rabanete) e outras hortaliças (chuchu, vagem, pepino) (PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005).

1.4.4- Alimentos sulfurados e nitrogenados

Os alimentos sulfurados e nitrogenados são compostos orgânicos usados na proteção contra a carcinogênese e mutagênese, sendo ativadores de enzimas na detoxificação do fígado (ANJO, 2004). As propriedades anticarcinogênicas dos vegetais crucíferos como repolho, brócolis, rabanete, palmito e couve são atribuídas ao seu conteúdo relativamente alto de glicosilatos (HASLER, 1998). Enquanto que os isotiocianatos e os indóis, compostos antioxidantes que também estão presentes nesta mesma classe de vegetais, são os responsáveis pela inibição da mutação do DNA, que predispõe algumas formas de câncer (SOUZA; SOUZA NETO; MAIA, 2003).

1.4.5- Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos se caracterizam por possuir um grupo funcional hidroxílico (OH) ligado a um anel benzênico. Os compostos fenólicos são inumeráveis e a partir da molécula simples de fenol podem se derivar substâncias com diferentes níveis de complexidade, que podem ser classificadas em várias famílias e grupos (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

1.4.6- Ácidos graxos poliinsaturados

As famílias ômega 3 e 6 abrangem ácidos graxos que apresentam insaturações separadas apenas por um carbono metilênico, com a primeira insaturação no sexto e terceiro carbono, respectivamente, enumerado a partir do grupo metil terminal (MARTIN *et al.*, 2006). Os ácidos graxos poliinsaturados, principalmente os das séries ômega 3 e 6, são encontrados em peixes de água fria (salmão, atum, sardinha, bacalhau), óleos vegetais, sementes de linhaça, nozes e alguns tipos de vegetais. Os principais ácidos graxos da família ômega 3 são o alfa-linolênico (C18:3 – 18 carbonos e 3 insaturações), o eicosapentanoico-EPA (C20:5 – 20 carbonos e 5 insaturações) e o docosahexanoico-DHA (C22:6 – 22 carbonos e 6 insaturações). Os ácidos graxos da família ômega 6 mais importantes são o linoléico (C18:2 – dezoito carbono e 2 insaturações) e o araquidônico (C20:4 – 20 carbonos e 4 insaturações) (PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005).

A acerola, muito conhecida pelo alto teor de vitamina C e pela presença de carotenóides e de antocianinas em sua composição, destaca-se entre os alimentos funcionais pela sua riqueza nutricional e pelo seu forte poder antioxidante.

2- ACEROLA

2.1- Histórico

A acerola, também conhecida como Cereja das Antilhas ou Cereja de Barbados, pertence ao gênero *Malpighia*. No passado era conhecida pelos sinônimos *Malpighia glabra* L. e *Malpighia puniceifolia* L., mas um trabalho taxonômico recente resultou na aceitação de *M. emarginata* DC., como o nome científico atual para acerola. Essa denominação foi adotada no Conselho Internacional de Recursos Genéticos Vegetais (MEZADRI *et al.*, 2008).

O interesse pela acerola surgiu a partir dos anos 40, quando foi descoberto pelo professor Corrado Ansenjo do Instituto de Bioquímica da Universidade de Porto Rico que na porção comestível do fruto havia altos teores de vitamina C (800 a 4000mg/100g). O consumo de três frutos de acerola por dia atenderia a recomendação diária indicada para um adulto (ARAÚJO; MINAMI, 1994).

Pouco tempo depois, em 1955, foi introduzida no Brasil, pela Universidade Federal Rural de Pernambuco, no próprio Estado, a partir de sementes trazidas de Porto Rico (ASENJO, 1995).

A acerola se adaptou muito bem ao Brasil, que por sua vez se tornou o maior produtor, consumidor e exportador mundial deste fruto (OLIVEIRA; SOARES FILHO, 1998).

Apesar de estar presente na maioria dos estados brasileiros, é no nordeste que a cultura da acerola encontra as melhores condições de solo e clima para o seu plantio (CARVALHO, 2000).

No início do século XXI a produção na região nordestina representava cerca de 70% da produção brasileira. Dentre os principais estados brasileiros produtores de acerola, Pernambuco representava 23,11% da produção nacional, seguido pelos estados do Ceará, com 14,32%, e São Paulo, com 11,40% (PETINARI; TARSITANO, 2002).

2.2- Botânica

A aceroleira (Figura 2) é um arbusto de aproximadamente 3 m de altura, com ramos densos, espalhados e que se desenvolve bem em clima tropical e subtropical. As folhas são ovatas a elíptico-lanceoladas, com 2,5 a 7,5 cm de comprimento,

opostas, com pecíolo curto, pequenas, de coloração verde-escura e brilhante na face superior e verde pálida na face inferior. As flores são perfeitas, com pedúnculo longo e pouco mais de 1 cm de diâmetro, de coloração rosa-esbranquiçada a vermelha. São dispostas em cachos de 3 a 5 flores nas axilas dos ramos em crescimento (SIMÃO, 1971 *apud* JUNQUEIRA, 2010).



Figura 2 - Aceroleira

Seu fruto possui forma oval ou subglobosa, com formato trilobado (Figura 3). O tamanho varia de 3 a 6 cm de diâmetro e o peso de 2 a 10 g. Sua polpa carnuda e succulenta é recoberta por uma casca de proteção muito fina e delicada que amadurece rapidamente. Possuem normalmente três sementes protegidas por invólucro com consistência de pergaminho. Nas fases iniciais do amadurecimento, o fruto apresenta uma cor verde, mudando para amarelo-avermelhado e, finalmente, vermelho ou roxo, quando completamente maduro (MARQUES; FERREIRA; FREIRE, 2007), devido sobretudo à degradação da clorofila e à síntese de antocianinas e carotenóides (FREITAS *et al.*, 2006).



Figura 3 – Acerola (*Malpighia emarginata* DC.)

A frutificação ocorre de 3 a 4 vezes ao ano, porém em Porto Rico foram registradas até 7 safras anuais. A produção de uma planta pode oscilar entre 20 a 30 kg por ano (MARINO NETTO, 1986).

A acerola é um fruto climatérico, com elevado pico da taxa respiratória (900 mL CO₂ kg⁻¹h), mas com uma baixa taxa no pico de produção de etileno (3 µL C₂H₄ kg⁻¹ h) (CARRINGTON; KING, 2002).

As variedades são divididas em doces e ácidas. Apesar das doces serem mais agradáveis ao consumo *in natura*, são as ácidas que despertam o maior interesse comercial, devido ao fato de apresentarem maior teor de ácido ascórbico (MARINO NETTO, 1986).

O mesocarpo ou polpa representa 70 a 80% do peso total do fruto. Esse rendimento vai depender da origem da aceroleira. Enquanto é possível obter um rendimento em polpa variando de 83 a 92% em acerolas provenientes de Minas Gerais, em aceroleiras do Ceará é observado um rendimento em polpa de 69,4% (FREITAS *et al.*, 2006).

A colheita da acerola, que é manual, deve ser feita cuidadosamente, pois os frutos são extremamente perecíveis. (CARVALHO; GROLLI, 1998). Devido a essa alta perecibilidade e ao fato de se deteriorarem em poucos dias, sua comercialização *in natura* a grandes distâncias fica dificultada. Além disso, estima-se que perdas pós-colheita variem de 15 a 50%. A produção de sucos tornou-se um meio favorável para um melhor aproveitamento dos frutos, evitando problemas ligados à sazonalidade. (VIGLIO, 1996), e atendendo a uma tendência mundial para

o mercado de produtos transformados, como conservas, sucos, geléias e doces (LOUSADA JÚNIOR, *et al.*, 2006).

2.3- Industrialização e mercado

O processamento de frutos é uma atividade agroindustrial importante na medida em que agrega valor econômico ao produto, evita desperdícios e possibilita ao produtor uma alternativa na utilização da matéria-prima. O transporte, manuseio e armazenamento dos frutos *in natura*, além de serem onerosos, tornam-se às vezes inviáveis, dependendo das condições climáticas e das características de cada fruto (VIGLIO, 1996). Daí a importância da comercialização da acerola já processada na forma de suco.

A comercialização de sucos de frutas tem crescido nos últimos quinze anos, sendo o Brasil o maior produtor e exportador dos países em desenvolvimento. Além, das características aromáticas, os frutos ou sucos de frutas, representam excelentes fontes de provitamina A e vitamina C (CHAVES *et al.*, 2004).

As indústrias processadoras de frutos tropicais processam, no Brasil, cerca de 34 mil toneladas de acerolas por ano, o que equivale a 7,16% do total de frutos processados por estas empresas. As acerolas processadas geram, aproximadamente, 18 mil toneladas de sucos e polpas por ano, concentrando-se esta produção na região Nordeste (FREITAS *et al.*, 2006).

A acerola pode ser consumida de várias outras formas: licor, xarope, sorvete, em calda e pastas. Pode ainda ser usada na preservação de outros sucos ou no envase industrial, porque a vitamina C é um antioxidante natural. Da acerola, também pode ser feito também um excelente vinho (PETINARI; TARSITANO, 2002).

Entre os compradores estrangeiros da acerola brasileira destacam-se o mercado japonês, seguido dos E.U.A. e Europa. No Japão, a acerola processada é utilizada para a fabricação de suplementos vitamínicos e de fortificação de outros sucos. Na Europa, especificamente na Alemanha, França, Bélgica e Hungria, é usada principalmente no enriquecimento de sucos. Nos Estados Unidos, sua principal utilização é como suplemento vitamínico na indústria farmacêutica. Outro mercado promissor é a América Latina, especialmente os países do Mercosul, destacando-se a Argentina como um importante importador (MEZADRI *et al.*, 2006).

2.4- Importância da acerola na alimentação humana

Estudos epidemiológicos demonstraram uma associação inversa entre o consumo diário de frutos e verduras e o risco de doenças degenerativas e crônicas não transmissíveis, como câncer, aterosclerose, doenças cardiovasculares, entre outras (CAETANO *et al.*, 2009). O efeito protetor dos frutos e vegetais tem sido atribuído aos seus compostos antioxidantes (OLIVEIRA *et al.*, 2009). A contribuição desses compostos para a saúde humana é de considerável interesse para os cientistas, indústrias de alimentos e os consumidores (RIGHETTO; NETTO; CARRARO, 2009).

A acerola, reconhecida por seus benefícios à saúde, tem grande importância nutricional por ser fonte natural de vitamina C, que apresenta diversas funções no organismo. É necessária para a produção e manutenção do colágeno, responsável pela cicatrização de feridas, fraturas, contusões e sangramentos gengivais, reduz a suscetibilidade à infecção, desempenha papel na formação de dentes e ossos, aumenta a absorção de ferro e previne o escorbuto (COMBS, 2003). O papel dessa vitamina como antioxidante tem sido especialmente relevante nos últimos anos devido à maioria das doenças cardiovasculares serem causadas pelo estresse oxidativo cuja origem está relacionada às espécies reativas de oxigênio. A vitamina C é considerada um dos mais potentes e menos tóxicos antioxidantes naturais. (MEZADRI *et al.*, 2006).

Aranha *et al.* (2004) relataram os benefícios da acerola para a saúde, onde foi observado que o consumo de suco de acerola (500mg de vitamina C) durante 20 dias foi satisfatório para a normalização dos níveis séricos de vitamina C em idosos e crianças, aumento significativo nos níveis de hemoglobina em crianças com anemia e na regulação do crescimento de células anormais na fase de promoção da tumorigenesis pulmonar em ratos, como resultado da supressão da fase de iniciação, no processo da auto-oxidação.

Segundo Aguiar (2001), a acerola é uma boa fonte de β -caroteno, cuja capacidade de conversão em vitamina A é de 100% e, como tal, desempenha um importante papel na prevenção da deficiência de vitamina A (DVA), que causa xerofthalmia bem como distúrbios de crescimento na primeira infância. Além de funcionar como antioxidante natural e ter capacidade de proteger membranas, DNA e outros constituintes celulares contra danos oxidativos (AGOSTINI-COSTA; ABREU; ROSSETTI, 2003).

Além de vitaminas, a acerola apresenta em sua composição compostos fenólicos, que são substâncias orgânicas cuja estrutura química é propícia para o seqüestro de radicais livres. A atividade antioxidante apresentada por estes compostos é devida principalmente à facilidade com que um átomo de hidrogênio a partir de um grupo hidroxila aromático pode ser doado para a espécie radical. Efeitos benéficos à saúde (anticarcinogênico, anti-inflamatório, antiviral, antitrombótico e bactericida) relacionados a esses compostos têm sido demonstrados em muitos estudos (MEZADRI *et al.*, 2006).

2.5- Composição da acerola

A composição química é dependente das espécies, condições ambientais e, também, do estágio de maturação do fruto. O teor de vitamina C e outras características atribuídas à qualidade da acerola, tais como coloração, peso e tamanho dos frutos, teor de sólidos solúveis e pH do suco, além de serem afetadas pela desuniformidade genética dos pomares, sofrem influência de vários outros fatores, como precipitações pluviais, temperatura, altitude, adubação, irrigação, aplicação de pesticidas e a ocorrência de pragas e doenças (NOGUEIRA; MORAES; BURITY, 2002).

O Quadro 2 apresenta os valores médios da composição nutricional da acerola *in natura* por 100g de porção comestível, segundo alguns autores.

Quadro 2 – Composição nutricional da acerola *in natura* por 100g de porção comestível

Nutrientes	Valor
Água (g)	90,60 - 92,40
Proteína (g)	0,21 - 1,27
Lipídios (g)	0,21 - 0,80
Carboidratos (g)	3,57 - 7,80
Açúcares Redutores (g)	3,53 - 5,49
Pectina (g)	0,73 - 1,20
Amido (g)	2,76
Cálcio (mg)	8,70 - 12,00
Cobre (mg)	0,09
Ferro (mg)	0,17 - 0,24
Fósforo (mg)	11,00 - 17,10
Magnésio (mg)	18,00
Potássio (mg)	146,00
Selênio (mcg)	0,60
Sódio (mg)	7,00
Zinco (mg)	0,10
Vitamina C (mg)	695,00 - 4827,00
Vitamina A (UI)	767,00
Tiamina (mg)	0,02
Riboflavina (mg)	0,06 - 0,07
Piridoxina (mg)	8,70
Niacina (mg)	0,40
Ác.Pantotênico (mg)	0,31
Vitamina B6 (mg)	0,01
Fibra dietética (mg)	3000,00

Fonte: Vendramini; Trugo (2000); Soares *et al.* (2001); França; Narain (2003); Lopes *et al.* (2005); Freitas *et al.* (2006); Mezdari *et al.* (2008).

Righetto *et al.* (2004) detectaram nos sucos de acerola em diferentes estágios de maturação os ácidos tartárico, málico, cítrico e ascórbico, sendo o último, responsável por 83% dos ácidos totais no suco concentrado, 87% no suco de acerola verde e 67% no suco da fruta madura. Um teor significativo de ácido málico foi encontrado nos sucos e representaram 12% no suco de acerola verde e 32% no suco da acerola madura. Os autores ressaltaram a importância desses ácidos orgânicos no metabolismo geral de frutos e na síntese de compostos fenólicos, lipídios e compostos voláteis. Além de contribuírem no seu aroma característico.

É possível, através da cromatografia líquida, quantificar o teor de outro ácido orgânico, o ácido dehidroascórbico, conhecido também por apresentar atividade de vitamina C. Porém, ao contrário da sua forma reduzida (ac. ascórbico), o ácido dehidroascórbico contribui com apenas 15% da vitamina C presente na acerola. (MEZADRI *et al.*, 2008).

Em um estudo realizado em 2006, Mezadri *et al.* identificaram 17 pigmentos carotenóides na acerola: neoxantina, neocromo, violaxantina, e seus respectivos isômeros, luteoxantina, auroxantina, anteraxantina, mutatoxantina, luteína, cis-luteína, β -criptoxantina 5-8-epóxido e 5-6-epóxido, β -criptoxantina, β -caroteno e cis- β -caroteno. Destacando-se a presença do β -caroteno (40-60% dos carotenóides totais), seguido da β -criptoxantina. Agostini-Costa; Abreu; Rossetti (2003), ao avaliar o efeito do congelamento sobre o teor de carotenóides em polpas de acerola, observaram que a instabilidade da β -criptoxantina foi maior em relação à instabilidade do β -caroteno, porém as perdas de β -criptoxantina não afetaram significativamente o potencial vitamínico, pois a contribuição deste carotenóide neste potencial foi de apenas 11% ao contrário do β -caroteno que apresenta uma capacidade de conversão em vitamina A de 100%.

Ao analisar o teor de carotenóides, alguns autores têm encontrado uma grande variação (0,3 a 25,8 $\mu\text{g/g}$) entre as amostras de acerola *in natura* obtidas em diferentes regiões do Brasil (CAVALCANTE, 1991; AGUIAR, 2001). Rodriguez-Amaya (1999), ao determinar o teor de carotenóides de acerolas dos estados de Pernambuco, Ceará e São Paulo, encontraram 30,1, 24,1 e 4,5 $\mu\text{g/g}$, respectivamente, confirmando que a composição química pode variar de acordo com as condições ambientais, época de colheita, variedades e também com a fase de maturação.

Além de pró-vitaminas, os carotenóides são, também, pigmentos responsáveis pela cor de muitos frutos, tais como a laranja, a goiaba e a melancia. Entretanto, na acerola, a coloração amarela conferida pelos carotenóides é mascarada pela presença de pigmentos vermelhos, mais conhecidos como antocianinas, compostos fenólicos hidrossolúveis, pertencente ao grupo dos flavonóides (FREITAS *et al.*, 2006; AGOSTINI-COSTA; ABREU; ROSSETTI, 2003)

De Rosso *et al.* (2008), analisando frutos de acerola *in natura*, apresentaram teores de antocianinas totais de 6,5 - 8,4 mg/ g. Uma grande amplitude de variação nos teores destes pigmentos foi observada por Musser *et al.* (2004), ao caracterizarem acerolas colhidas em safras distintas, encontrando valores na faixa de 4,1 - 55,8 mg/ g em uma safra enquanto que em outra o valor obtido foi 2,4 - 39,9 mg/ g. Outros autores também encontraram uma grande variação nesse índice (AGUIAR, 2001; LIMA *et al.*, 2003).

Ao estudar a composição de duas variedades de acerolas, De Rosso *et al.* (2008) verificaram que a cianidina 3 rhamnosídeo foi a antocianina principal, variando de 76 a 78% do teor de antocianinas totais, seguida de 13 a 16% da pelargonidina 3-rhamnosídeo, e embora não seja muito comum antocianinas livres serem encontradas em alimentos, os autores identificaram 6 a 8% de cianidina livre e 2 a 3% de pelargonidina livre. A antocianina malvidina 3,5 diglicosídeo foi encontrada em acerolas de Porto Rico e do Brasil.

Quanto ao perfil de fenólicos, foram identificados na acerola *in natura* os seguintes compostos: ácido p-cumárico, ácido ferúlico, ácido caféico, ácido clorogênico, quercetina e kaempferol. Já no suco de acerola verde, foi detectada a presença de ácido gálico, catequina, ácido cumárico, ácido siríngico, ácido caféico e ácido ferrúlico, furfural, procianidinas, ácido clorogênico B1, galato de epigalocatequina, epicatequina e rutina (MEZADRI *et al.*, 2006).

Segundo Hoffmann-Ribani; Huber; Rodriguez-Amaya (2009), que determinaram o teor de flavonóis em alguns frutos brasileiros, a quercetina foi o flavonol principal de acerola. Sua concentração média variou entre 4,1 a 5,3 mg/100 g. A concentração média de kaempferol variou de 0,9 a 1,2 mg/100 g. Os autores concluíram que embora existam algumas variações entre as amostras, a principal diferença observada foi nos produtos processados que tiveram teores de flavonóis consideravelmente inferiores aos obtidos para os frutos frescos.

Na determinação da atividade antioxidante, os valores obtidos pelo método ABTS (2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolino)-6-ácido sulfônico) para a polpa e suco de acerola (valor médio de 57,8 mM) são superiores aos obtidos com o mesmo método em outros materiais vegetais, como suco de laranja (5,8 mM), mirtilos (38,3 mM) e amora (26,5 mM) (MEZADRI *et al.*, 2006).

2.5.1- Vitamina C

Em 1928, o bioquímico húngaro e vencedor do Prêmio Nobel, Albert Szent Györgyi isolou pela primeira vez a vitamina C, inicialmente do córtex adrenal de gado e posteriormente do suco de laranja (ZÜMREOGLU-KARAN, 2006).

O nome ácido ascórbico foi adotado em reconhecimento às suas propriedades antiescorbúicas (previne o escorbuto) e apesar das formas ativas da vitamina C serem creditadas ao somatório da concentração do ácido ascórbico (AA) e sua forma oxidada, o ácido dehidroascórbico (DHA), a maioria dos trabalhos disponíveis relata ou enfatiza a presença do AA, pois o DHA representa menos de 10% do total de vitamina C, mas tende a aumentar durante o armazenamento (WILLS; WIMALASIRI; GREENFIELD, 1984; FONTANNAZ; KILINÇ; HEUDI, 2005).

Quimicamente, o ácido ascórbico, que pertence à classe dos carboidratos, é a lactona do ácido derivado de um monossacarídeo (Figura 4). Forma cristais incolores e é altamente polar, sendo portanto solúvel em água, levemente solúvel em acetona, metanol e etanol e insolúvel em éter, benzeno, clorofórmio e lipídios. Contém um grupo dienol que não somente contribui para a ação redutora, mas também confere um comportamento ácido à molécula (GREGORY, 1996).

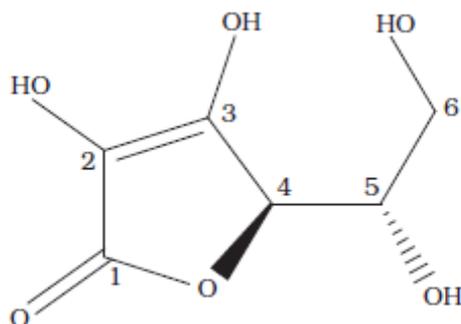


Figura 4 – Ácido L-ascórbico

O termo vitamina C também pode ser utilizado para descrever outros compostos que exibem a atividade biológica do ácido ascórbico, tais como os ésteres do ácido ascórbico, as formas sintéticas, como 6-deoxi-L-ácido ascórbico e os compostos oxidados (DAVEY *et al.*, 2000).

O ácido ascórbico é amplamente encontrado nos frutos cítricos, nas folhas e no tomate. Outros frutos como os morangos e os melões possuem teor significativo desse ácido. O pimentão, nabo verde, brócolis, espinafre, couve de bruxelas, abacaxi, maçã, pêsego, pêra e banana também são boas fontes quando ingeridos em grandes quantidades. Porém, é na acerola e no camu-camu onde são encontrados os maiores índices desse micro nutriente (KRAUSE; MAHAN, 1985).

O teor de vitamina C de um produto é influenciado por uma grande variedade de fatores como grau de maturação, tratos culturais, condições de plantio, manuseio pré e pós-colheita, bem como estocagem (BELITZ; GROSH, 1988).

Perdas de ácido ascórbico durante o processamento de alimentos ocorrem por oxidação. Na presença de oxigênio o ácido ascórbico é facilmente convertido em ácido dehidroascórbico por oxidação leve e reversível (ODRIOZOLA-SERRANO; HERNÁNDEZ-JOVER; MARTÍN-BELLOSO, 2007), mas a perda de atividade de vitamina C só surge após a hidrólise da lactona para formar 2, 3-ácido diceto-L-gulônico (DCG), conforme demonstrado na Figura 5.

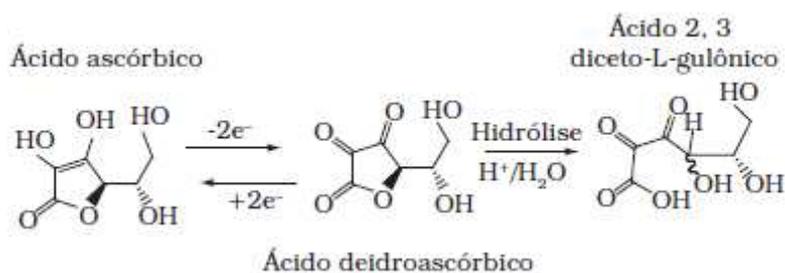


Figura 5. Reação de oxidação do ácido ascórbico a ácido dehidroascórbico e de hidrólise deste último ao ácido 2,3 diceto-L-gulônico

No processo de destruição oxidativa catalisada por enzimas, as que contêm ferro e cobre em seus grupos prostéticos são mais eficientes. Em frutos, as principais enzimas responsáveis por essa alteração são: ácido ascórbico oxidase, fenolase, citocromo oxidase e peroxidase (RIGUETTO, 2004).

2.5.1.1- Propriedades da vitamina C

A vitamina C, como um antioxidante, supostamente reduz o risco de doenças relacionadas ao estresse oxidativo.

O estresse oxidativo é considerado um balanço pró-oxidante/antioxidante a favor do anterior e vem sendo relacionado a um número crescente de doenças, tais como as cardiovasculares, neurodegenerativas, catarata e doenças na retina.

Muitos autores têm afirmado que o consumo de dietas ricas em vitamina C está relacionado com a prevenção de diversos tipos de câncer através da inibição da formação de células cancerosas, de compostos nitrosos no estômago e pela estimulação do sistema imunológico (HUSSEIN *et al.*, 2000). Além disso, esse micro nutriente desempenha importante papel na cicatrização de feridas (ZÜMREOGLU-KARAN, 2006) e na prevenção do mal de Alzheimer (ZULUETA *et al.*, 2007; ELEZ-MARTÍNEZ; MARTÍN-BELLOSO, 2007).

A vitamina C é usada também como um auxiliar no tratamento da rinite alérgica, apresentando uma série de vantagens quando comparada aos anti-histamínicos utilizados no combate aos sintomas das crises alérgicas. Por ser um nutriente disponível em muitos frutos e verduras, atóxico, livre de efeitos secundários adversos e quando consumido em doses excessivas, pode simplesmente ser eliminado pela urina (SUN *et al.*, 2009).

Estudos recentes mostram que a vitamina C apresenta alguns efeitos anti-inflamatórios, que são úteis no tratamento da asma (SUN *et al.*, 2009).

A vitamina C é necessária para a prevenção do escorbuto e manutenção da pele, gengivas e vasos sanguíneos saudáveis. É também conhecida por participar na formação do colágeno, absorção de ferro inorgânico, redução dos níveis plasmáticos de colesterol e por reforçar o sistema imunológico (LEE; KADER, 2000). Também está envolvida em outros processos biológicos, tais como a inibição de escurecimento enzimático, formação de nitrosaminas, redução de íons metálicos e melhoria da estabilidade e utilização do ácido fólico, vitamina E, β -caroteno, entre outros (MELÉNDEZ-MARTÍNEZ; VICARIO; HEREDIA, 2007).

A vitamina C, além de apresentar um importante papel na prevenção de algumas doenças, é também utilizada como um índice de manutenção da qualidade nutricional durante o processamento e a estocagem de alimentos. Considera-se que se o ácido ascórbico for retido no alimento, os demais nutrientes também o serão.

Assim, sua retenção avalia os efeitos do processamento, devido ao fato de ser facilmente oxidada (FENNEMA, 1982; ROCK *et al.*, 1996).

Também atua como antioxidante, evitando processos oxidativos e aumentando a vida de prateleira dos produtos alimentícios processados (BORONAT; TAMAMES, 1997).

A maioria dos procedimentos analíticos desenvolvidos para quantificar quimicamente o ácido ascórbico é baseada na sua eficiência como agente redutor, embora essa não seja a sua única propriedade em alimentos (CONTRERAS-GUZMÁN; STROG; GUERNELLI, 1984).

Dentre os métodos empregados para a determinação do ácido ascórbico, destacam-se os métodos titulométricos, como o método químico de Barakat que utiliza N-bromosuccinimida, método de Tillmans que emprega o 2,6 diclorofenolindofenol como titulante e método descrito pela AOAC com indofenol, entre outros. Porém, apesar de serem simples e fáceis, apresentam pouca especificidade e estão sujeitos a interferências. A determinação por eletroforese de zona capilar também pode ser utilizada, pois se trata de um método que requer um preparo mínimo da amostra, além de conseguir medir o ácido ascórbico sem a necessidade de solventes orgânicos e colunas cromatográficas dispendiosas. No entanto, é através da cromatografia líquida de alta eficiência, baseada em detectores de ultravioleta, fluorimétricos ou eletroquímicos, que se obtém os resultados mais precisos para a análise de ácido ascórbico (SILVA, 1999).

2.5.2- Antocianinas

As antocianinas (do grego *anthos* = flores e *kyanos* = azul) são pigmentos responsáveis pelas cores rosa, vermelho, roxo, violeta e azul das flores, hortaliças, frutos e produtos alimentícios derivados dos mesmos. Constituem o maior grupo de pigmentos hidrossolúveis do reino vegetal. Estima-se que até o momento, mais de 400 antocianinas tenham sido encontradas na natureza. Pertencem à classe dos flavonóides, compostos fenólicos cuja unidade estrutural básica é o cátion flavílio (Figura 6), que consiste de dois anéis aromáticos unidos por uma unidade de três carbonos e condensado por um oxigênio (MARKAKIS, 1982).

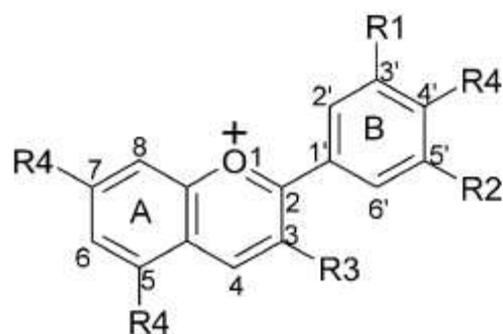
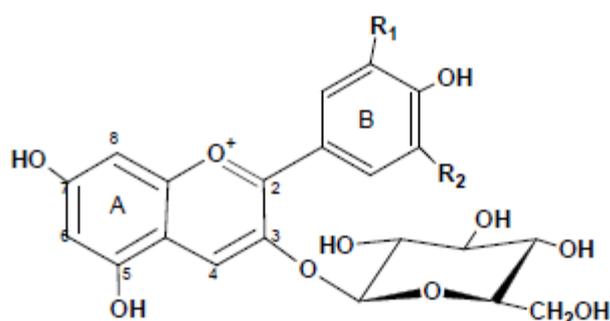


Figura 6 - Cátion flavílio. R1 E R2 são H, OH ou OCH₃; R3 é um glicosídeo ou H e R4 é um glicosídeo ou OH (KONG *et al.*, 2003).

Na molécula de antocianina o cátion flavílio encontra-se sempre glicosilado e frequentemente um grupo de ácidos orgânicos alifáticos ou aromáticos fazem parte da sua estrutura (FRANCIS, 2000).



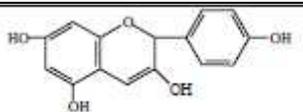
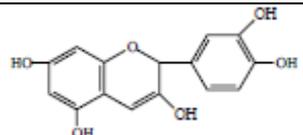
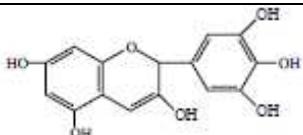
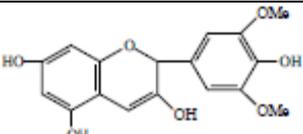
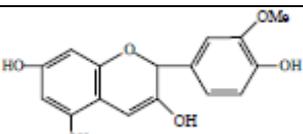
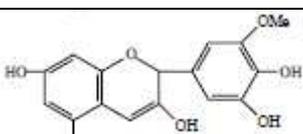
Aglicona (Estrutura do anel B)	Substituição glicosídica (substituição nas posições 3 e 5)	Acilação (esterificação das hidroxilas do açúcar)
R ₁ = R ₂ = H	Pelargonidina	D-glicose
R ₁ = OH; R ₂ = H	Cianidina	D-galactose
R ₁ = R ₂ = OH	Delfinidina	D-xilose
R ₁ = OCH ₃ ; R ₂ = H	Peonidina	L-ramnose
R ₁ = OCH ₃ ; R ₂ = OH	Petunidina	L-arabinose
R ₁ = R ₂ = OCH ₃	Malvidina	Rutinose
		Soforose
		Sambubiose
		Gentiobiose
		Ácidos alifáticos
		Acético
		Malônico
		Succínico

Figura 7 – Estruturas químicas das antocianinas (MALACRIDA; MOTTA, 2006).

A antocianina, após a perda de um açúcar por hidrólise ácida, é chamada de antocianidina ou aglicona (OLIVEIRA, 2001).

As agliconas não ocorrem naturalmente, devido à instabilidade promovida pela deficiência de elétrons do cátion flavílio (DA COSTA; HORTON; MARGOLIS, 2000). Há pelo menos 22 antocianidinas das quais 18 ocorrem naturalmente e apenas seis (pelargonidina, cianidina, delphinidina, peonidina, petunidina e malvidina) são importantes em alimentos (FRANCIS, 2000). No Quadro 3 são apresentadas as estruturas e cores das principais antocianidinas encontradas em alimentos.

Quadro 3 – Principais antocianidinas encontradas em alimentos

Estrutura	Nome	Cor
	Pelargonidina (Pg)	Vermelha
	Cianidina (Ci)	Vermelha
	Delphinidina (Df)	Violeta
	Malvidina (Mv)	Violeta
	Peonidina (Pn)	Púrpura
	Petunidina (Pt)	Violeta

Fonte: Bobbio (1992)

Estas seis antocianidinas mais comuns em alimentos são distribuídas na natureza da seguinte forma: Ci 50%, Df 12%, Pg 12%, Pn 12%, Pt 7% e Mv 7% (CASTAÑEDA-OVANDO *et al.*, 2009).

A glicosilação, que confere estabilidade e solubilidade aos pigmentos (MARKAKIS, 1982), ocorre mais frequentemente nos carbonos 3 e 5 e mais raramente nas posições 7', 3' ou 4'. Além da glicose, os monossacarídeos mais comuns são a galactose, a ramnose e a arabinose. Alguns dissacarídeos incomuns também ocorrem como rutinose e soforose. As acilações que podem estar presentes nas moléculas de açúcar, ocorrem mais frequentemente na posição 3. Porém é possível que os ácidos estejam ligados ao carbono 6 e com menos frequência ao carbono 4. Os ácidos mais encontrados na estrutura das antocianinas são os ácidos p-cumárico, caféico e ferúlico enquanto que os menos presentes em suas estruturas são os ácidos acético, malônico e succínico (SHAHIDI; NACZK, 1995).

As antocianinas, pigmentos muito instáveis, se degradam com facilidade tornando-se incolores ou mudando para uma coloração castanha indesejável. Muitos fatores afetam a estabilidade das antocianinas, incluindo temperatura, pH, oxigênio, enzimas, a presença de co-pigmentos, íons metálicos, ácido ascórbico, dióxido de enxofre, açúcares e produtos de sua degradação (KIRCA; CEMEROGLU, 2003; ERSUS; YURDAGEL, 2007; WANG; XU, 2007; CASTAÑEDA-OVANDO *et al.*, 2009).

Um outro fator que merece destaque na influência sobre a estabilidade das antocianinas é o pH. Conforme ilustrado na Figura 8, em uma solução aquosa com pH inferior ou igual a 3, predomina o cátion flavílio de cor vermelha. Com o aumento do pH ocorre uma competição cinética e termodinâmica entre a reação de hidratação na posição 2 do cátion flavílio, gerando a pseudobase incolor ou carbinol e as reações de transferência de prótons relacionados com seus grupos hidroxila ácidos, formando a princípio a base quinoidal, fracamente púrpura e em seguida a base quinoidal ionizada, que é azul escuro. Nos valores típicos de pH encontrados em legumes e frutos frescos e processados, cada antocianina, muito provavelmente, será representada por uma mistura de formas de equilíbrio (COULTATE, 2004; TORSKANGERPOLL; ANDERSEN, 2005).

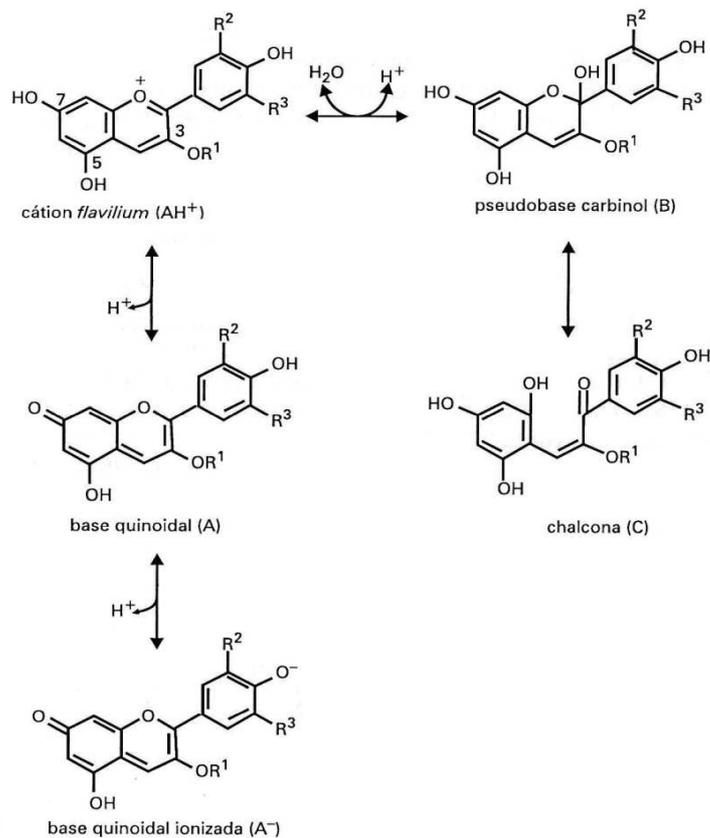


Figura 8 – Formas estruturais das antocianinas em solução aquosa (COULTATE, 2004)

2.5.2.1- Propriedades das antocianinas

Os efeitos benéficos à saúde desses compostos conferem uma vantagem para sua utilização como corantes alimentícios. Extratos de frutos vermelhos que são ricos em antocianinas são usados na medicina popular e apresentam alguns efeitos terapêuticos positivos como agentes anti-inflamatórios e no tratamento de várias doenças, incluindo aterosclerose e as do sistema circulatório resultantes da fragilidade capilar. As propriedades biológicas de antocianinas foram atribuídas principalmente às suas propriedades antioxidantes e à sua capacidade de reagir com radicais livres de oxigênio. Os mecanismos antioxidantes das antocianinas não foram estabelecidos, embora haja indícios de que a doação de hidrogênio, quelação de metais e ligação com proteínas estejam envolvidas (DA COSTA; HORTON; MARGOLIS, 2000). Estudos epidemiológicos sugerem que o consumo de antocianinas, diminui o risco de doenças neurológicas (CASTAÑEDA-OVANDO *et*

al., 2009) cardiovasculares, diabetes, artrite e câncer (WANG; STONER, 2008; WANG; XU, 2007).

Além disso, as antocianinas mostraram outras atividades biológicas, independente da sua capacidade antioxidante, que também produzem benefícios para a saúde, tais como a indução da produção de insulina em células pancreáticas isoladas, redução da digestão do amido através da inibição da atividade da α -glucosidase e a proteção contra declínios relacionados à idade no comportamento cognitivo (RIVERO-PÉREZ; MUÑIZ; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, 2008).

Apesar de largamente disseminadas na natureza são poucas as fontes comercialmente utilizáveis de antocianinas. No Quadro 4 constam diferentes tipos e suas fontes. Vale ressaltar que a quantidade e a composição desses pigmentos diferem de acordo com a espécie, variedade, maturidade e condições climáticas (MALACRIDA; MOTTA, 2006).

Quadro 4 – Fontes alimentícias de antocianinas

Antocianinas	Fonte
Cianidina-3- glicosídeo	Uva, vinho, cereja, jambolão, morango, amora, maçã, azeitona
Cianidina- 3,5-diglicosídeo	Uva, vinho, cereja, figo, marmelo
Peonidina-3-glicosídeo	Uva, vinho, cereja, jabuticaba
Malvidina-3-glicosídeo	Uva, vinho
Malvidina-3,5-diglicosídeo	Uva, vinho, feijão, inhame
Cianidina-3-galactosídeo	Maçã, cacau
Cianidina-3 β -cumarilsoforosídeo-5-glicosídeo	Repolho roxo
Pelargonidina-3-soforosídeo-5-glicosídeo	Rabanete
Pelargonidina-3-glicosídeo	Morango, tamarindo
Delfinidina-3,5-diglicosídeo	Berinjela, feijão, uva, romã
Delfinidina-3-cafeoilglicosídeo-5-glicosídeo	Berinjela
Petunidina-3-glicosídeo	Uva, vinho, feijão, mirtilo, laranja

Fonte: Malacrida; Motta (2006)

Vários são os métodos desenvolvidos para análise quantitativa e qualitativa das antocianinas em alimentos. Dentre eles, vale destacar os espectrofotométricos baseados em medições simples de absorvância em comprimentos de onda adequados. Métodos diferenciais também têm sido muito empregados em análises

quantitativas desses compostos, devido à sua simplicidade e reprodutibilidade. Estes se baseiam nas mudanças de absorvância resultantes da variação do pH das soluções. Outra técnica muito utilizada na separação e quantificação de antocianinas é a cromatografia. As mais utilizadas são as cromatografias em papel, em camada delgada e a líquida de alta eficiência, sendo esta última a que proporciona a separação de misturas complexas de antocianinas de forma mais rápida e eficiente (MALACRIDA; MOTTA, 2006).

2.5.3- Atividade Antioxidante

Um composto antioxidante é aquele que mesmo estando presente em concentrações inferiores a de um substrato oxidável, consegue minimizar a oxidação daquele substrato (SIES, 1991).

Muitos trabalhos têm destacado a importância dos componentes antioxidantes na manutenção da saúde e na proteção contra doenças crônico-degenerativas como diabetes, doenças cardiovasculares, hipertensão, osteoporose, câncer e doenças relacionadas à obesidade (HERTOG *et al.*, 1993).

Os compostos fenólicos, particularmente os flavonóides, são efetivos doadores de hidrogênio. Seu potencial antioxidante está relacionado ao número e disposição dos grupos hidroxila, à extensão da conjugação estrutural e à presença de elétrons substitutos na estrutura do anel. Em virtude de sua natureza química, atuam como agentes redutores, interrompendo a reação em cadeia de oxidação através da doação de elétrons ou de hidrogênio aos radicais livres, convertendo-os em produtos termodinamicamente estáveis, ou quelando metais, conhecidos por iniciarem a oxidação lipídica (MELO *et al.*, 2008).

Inúmeros estudos realizados com compostos fenólicos, especialmente os flavonóides, demonstram a sua capacidade na captura de radicais livres e conseqüentemente na prevenção de doenças cardiovasculares, cânceres, diabetes e mal de Alzheimer. As mais recentes publicações relatam as propriedades desses compostos, especialmente dos presentes em frutos, atuando com eficácia nas infecções causadas por *Helicobacter pylori* e na indução da apoptose (KUSKOSKI *et al.*, 2006; SCHLEMMER; DOKKUM; KNASMÜLLER, 2009).

Vários são os métodos *in vitro* ou *in vivo* desenvolvidos para obter a diferenciação, seja de forma qualitativa ou quantitativa, da atividade antioxidante de

compostos. Segundo Kuskoski *et. al* (2006), os métodos ABTS, DPPH, DMPD, DMPO e FRAP são usados na determinação da capacidade de captura de radicais livres apresentada pelos compostos em questão que atuam contra os efeitos prejudiciais da oxidação. Os métodos mais aplicados são ABTS e DPPH. Ambos possuem excelente estabilidade em certas condições. O método ABTS [Ácido 2,2'-azino-*bis*-(3-etilbenzotiazolina)-6-sulfônico] apresenta vantagens em relação ao método DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazilo), pois além do tempo necessário para a realização das leituras (1 minuto para o ABTS e 30 minutos para o DPPH), o método DPPH apresenta um custo maior que o ABTS, sendo que ambos os métodos permitem alcançar conclusões praticamente similares (SANTOS *et al.*, 2008).

3.- PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Na maioria dos processos das indústrias químicas e de alimentos, operações de separação são necessárias para a obtenção de produtos com as características desejadas. Essas operações normalmente são responsáveis pelos maiores custos de produção.

Durante a década de 70, o interesse em processos de separação alternativos foi estimulado pelo aumento dos custos de energia, devido à alta nos preços do petróleo. Foi quando em adição às técnicas clássicas de separação a tecnologia de membranas se realçou como uma alternativa. Dentre os processos de separação por membranas destacam-se: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, eletrodialise, diálise, pervaporação e, mais recentemente, a evaporação osmótica (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Apesar da aplicação de membranas em escala industrial ser considerada recente, seu estudo foi iniciado em meados do século XVIII por filósofos cientistas. Em 1748, Nollet criou a palavra “osmosis” para descrever a permeação de água através de uma membrana. Do século XIX até o início do século XX, as membranas eram utilizadas apenas como ferramentas de laboratório no desenvolvimento de teorias físicas e químicas. A primeira aplicação significativa dos processos com membranas foi para testes de filtração de água potável no final da Segunda Guerra Mundial. Fontes de água que abasteciam grandes comunidades na Alemanha e outros pontos da Europa foram danificadas, demandando o uso de filtros para testar a segurança da água. Os esforços de pesquisa para o desenvolvimento destes filtros, patrocinados pelo exército americano, foram mais tarde explorados pela empresa Millipore, a primeira produtora de membranas de microfiltração. A moderna tecnologia de separação por membranas iniciou-se na década de 60, porém as membranas continuaram a ser empregadas somente em laboratório e em aplicações industriais pequenas ou específicas. Graças à evolução nas técnicas de síntese de membranas e redução nos custos de operação, atualmente os processos de separação com membranas fazem parte do cotidiano industrial (BAKER, 2004).

A tecnologia de separação por membranas baseia-se no princípio de que os componentes de misturas líquidas ou gasosas, de acordo com suas características moleculares, podem permear seletivamente através de uma membrana, porém para que ocorra o transporte é necessária a existência de uma força motriz. Os processos

utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos são, em geral, isotérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso, apenas, em termos dos gradientes de pressão e de concentração. Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies na membrana pode ocorrer pelo mecanismo de convecção ou difusão (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Quando comparados aos processos convencionais, os de separação com membranas apresentam a vantagem de geralmente poder operar em temperaturas brandas, minimizando a perda de componentes termossensíveis (MULDER, 1991).

Esta tecnologia também se destaca pela sua seletividade, simplicidade de operação e escalonamento e por ser energeticamente econômica. Além disso, a separação pode ser realizada continuamente e não é necessário o acréscimo de aditivos (CASTRO; ABREU; CARIOCA, 2007).

Segundo um relatório do *BBC Research & Development* publicado em 2006, o valor de mercado da tecnologia de membrana para processamento de alimentos e bebidas duplicou no período entre 1990 e 2000. Estima-se que em 2011, este mercado que vem apresentando uma taxa de crescimento anual de 4,6%, atingirá um patamar de 200 milhões de dólares (KOROKNAI *et al.*, 2008).

Atualmente, os processos de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa são os mais utilizados nas indústrias química, alimentícia e farmacêutica, na área médica e biotecnológica e em tratamentos de águas industriais e municipais (CHERYAN, 1998; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

3.1- Membranas

Mesmo sendo os processos de separação por membrana baseados em diferentes princípios ou mecanismos de separação, todos possuem algo em comum: a membrana, considerada o componente central, o coração de um equipamento de filtração. Uma representação esquemática da separação por membrana é apresentada na Figura 9 (MULDER, 1991).

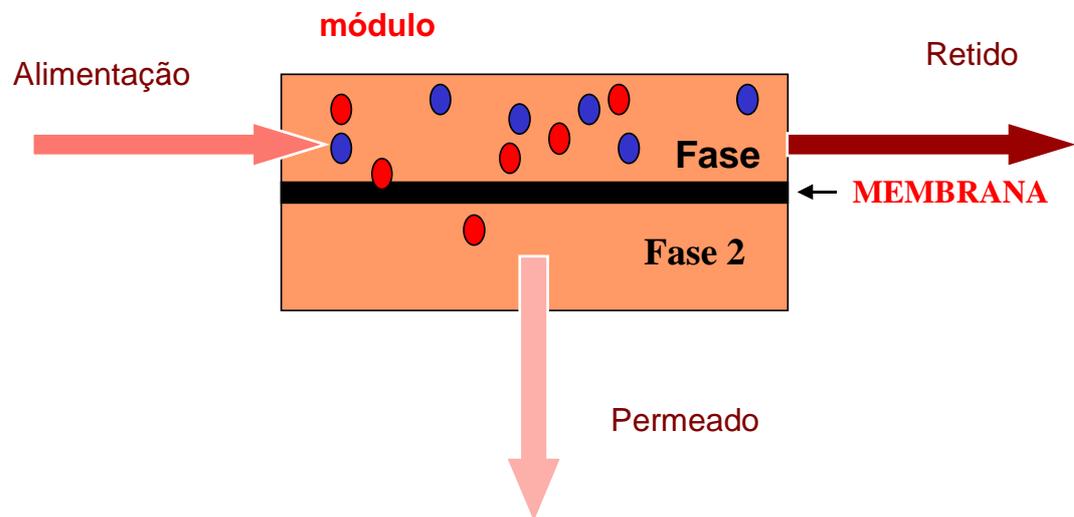


Figura 9 – Representação esquemática do processo com membranas onde a alimentação está sendo separada em fração retida e fração permeada.

Membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (MULDER, 1991).

3.2- Tipos de membranas

A classificação de membranas pode ser feita de acordo com diferentes critérios. Quanto à origem, elas podem ser naturais ou sintéticas. Quanto ao tipo de material que as constituem, podem ser orgânicas ou inorgânicas. Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes estruturas. De um modo geral as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana que está em contato com a solução problema é que vão definir tratar-se de uma membrana porosa ou densa (CHERYAN, 1998).

A Figura 10 apresenta as morfologias mais comuns observadas em membranas comerciais.

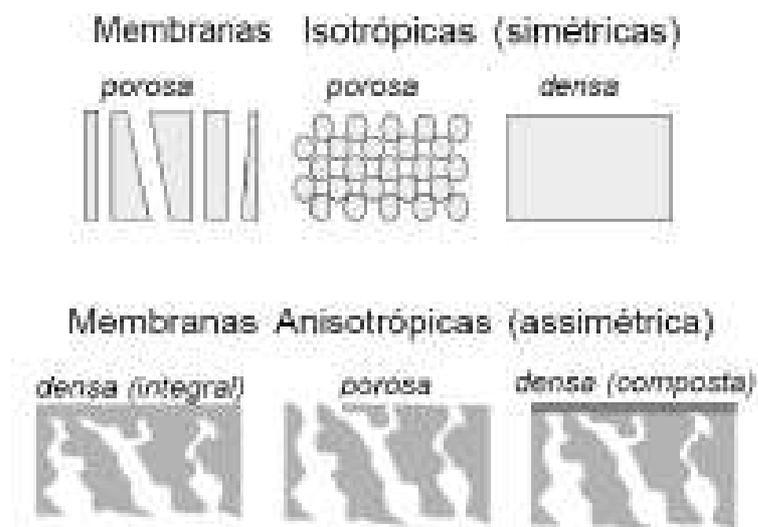


Figura 10 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ($\cong 1\mu\text{m}$), mais fechada (com poros ou não), chamada de “pele”, suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Outro tipo de classificação relacionada às membranas diz respeito à evolução tecnológica do material utilizado em sua confecção. De acordo com essa classificação as membranas podem ser divididas em quatro gerações distintas. As membranas de acetato de celulose fazem parte da primeira geração, desenvolvidas principalmente para a dessalinização da água do mar e possuem um limite quanto à temperatura (50°C) e ao pH (3 a 8), além da sensibilidade a microrganismos e a agentes sanitizantes. As membranas que constituem a segunda geração são as de polímeros sintéticos como poliamidas, poliimidas, polisulfonas, poliarilsulfonas, polivinilideno, nylon e policarbonato, entre outros. Apresentam uma maior resistência à temperatura (75°C), ao pH (2 a 12), aos compostos clorados (até 200ppm) e à

compactação mecânica. A terceira geração é representada por membranas não poliméricas. São constituídas de material inorgânico mineral, sendo os mais comuns os óxidos de silício ou de alumínio, zircônio e titânio. A quarta geração é composta de membranas de fibra de carbono. Suas grandes vantagens são a possibilidade de serem esterilizadas, de suportarem altas pressões e de tolerarem soluções com pH entre 0 e 14 e temperaturas superiores a 400°C (GIRARD; FUKUMOTO, 2000; CHERYAN, 1998).

3.3- Propriedades das membranas

Para serem efetivas num processo de separação, as membranas devem apresentar as seguintes propriedades: alta permeabilidade e seletividade, estabilidade mecânica e térmica e resistência química (PORTER, 1990).

A permeabilidade de uma membrana representa a capacidade do solvente de atravessar a membrana, podendo ser definida como a quantidade de solvente que permeia a membrana em função da pressão aplicada. O coeficiente de permeabilidade é dado pela razão entre o fluxo de solvente permeado e a diferença de pressão aplicada (CHERYAN, 1998)

$$L_p = J_p / (\Delta P - \Delta \pi) \qquad \text{Equação 1}$$

onde,

L_p – permeabilidade,

J_p – fluxo de permeado,

ΔP – diferença de pressão aplicada,

$\Delta \pi$ - diferença entre a pressão osmótica da solução e a do solvente.

A espessura, porosidade e diâmetro dos poros de uma membrana vão afetar a sua permeabilidade.

A seletividade está relacionada ao tamanho e forma das moléculas que podem ficar retidas pela membrana. Essa propriedade pode ser afetada pelo tamanho e forma das moléculas, tipo do material e configuração da membrana,

concentração de substâncias retidas e adsorção de solutos na membrana. Uma medida da seletividade é a rejeição ou retenção (R) que pode ser calculada através da relação expressa na Equação 2. O valor da rejeição varia de 0 a 1, ou seja, a probabilidade de uma partícula atravessar a membrana é mais alta quando a sua rejeição é igual a zero (MULDER, 1991; CHERYAN, 1998).

$$R_a = 1 - c_p / c_a \quad \text{Equação 2}$$

onde,

R_a – retenção aparente,

c_p – concentração do soluto no permeado,

c_a – concentração do soluto na alimentação.

3.4- Configuração dos módulos

Membranas podem ser acondicionadas em quatro tipos de módulos: tubular, quadro e placas, espiral e fibra oca ou capilar. Cada tipo tem vantagens e desvantagens com relação ao desempenho, custos de investimentos e de operação, volume morto, relação área/volume e consumo de energia (PORTER, 1990). Segue abaixo uma comparação sucinta dos diferentes tipos de configurações:

➤ Área necessária para instalação:

Tubular > Quadro e Placa > Espiral > Fibra oca

➤ Área de membrana por unidade de volume:

Fibra oca>Espiral>Quadro e placas> Tubular

➤ Custo de fabricação:

Tubular > Quadro e Placa > Espiral > Fibra oca

➤ Fluxo:

Tubular > Quadro e Placa > Fibra oca > Espiral

➤ Suscetibilidade à incrustação:

Fibra oca > Espiral > Quadro e Placa > Tubular

3.5- Métodos de filtração

Uma das principais características dos processos de separação com membranas é que podem ser operados em fluxo tangencial ou cruzado (*cross flow filtration*) além da operação convencional do tipo filtração em profundidade (*dead end filtration*).

No método convencional, a filtração é efetuada pela passagem de uma solução de alimentação em direção perpendicular ao meio filtrante. Neste caso, toda a solução atravessa a membrana criando uma única corrente de saída (MULDER, 1991).

O uso de membranas em escala industrial só foi possível com a introdução dos sistemas tangenciais. Nessa técnica, o fluxo é bombeado paralelamente à superfície da membrana. Devido à alta velocidade ocorre o arraste dos solutos que tendem a se acumular na superfície, tornando esse processo mais eficiente. A Figura 11 compara a filtração convencional com a tangencial. Os sólidos são mantidos em suspensão na corrente de alimentação, resultando em menor formação de torta e, assim, menor resistência na membrana e maior fluxo durante a operação (CHERYAN, 1998).

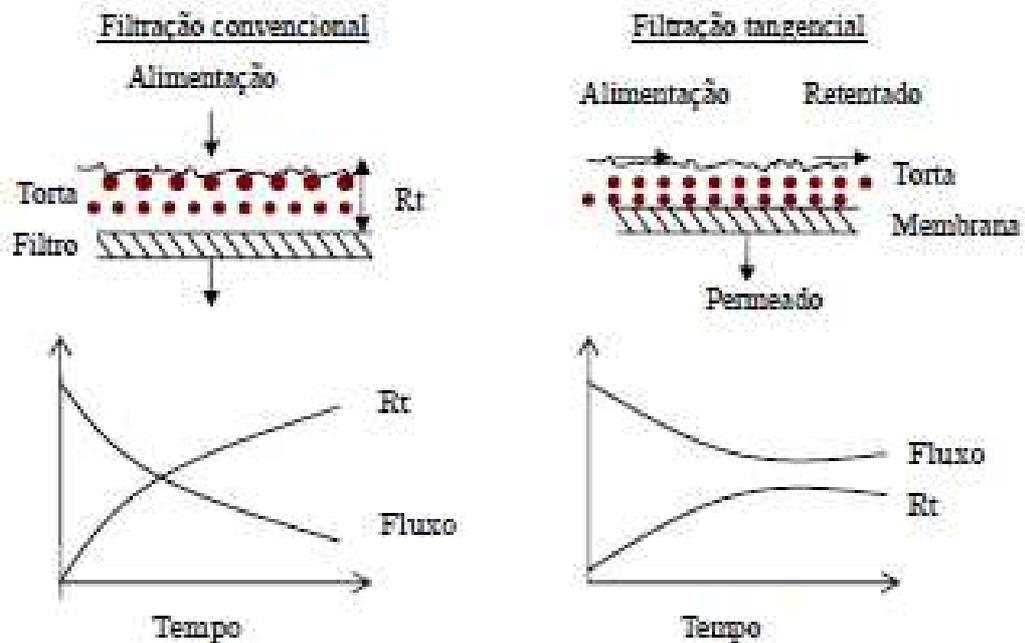


Figura 11 – Esquema ilustrativo da filtração convencional vs. tangencial e seus respectivos comportamentos de fluxo e da resistência R_t causada pela torta em função do tempo (CHERYAN, 1998).

3.6- Problemas potenciais

Nos processos de separação com membranas observa-se uma redução no fluxo permeado em função do tempo, normalmente acompanhada por um decréscimo na rejeição do soluto. Esse comportamento do fluxo permeado com o tempo é atribuído à polarização de concentração e a uma série de outros fenômenos conhecidos em seu conjunto, como *fouling* (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Em qualquer processo com membranas, é importante minimizar a ocorrência desses fenômenos, porque eles reduzem a produtividade e podem alterar a qualidade do produto final (CHERYAN, 1998).

A polarização da concentração é causada pelo aumento da concentração da alimentação na superfície da membrana. Os componentes sólidos da alimentação são arrastados para a superfície da membrana por transporte convectivo, devido à pressão, e sendo parcialmente ou totalmente rejeitados, tendem a se concentrar na interface, formando um gradiente de concentração. Ao mesmo tempo, ocorre um contra-fluxo difusivo de solutos em direção à alimentação, em virtude da diferença

de concentração. Tal fenômeno se estabelece rapidamente, provocando uma queda acentuada do fluxo permeado nos instantes iniciais da permeação (CHERYAN, 1998).

O *fouling* resulta da penetração de solutos presentes em soluções de macromoléculas ou de suspensões coloidais na superfície interna dos poros da membrana e também da adsorção de moléculas no material da membrana, acarretando também uma diminuição no fluxo do solvente e alterando as características de retenção. Esse fenômeno, relacionado às características da membrana e interações soluto-soluto e soluto-membrana, provoca um declínio irreversível no fluxo de permeado, que só é recuperado com a limpeza química da membrana (CHERYAN, 1998). Outro fenômeno é a deposição de solutos retidos na superfície da membrana, formando uma 'segunda membrana', que também pode diminuir o fluxo. O *fouling* ou incrustação é então o resultado de fenômenos na superfície da membrana e nos poros.

A Figura 12 mostra as três etapas que caracterizam a redução do fluxo permeado ao longo do tempo. Nos primeiros minutos ocorre uma rápida diminuição no fluxo devido à polarização da concentração (estágio I). Em seguida, ocorre uma etapa intermediária (estágio II) que é conhecida como *fouling*. Na terceira etapa tem-se a consolidação do *fouling*, caracterizado por um declínio contínuo e lento do fluxo (MARSHALL; DAUFIN, 1995).

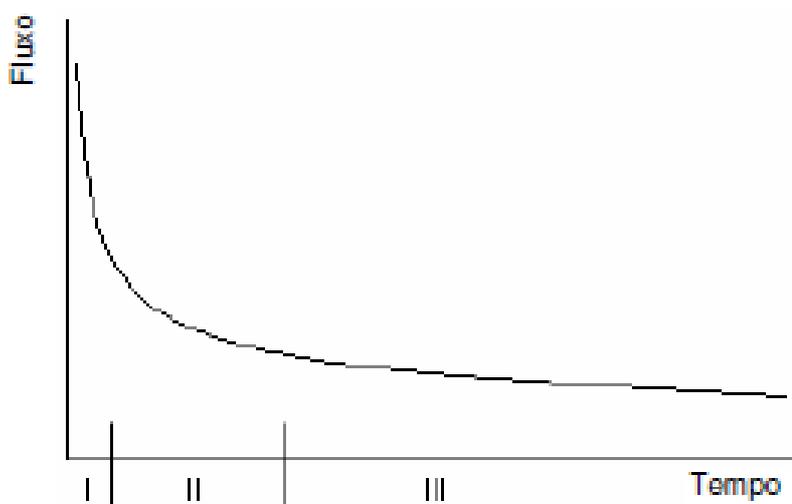


Figura 12 – Estágios do declínio do fluxo de permeado com o tempo (MARSHALL; DAUFIN, 1995).

3.7- Tipos de processos

Os processos com membranas são divididos em três categorias em função da natureza da força motriz empregada. Podem ser classificados como processos regidos pelo gradiente de pressão, pelo gradiente de concentração e pelo gradiente de potencial elétrico (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Os processos de filtração por membranas regidos pelo gradiente de pressão são: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. Esses processos se diferenciam pelo tamanho médio de poro da membrana e pela pressão aplicada, embora não haja uma convenção de limites para distingui-los (PORTER, 1990).

Os processos de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração envolvem mecanismos de separação em membranas porosas, enquanto a osmose reversa é caracterizada pela utilização de membranas densas. As membranas de ultrafiltração e microfiltração apresentam como mecanismo de separação a exclusão por tamanho, determinada pelas dimensões das partículas em relação à distribuição de tamanho de poro da membrana. Já nos processos de nanofiltração e osmose inversa, as diferenças nos coeficientes de difusão dos componentes através da membrana e a afinidade destes em relação ao material da membrana determinariam a seletividade da mesma, consistindo em um fator adicional para a separação (CUPERUS; NIJHUIS, 1993).

Nos processos de pervaporação e permeação de gases a separação de um componente da mistura se dá pelo gradiente de concentração, e assim como na osmose inversa também são utilizadas membranas densas enquanto que nos processos de diálise e evaporação osmótica são usadas membranas porosas.

3.8.- Aplicação dos processos de separação com membranas na clarificação e concentração de sucos de fruta

Os PSM apresentam grande potencial para serem aplicados industrialmente com a finalidade de clarificar, concentrar e esterilizar sucos e bebidas, além de remover compostos de baixo peso molecular que podem causar sabor amargo aos produtos (GIRARD; FUKUMOTO, 2000).

Diversos trabalhos que comprovam todo esse potencial têm sido publicados nos últimos anos, demonstrando a evolução dessa tecnologia (JIAO; CASSANO; DRIOLI, 2004).

Grande parte dos estudos realizados sobre clarificação de sucos de frutas por PSM se refere ao suco de maçã, cuja clarificação já vem sendo utilizada em escala industrial (GIRARD; FUKUMOTO, 2000). Além da maçã, outros frutos como tamarindo, uva, umbu, pêra, melão, melancia, maracujá, limão, laranja, kiwi, goiaba, damasco, carambola, camu-camu, caju, açaí, abacaxi e acerola também vêm sendo utilizados como objeto de estudo na utilização de membranas no processo de clarificação de sucos.

Entre os principais objetivos desses trabalhos vale destacar o efeito do processo sobre os principais componentes dos sucos e a viabilidade técnica e/ou econômica, ao se testar diferentes parâmetros operacionais e diferentes tipos de membrana com variações na sua composição e na configuração modular.

A finalidade do trabalho desenvolvido por Ushikubo; Watanabe; Viotto (2007), ao microfiltrar suco de umbu utilizando membranas de polipropileno com 0,2 μm de tamanho de poro, foi avaliar o efeito do tratamento enzimático, da pressão transmembrana e da velocidade tangencial no fluxo de permeado e na proliferação e resistência da camada polarizada. Os autores verificaram que a microfiltração foi capaz de eliminar as partículas em suspensão e reduzir a pectina do suco de umbu na fração permeada, produzindo um suco clarificado límpido. Observaram que houve uma ligeira concentração de proteína e açúcar na fração retida. As três variáveis estudadas influenciaram na microfiltração do suco de umbu, porém a principal responsável pelo aumento do fluxo (até 60%) foi a velocidade tangencial. O tratamento enzimático apresentou também um efeito positivo, reduzindo a viscosidade do fluido e alterando a permeabilidade da camada polarizada. Os autores ressaltaram a importância da pressão transmembrana, pois apesar de não ter proporcionado qualquer efeito no fluxo de permeado, o seu aumento levou a uma maior resistência devido à compactação dos sólidos depositados sobre a membrana, dificultando o processo de limpeza. Concluíram que entre as condições estudadas, a melhor para a microfiltração do suco de umbu é a baixa pressão transmembrana e velocidade tangencial alta e que embora o tratamento enzimático fosse considerado benéfico para o aumento do fluxo, foi observado apenas um pequeno efeito sobre a resistência da camada polarizada e nenhum efeito sobre o fluxo, não sendo recomendado neste caso.

Os objetivos do estudo realizado por Wang; Wei; Yu (2005) foram determinar a melhor condição de temperatura durante o processo de microfiltração do suco de

acerola, através da análise dos seus principais componentes, além de verificar a adequação de um modelo matemático que pudesse selecionar os parâmetros de operação. Os resultados analíticos demonstraram a influência da temperatura sobre a distribuição de componentes do suco de acerola clarificado por membranas cerâmicas tubulares com tamanho de poro de 0,14 μm . Foram verificados que o fluxo de permeado alcançou o maior valor a temperatura de 40°C e que o suco clarificado de acerola, com uma coloração bastante atraente, manteve uma alta concentração de ácido ascórbico. As estimativas e as concentrações dos componentes nas frações permeada e retida mostraram um bom ajuste, evidenciando a eficiência do modelo matemático proposto na seleção dos parâmetros operacionais.

Não somente a operação de clarificação de sucos, mas a concentração dos mesmos tem despertado o desenvolvimento de muitos trabalhos utilizando PSM como uma alternativa para obtenção de produtos de melhor qualidade. Estudos sobre concentração de sucos por osmose inversa vêm sendo realizados com frutos como uva, tomate, melancia, maçã, laranja, groselha, camu-camu, abacaxi e acerola.

Álvarez *et al.* (2000) desenvolveram uma tecnologia alternativa baseada na integração de diferentes processos de separação com membranas para a produção de suco de maçã concentrado rico em aromas. O processo envolvia as seguintes operações: um reator enzimático de membranas para clarificar o suco integral; osmose inversa (OI) para pré-concentrar o suco até 25° Brix; pervaporação (PV) para recuperar e concentrar os aromas e uma etapa final para concentrar o suco de maçã até 72° Brix, através da evaporação convencional. Estas operações foram testadas em laboratório e unidades de planta piloto. A tecnologia proposta foi comparada com a produção convencional de suco de maçã em termos de qualidade de produto e custo global do processo. Os objetivos propostos para o processo integrado com membranas foram totalmente cumpridos. A tecnologia com membranas apresentou algumas vantagens em relação ao método convencional como a produção de um suco mais límpido, a retenção de mais de 90% dos compostos aromáticos considerados e uma maior economia do capital investido.

Matta; Moretti; Cabral (2004) clarificaram e concentraram suco de acerola utilizando PSM e realizaram uma avaliação sensorial, microbiológica e nutricional dos produtos obtidos em todas as etapas de processamento. O procedimento

experimental foi iniciado com o despulpamento dos frutos. A polpa produzida foi submetida a uma hidrólise enzimática, em seguida foi clarificada por microfiltração, para finalmente ser concentrada por osmose inversa. Esta última operação foi realizada com pressão transmembrana de 6 MPa, que permitiu concentrar o suco clarificado de 7,0°Brix para 29,2°Brix. O suco obtido apresentou qualidade microbiológica dentro dos padrões exigidos pelas normas e manteve as propriedades nutricionais devido à preservação do ácido ascórbico. O teor de vitamina C do suco integral era de 1234 mg/100 g, enquanto que o do suco concentrado chegou a 5229 mg/100 g. Na avaliação sensorial, em um teste de aceitabilidade, a maioria dos consumidores (84%) gostou da bebida preparada com o suco clarificado.

O uso da osmose inversa para a concentração de sucos é limitado pela alta pressão osmótica dos mesmos. Por esta razão é utilizada como uma técnica de pré-concentração (KOZÁK *et al.*, 2008). A evaporação osmótica é um método adequado para se alcançar concentrações similares às obtidas pelos métodos convencionais.

Hongvaleerat *et al.* (2008) avaliaram o potencial de utilização da evaporação osmótica na concentração de suco de abacaxi. Com a finalidade de estudar o efeito do teor de sólidos suspensos sobre o desempenho do processo, testaram dois tipos diferentes de alimentação: suco integral e suco clarificado de abacaxi. A concentração de ambos por evaporação osmótica alcançou teores de sólidos solúveis de pelo menos 56 g/100 g. O fluxo médio de evaporação para o suco integral foi de 6,1 kg/hm², enquanto que para o suco clarificado foi de 8,5 kg/hm². A caracterização do suco concentrado de abacaxi, independente do tipo da alimentação, não apresentou mudanças significativas nas suas principais propriedades. Os resultados observados indicaram que a evaporação osmótica pode ser usada para a concentração de sucos de frutas integrais ou clarificados. Além disso, as pequenas alterações na qualidade do suco concentrado demonstram a sua superioridade em relação às técnicas clássicas de concentração onde a perda de qualidade durante o tratamento representa um sério problema.

Vaillant *et al.* (2005) avaliaram os efeitos da microfiltração e da evaporação osmótica sobre as características físico-químicas, nutricionais e a qualidade microbiológica do suco de melão (cultivar Veracruz) clarificado e concentrado obtido a partir de frutos descartados por exportadores. O suco clarificado pela microfiltração apresentou propriedades físico-químicas e propriedades nutricionais similares às do

suco de melão doce, exceto pela ausência de sólidos em suspensão e de carotenóides, que ficaram totalmente concentrados no retido. Esta fração do suco apresentou uma cor laranja brilhante, devido à alta concentração de β -caroteno. Já a fração clarificada, que foi concentrada a frio, atingiu um teor de sólidos solúveis de 550g/kg e conseguiu preservar as principais características físico-químicas e propriedades nutricionais do suco. Os autores consideraram este processo integrado com membranas uma alternativa para o tratamento de suco de melão, uma vez que permite a obtenção de produtos de alto valor agregado a partir de frutos descartados pelo mercado de produtos frescos.

4- MICROENCAPSULAÇÃO

No Brasil, estima-se que entre a colheita e a mesa do consumidor ocorram perdas de até 40% da produção agrícola (FREITAS *et al.*, 2006). Na tentativa de se manter o estado de conservação e o valor nutricional dos produtos por um tempo que seja suficiente para o transporte, o armazenamento, a comercialização e o consumo, surgem a cada dia novas tecnologias. Entre as tecnologias em ascensão destaca-se a microencapsulação.

A microencapsulação pode ser definida como um processo no qual uma membrana envolve pequenas partículas de sólido, líquido ou gás com o objetivo de proteger o material das condições adversas do meio, tais como luz, umidade, oxigênio e interações com outros compostos, estabilizando o produto, aumentando a vida útil e promovendo a liberação controlada do encapsulado em condições pré – estabelecidas (SHAHIDI; HAN, 1993).

Através da microencapsulação é possível mascarar o sabor amargo de alguns componentes, reduzir a volatilidade do material e manusear líquidos como sólidos, com maior uniformidade, facilitando misturas (THIES, 2001).

Esta tecnologia tem sido muito aplicada na encapsulação de células vivas como microrganismos, na produção de material de impressão (papéis), adesivos, fármacos, agroquímicos, cosméticos, ingredientes alimentícios, produtos relacionados à reprodução de imagem e em menor escala nas indústrias de óleos com finalidades lubrificantes (REINECCIUS, 1989).

Existem diversas técnicas de microencapsulação que são usadas comercialmente, porém antes de optar pela técnica que será utilizada, é necessário levar em consideração o tamanho das microcápsulas que serão obtidas, o tipo de aplicação do produto, o mecanismo de liberação do material ativo e principalmente as características físicas e químicas do material que será encapsulado (JACKSON; LEE, 1991).

A microencapsulação pode ser realizada através de métodos físicos, químicos e físico-químicos. As técnicas de extrusão estacionária, bocal submerso, extrusão centrífuga, bocal vibrante, secagem por atomização, *spray freezing*, *spray chilling*, *spray cooling*, disco rotativo, *pan coating*, suspensão por ar, liofilização e co-cristalização compõem o grupo de métodos físicos. Enquanto que os métodos químicos são formados pelas técnicas de inclusão molecular e polimerização

interfacial. Já os métodos físico-químicos incluem a coacervação, separação por fase orgânica, pulverização em agente formado de reticulação e envolvimento lipossômico (ARSHADY, 1993; RÉ, 2000; JACKSON; LEE, 1991).

A secagem por atomização é uma das técnicas mais utilizadas para a encapsulação, principalmente na indústria alimentícia, devido à disponibilidade de equipamento, baixo custo de processo, emprego de ampla variedade de agentes encapsulantes, boa retenção dos compostos voláteis e estabilidade do produto final. Outra vantagem é o pequeno tamanho das partículas (menores que 100 μ m), que torna o produto altamente solúvel. Neste método um gás, líquido ou sólido é uniformemente aprisionado dentro de uma matriz de recobrimento (REINECCIUS, 1989).

Essa técnica utiliza um tipo de equipamento denominado atomizador ou *spray dryer* (Figura 12) que consiste basicamente de uma câmara, geralmente cônica, na qual o material a ser desidratado é introduzido por aspensão sob pressão, por meio de bicos atomizadores, resultando em microgotículas. Estas, ao entrar em contato com o ar quente que supre o calor necessário à evaporação, formam microesferas. Em seguida há a separação do produto seco do ar de saída, que é recolhido em um compartimento. Esse processo produz partículas esféricas devido à suspensão livre das gotículas líquidas no meio gasoso. As partículas formadas podem ser sólidas, com parede contínua, ou porosa, dependendo das características do material utilizado e das condições de secagem (SHAHIDI; HAN, 1993).

Apesar de ser uma técnica que utiliza altas temperaturas, é considerada apropriada para a secagem de produtos termosensíveis, pois a evaporação da água ocorre tão rapidamente durante o processo que não consegue afetar a qualidade do material ativo (RÉ, 2000; FILKOVÁ; MUJUMDAR, 1995).

As microcápsulas produzidas por atomização apresentam uma estrutura amorfa metaestável em estado vítreo, com uma permeabilidade mínima aos componentes que serão encapsulados em seu interior. Nos processos de secagem, a presença de açúcares ou polímeros no sistema de encapsulação diminui a atividade de água. Essa redução aumenta a temperatura de transição vítrea, resultando em uma matriz impermeável aos compostos orgânicos e ao oxigênio, no entanto a permeabilidade à água permanece limitada. Esta difusão seletiva é a base para a encapsulação utilizando a atomização. A liberação do material encapsulado por difusão ocorre quando a matriz em estado vítreo sofre uma transição de fase,

passando para um estado com maior mobilidade molecular denominado elastomérico (KAREL; FLINK, 1983).

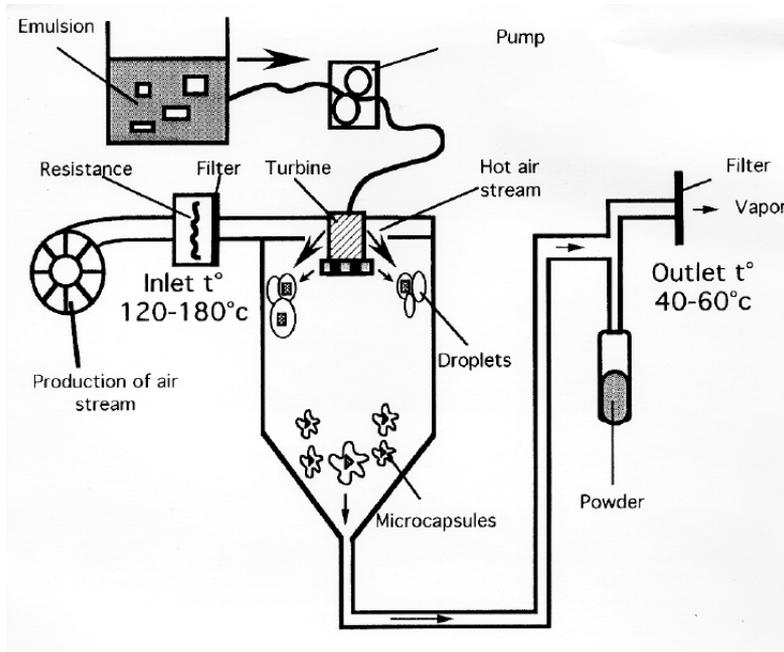


Figura 13 - Esquema básico de um secador por atomização (MICROBELCAPS, 2006)

4.1- Microcápsulas

Microcápsulas são pequenas partículas compostas internamente por um material ativo, também conhecido como núcleo, recheio, encapsulado ou ingrediente ativo, e externamente por um material de parede denominado encapsulante, membrana, concha, casca, cobertura ou revestimento (JACKSON; LEE, 1991; REINECCIUS, 1989).

O conceito de microcápsula surgiu da idealização do modelo de uma célula em que a membrana controla as trocas com o meio externo. Do mesmo modo, nas microcápsulas, a membrana externa atua como um filme protetor, isolando a substância ativa e evitando os efeitos de sua exposição inadequada (RÉ, 2000).

No setor alimentício, existem muitos tipos de substâncias que podem ser microencapsuladas, entre elas podemos citar os ácidos, bases, aminoácidos, corantes, enzimas, microrganismos, óleos essenciais, gorduras, vitaminas e minerais, sais, açúcares e gases (JACKSON; LEE, 1991).

O uso de microcápsulas em alimentos pode melhorar ou alterar as propriedades sensoriais e nutricionais dos mesmos, facilitar a mistura de um determinado ingrediente, melhorar a textura (produtos cárneos), evitar interações indesejáveis (separação de ingredientes incompatíveis) e melhorar a performance do material, possibilitando novas aplicações para o mesmo (VERSIC, 1998; SHAHIDI; HAN, 1993; ARSHADY, 1993).

As cápsulas podem apresentar diferentes formas, dependendo do material de parede e da técnica utilizada para prepará-la (THIES, 2001; SHAHIDI; HAN, 1993) e, de acordo com o seu tamanho, podem ser classificadas em nano ($<0,2 \mu\text{m}$), micro ($0,2$ a $500 \mu\text{m}$) ou macrocápsulas ($>500 \mu\text{m}$) (RÉ, 1998).

Em relação ao núcleo, as microcápsulas podem ser classificadas como do tipo reservatório, onde o núcleo fica concentrado próximo ao centro rodeado por um filme contínuo ou do tipo matriz, onde o núcleo é disperso uniformemente pela matriz (RÉ, 1998).

A caracterização das microcápsulas pode ser realizada utilizando-se métodos físicos, químicos e físico-químicos. Suas estruturas geral, interna e externa podem ser observadas por microscopia ótica, eletrônica de varredura e confocal. Já a estrutura fina é avaliada por difração de raios-X e análise térmica. Outras características das microcápsulas que devem ser verificadas e as principais técnicas utilizadas para essa finalidade são: tamanho e distribuição de tamanho por microscopia eletrônica e pelo analisador de tamanho de partículas; composição da parede e do núcleo pela análise térmica, química, cromatografia e espectroscopia; comportamento de liberação por gravimetria, cromatografia e espectroscopia e as propriedades físicas por compressão estática, resistência ao cisalhamento e mobilidade eletroforética (THIES, 2001).

4.2.- Agentes encapsulantes

O passo inicial no processo de microencapsulação é a escolha do agente encapsulante que é basicamente um material formador de filmes e pode ser selecionado de uma grande variedade de polímeros naturais e sintéticos (REINECCIUS, 1989).

A seleção do agente encapsulante irá depender do processo usado para a formação das cápsulas, das propriedades físicas e químicas do material que será

encapsulado, da compatibilidade entre o material de parede e o núcleo e do tipo de aplicação do produto (BRAZEL, 1999; RÉ, 2000).

Um material de parede ideal deve apresentar boas propriedades reológicas em altas concentrações, facilidade de manipulação no processo de encapsulação, habilidade para dispersar ou emulsificar o material ativo e estabilizar a emulsão produzida, não reagir com o material a ser encapsulado, habilidade para lacrar e segurar o material ativo dentro da sua estrutura, liberação completa do solvente ou outro material que será usado durante o processamento, habilidade de proporcionar a máxima proteção ao material ativo contra as condições ambientais, solubilidade em solventes aceitáveis na indústria de alimentos, boa disponibilidade no mercado e baixo custo (SHAHIDI; HAN, 1993).

Como a maioria dos agentes encapsulantes não possui todas essas propriedades, na prática, é comum a mistura de dois ou mais materiais.

Os materiais mais utilizados como agentes encapsulantes são as gomas vegetais, os carboidratos, as celuloses, os lipídeos e as proteínas. O Quadro 5 apresenta os principais materiais de parede utilizados nas indústrias de alimentos (SHAHIDI; HAN, 1993).

Quadro 5 – Agentes encapsulantes utilizados como ingredientes alimentícios

Carboidratos	Amidos, maltodextrinas, xarope de milho, dextranas, sacarose e ciclodextrinas
Celuloses	Carboxi metilcelulose, metilcelulose, etilcelulose, nitrocelulose, acetilcelulose
Gomas	Goma arábica, alginato de sódio, carragena
Lipídeos	Cera, parafina, ácido triesteárico, diglicerídeos, monoglicerídeos, óleos, gorduras, óleos solidificados
Proteínas	Gluteína, caseína, gelatina, albumina, hemoglobina, peptídeos

As proteínas apresentam como desvantagem a baixa solubilidade em água fria e o maior custo, ao contrário dos polímeros derivados de carboidratos que além de superar essas características negativas, oferecem uma boa retenção de voláteis. (REINECCIUS, 1989).

4.2.1.- Goma arábica

As gomas são polímeros de cadeias longas, de alto peso molecular e que podem se dispersar ou dissolver em água fria ou quente, produzindo um efeito espessante ou gelificante (ZANALONI, 1992).

A goma arábica (GA) também denominada goma acácia é a mais antiga das gomas conhecidas, sendo utilizada desde 2.650 a.C. como bandagem em mumificação e como adesivo nos selos postais desde a década de 50. É um hidrocolóide natural extraído de troncos e galhos de uma árvore com cerca de 6 metros de altura, a acácia Senegal (Figura 13), encontrada em regiões sub-desérticas da África como Senegal, Nigéria e Sudão (THEVENET, 1995).

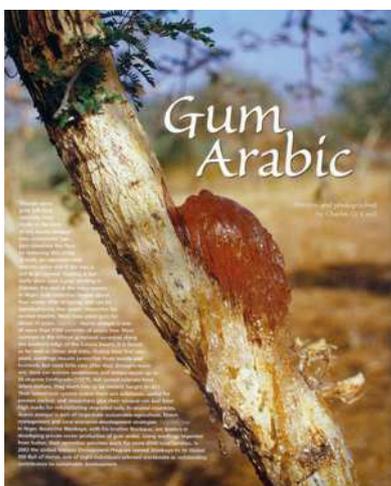


Figura 14 - Exudado da acácia Senegal

(Fonte: <http://imgsrv2.aramcoexpats.com/pipeline/searchoil/aramcopublications/arabicGum1.jpg> acessado em: 15/01/10)

A goma arábica é um heteropolissacarídeo constituído por unidades de D-galactopiranosose unidas por ligações glicosídicas em β -D-(1 \rightarrow 3). Cadeias laterais formadas de D-galactopiranosose, L-ramnose, L-arabinofuranose e ácido D-glucurônico estão ligadas à cadeia principal por ligações β (1 \rightarrow 6) (BOBBIO; BOBBIO, 1992). O conteúdo de proteína da goma arábica varia de 0,09 a 7,50% do peso (SINGH SIDHU; BAWA, 1998).

Um fragmento da estrutura molecular da goma arábica está ilustrado na Figura 14 (THEVENET, 1995).

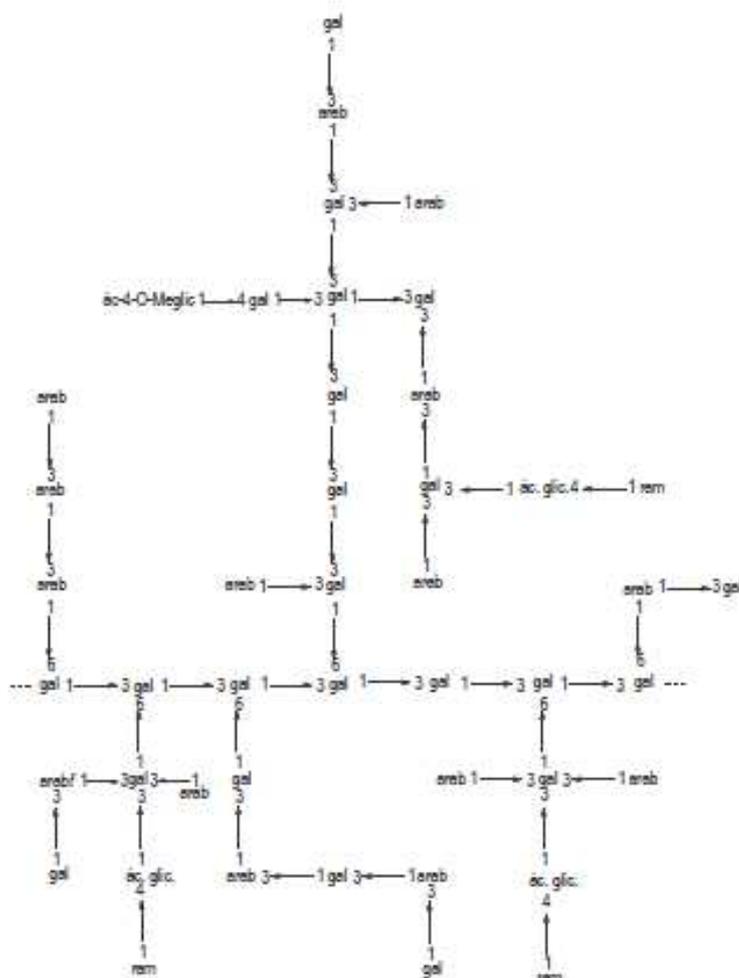


Figura 15 – Fragmento da estrutura molecular da goma arábica.

Gal: galctose; ara: L-arabinopiranosose; araf: L-arabinofuranosose; ram: ramnose; ac.glic.: ácido D-glicurônico; ac-4-O-Meglic.: ácido 4-O-metilglicurônico (THEVENET, 1995)

A goma arábica é quase inodora, insípida, insolúvel em álcool etílico, solúvel em água, formando mucilagem límpida, fracamente ácida, pouco colorida e atóxica (CHATTOPADHYAYA; SINGHAL; KULKARN, 1998). É considerada padrão de excelência como material encapsulante devido às suas propriedades emulsificantes, por apresentar ação protetora contra a oxidação do núcleo e sabor suave (REINECCIUS, 1989; THEVENET, 1995). Apesar de possuir grande massa molar (cerca de 400 kDa), ela é a única goma alimentícia que apresenta alta solubilidade e baixa viscosidade em solução aquosa (ROSENBERG; TALMON; KOPELMAN, 1990).

A viscosidade da goma arábica começa a aumentar em soluções com concentração acima de 30% de sólidos, podendo chegar a 55%, valor muito superior aos 5% alcançados por outras gomas (REINECCIUS, 1989).

Em produtos com alto teor de açúcar e baixa umidade evita a cristalização do açúcar e ajuda a distribuir homogeneamente a gordura, impedindo que esta migre à superfície e forme uma camada gordurosa que possa oxidar-se facilmente (SANDERSON, 1981).

Embora apresente muitas vantagens, materiais de parede alternativos têm sido pesquisados devido ao alto custo da goma arábica e às dificuldades de suprimento ocorridas pelo fato de sua produção ocorrer em regiões com muitos problemas de origem climática e política (McNAMEE; O'RIORDAN; O'SULLIVAN, 1998).

4.2.2.- Maltodextrina

As maltodextrinas são hidrolisados de amido compostos de unidades de D glicose ligadas principalmente por ligações glicosídicas α (1 \rightarrow 4) com uma fórmula geral igual a $[(C_6H_{10}O_5)_nH_2O]$. Apresentam-se na forma de pó branco ou solução concentrada e são obtidas através da torrefação de amido de milho a elevadas temperaturas, com ou sem adição de catalisadores ácidos ou enzimáticos, ocasionando a hidrólise (BE MILLER; WHISTLER, 1996).

São classificadas pelo grau de polimerização (DP) e de dextrose equivalente (DE), que é a medida do nível de hidrólise da molécula de amido. O grau de DE pode variar de 5 a 95. O aumento do grau de DE aproxima o hidrolisado das propriedades da dextrose, enquanto que a sua redução o aproxima das propriedades do amido (REINECCIUS, 1989).

Produtos com valores de DE inferiores a 20 são chamados de maltodextrinas. Apresentam baixa higroscopicidade e não possuem poder edulcorante. Hidrolisados do amido de milho com valores de DE entre 20 e 60 são denominados xarope de milho sólido. Apresentam maior capacidade de absorver umidade e uma leve doçura (BE MILLER; WHISTLER, 1996).

A maltodextrina é um dos aditivos mais utilizados porque, além do baixo custo, apresenta baixa higroscopicidade, evita a aglomeração das partículas; possui efeito antioxidante e retém os voláteis na faixa de 65 a 80% (SHAHIDI; HAN, 1993).

Entretanto, apresenta como desvantagem a ausência de capacidade emulsificante. Porém essa deficiência nas propriedades emulsificantes não representa um problema quando o material ativo a ser encapsulado é hidrossolúvel ou quando se utiliza um emulsificante secundário no processo (REINECCIUS, 1989).

Devido a todas essas propriedades, as maltodextrinas têm sido estudadas como possíveis substitutos para a goma arábica em emulsões atomizadas.

4.3- Microencapsulação de suco de acerola

Figueirêdo (1998) microencapsulou suco de acerola utilizando maltodextrina e goma arábica como agente encapsulante em diferentes formulações. A técnica utilizada para obtenção das microcápsulas foi a secagem por atomização. Foi realizada a caracterização físico-química do suco e do pó de acerola, além da caracterização reológica das suspensões formuladas. Os resultados obtidos demonstraram que as suspensões com menor viscosidade originaram partículas com menor tamanho, apresentando maior quantidade com formato esférico e maior formação de aglomerados. A perda de ácido ascórbico do pó de acerola devido à secagem oscilou entre 2 e 5% e após um ano de armazenamento em embalagem laminada plástica variou entre 2 e 3%.

Riguetto (2004) realizou a caracterização físico-química e estudou a estabilidade do suco de acerola verde microencapsulado por atomização e liofilização. As microcápsulas foram preparadas a partir de diferentes proporções de suco de acerola verde com maltodextrina e goma arábica como material de parede. Os encapsulados produzidos apresentaram uma retenção de 65 a 80% de vitamina C. O processo de atomização resultou em uma maior retenção desse micronutriente, quando comparado ao de liofilização. As diferentes formulações resultaram em microcápsulas com características morfológicas semelhantes, não tendo sido observadas diferenças entre as formulações estudadas.

5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOSTINI-COSTA, T.S.; ABREU, L.N.; ROSSETTI, A.G. Efeito do congelamento e do tempo de estocagem da polpa de acerola sobre o teor de carotenóides. **Rev. Bras. Frutic.**, v. 25, n. 1, p. 56-58, Abr. 2003.

AGUIAR, L. P. **β -Caroteno, vitamina C e outras características de qualidade de acerola, caju e melão em utilização no melhoramento genético.** Fortaleza, 87 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal do Ceará (UFC), 2001.

ÁLVAREZ, S.; RIERA, F.A.; ÁLVAREZ, R.; COCA, J.; CUPERUS, F.P.; TH BOUWER, S.; BOSWINKEL, G.; VAN GEMERT, R.W.; VELDSINK, J.W.; GIORNO, L.; DONATO, L.; TODISCO, S.; DRIOLI, E.; OLSSON, J.; TRÄGARDH, G.; GAETA, S.N.; PANYOR, L. A new integrated membrane process for producing clarified apple juice and apple juice aroma concentrate, **Journal of Food Engineering** 46 p. 109-125, 2000.

ANJO, D. L. C. Alimentos funcionais em angiologia e cirurgia vascular. **Jornal Vascular Brasileiro**. v. 3, n. 2, p. 145-154, 2004.

ANVISA. Portaria nº 398, de 30 de abril de 1999. Regulamento Técnico que Estabelece as Diretrizes Básicas para Análise e Comprovação de Propriedades Funcionais e ou de Saúde Alegadas em Rotulagem de Alimentos. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*. Brasília, 03 maio. 1999. Disponível em: Acesso em: 28 mai .2010. 1999a.

_____ Resolução nº 18, de 30 de abril de 1999. Aprova o Regulamento Técnico que Estabelece as Diretrizes Básicas para Análise e Comprovação de Propriedades Funcionais e ou de Saúde Alegadas em Rotulagem de Alimentos. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*. Brasília, 03 nov. 1999. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/18_99.htm

Acesso em: 28 mai. 2010. 1999b.

_____ Resolução nº 19, de 30 de abril de 1999. Aprova o Regulamento Técnico de Procedimentos para Registro de Alimento com Alegação de Propriedades Funcionais e ou de Saúde em sua Rotulagem. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*. Brasília, 10 dez. 1999. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/19_99.htm

Acesso em: 28 mai. 2010. 1999c.

ARANHA, F.Q.; MOURA, L.S.A.; SIMÕES, M.O.S. et al. Normalização dos níveis séricos de ácido ascórbico por suplementação com suco de acerola (*Malpighia glabra L.*) ou farmacológica em idosos institucionalizados. **Revista de Nutrição**, Campinas, v.17, n.3, p.309-317, 2004.

ARAÚJO, P.S.R de; MINAMI, K. **Acerola**. Campinas: Fundação Cargill, 1994, 81p.

ARSHADY, R. Microcapsules for food. **Journal of Microencapsulation**, v. 10, n. 4, p. 413-435, 1993.

ASENJO, C. F. Acerola. In: SÃO JOSÉ, A.R.; ALVES, R.E. *Acerola no Brasil: produção e mercado*. Vitória da Conquista, Bahia, 1995.

BAKER, R. W. *Membrane technology and applications*. Chichester : John Wiley & Sons Ltd., 538 p., 2004.

BE MILLER, J.N.; WHISTLER, R.L. Carbohydrates. In: FENNEMA, O.R. **Food Chemistry**, 3ed. Cap.4, p. 157-224, 1996.

BELITZ, H.D., GROSH, W. **Química de los alimentos**. Zaragoza: Acribia, p. 336-339, 1988.

BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. **Introdução à química de alimentos**. 2ed. Campinas: Ed. UNICMP, 223 p., 1992.

BORONAT, M.C.T.; TAMAMES, E.L. El papel de los antioxidantes: 1. En la tecnología de los alimentos, 2. En la biodegradación del organismo. **Alimentaria**, v. 35, n. 283, p. 19-27, 1997.

BRAZEL, C.S. Microencapsulation: offering solutions for the food industry. **Cereal Foods World**, v. 44, n. 6, p. 388-393, 1999.

CAETANO, A.C.S., MELO, E.A., LIMA, V.L.A.G., MACIEL, M.I.S., ARAÚJO, C.R. Extração de antioxidantes de resíduos agroindustriais de acerola, **Braz. J. Food Technol.**, v. 12, n. 2, p. 155-160, abr./jun. 2009

CANDIDO, L. M. B.; CAMPOS, A. M. Alimentos funcionais. Uma revisão. **Boletim da SBCTA**, v. 29, n. 2, p. 193-203, 2005.

CARRINGTON, C.M.S.; KING, R.A.G. Fruit development and ripening in Barbados cherry, *Malpighia emarginata* D.C. **Scientia Horticulturae**, v.92, n.1, p.1-7, 2002.

CARVALHO, R.I. N.; GROLLI, P.R. Patógenos na frigoconservação de acerolas (*Malpighia glabra* L.), **Rev. Bras. de Agrociência**, v.4, no 1, 31-34, Jan.-Abr., 1998

CARVALHO, R.A. **Análise econômica da produção de acerola no município de Tomé-Açú**, Pará. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 21p. (Documento, 49), 2000.

CASTAÑEDA-OVANDO, A.; PACHECO-HERNÁNDEZ, M.L.; PÁEZ-HERNÁNDEZ, M.E.; RODRÍGUEZ, J.A.; GALÁN-VIDAL, C.A. Chemical studies of anthocyanins: A review, **Food Chemistry** 113 p. 859–871, 2009.

CASTRO, T.R.; ABREU, F.A.P.; CARIOCA, J.O.B. Obtenção de suco clarificado de caju (*Anacardium occidentale*, L) utilizando processos de separação por membranas, **Revista Ciência Agronômica**, v.38, n.2, p.164-168, 2007.

CAVALCANTE, M. L. **Composição de carotenóides e valor de vitamina A em pitanga (*Eugenia uniflora*) e acerola (*Malpighia glabra* L.)**. 1991. 87p.

Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

CHATTOPADHYAYA, S.; SINGHAL, R.S.; KULKARN, P.R. Oxidised starch as gum Arabic substitute for encapsulation of flavours. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, p. 144-145, 1998.

CHAVES, M.C.V., GOUVEIA, J.P.G., ALMEIDA, F.A.C., LEITE, J.C.A., SILVA, F.L.H. Caracterização físico-química do suco da acerola, **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, vol. 4- n.2 - 2º Semestre 2004

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**, Lancaster, Technomic Publishing Company, 527 pp., 1998.

COMBS, J. R. Vitaminas. In: MAHAN, L. K.; ESCOTT-SUTMP, S. (Eds.). **KRAUSE: Alimentos, nutrição e dietoterapia**. São Paulo: Ed. Rocca, p. 65-105, 2003.

CONTRERAS-GUZMÁN, E.S.; STROG, F.C.; GUERNELLI, O. Determinação de ácido ascórbico (vit. C) por redução de íons cúpricos. **Química Nova**, v. 7, n. 2, p. 60-64, 1984.

COULTATE, T.P. **Alimentos: a química de seus componentes**. 3.e. Porto Alegre: Artmed, 2004, p.154 – 159.

CUPERUS, F.P., NIJHUIS, H.H. Applications of membrane technology to food processing. **Trends in Food Science & Technology**. v.4, sep, p.277-282, 1993.

DA COSTA, C.T.; HORTON, D.; MARGOLIS, S.A. Analysis of anthocyanins in foods by liquid chromatography, liquid chromatography–mass spectrometry and capillary electrophoresis, **Journal of Chromatography A**, 881 p. 403–410, 2000.

DAVEY, M. W., VAN MONTAGU, M., INZE´, D., SANMARTIN, M., KANELIS, A., SMIRNOFF, N. Plant L-ascorbic: Chemistry, function, metabolism, bioavailable and

effects of processing. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 80, p. 825–860, 2000.

DE ROSSO, V.V., HILLEBRAND S., MONTILLA, E.C., BOBBIO, F.O., WINTERHALTER, P., MERCADANTE, A.Z. Determination of anthocyanins from acerola (*Malpighia emarginata* DC.) and ac- ai (*Euterpe oleracea* Mart.) by HPLC–PDA–MS/MS, **Journal of Food Composition and Analysis** 21 291–299, 2008.

ELEZ-MARTÍNEZ, P., MARTÍN-BELLOSO, O. Effects of high intensity pulsed electric field processing conditions on vitamin C and antioxidant capacity of orange juice and *gazpacho*, a cold vegetable soup, **Food Chemistry** 102 p. 201–209, 2007.

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

FENNEMA, A.O.R. **Introducion a la ciência de los alimentos**. Reverté Ed., Barcelona, v.1, 1982.

FIGUEIRÊDO, R.M.F. **Caracterização físico-química do suco e pó de acerola (*Malpighia puniceifolia*, L.)**. Campinas, 1998. 184 p. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

FILKOVÁ, I.; MUJUMDAR, A. S. Industrial spray drying systems in **Handbook of Industrial Drying**. Arun S. Mujumdar. Marcel Dekker Inc. New York. 742 p., 1995.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Evaluation of health and nutritional properties of probiotics in food including powder milk with live lactic acid bacteria*. Córdoba, 2001. 34p. Disponível em: <[ftp://ftp.fao.org/es/esn/food/probioreport_en.pdf](http://ftp.fao.org/es/esn/food/probioreport_en.pdf)>. Acesso em: 28 mai. 2010. [Report of a Joint FAO/WHO Expert Consultation].

FONTANNAZ, P., KILINÇ, T., HEUDI, O. HPLC-UV determination of total vitamin C in a wide range of fortified food products, **Food Chemistry**, v. 94, n. 4, p. 626-631, Mar 2005.

FRANCIS, F. J. Anthocyanins and betalains: composition and applications. **Cereal Foods World**, v. 45, p. 208-213, 2000.

FRANÇA, V.C.; NARAIN, N. Caracterização química dos frutos de três matrizes de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.). **Ciência e tecnologia de alimentos**, Campinas, v.23, n.2, p.157-160, 2003.

FREITAS, C.A.S., MAIA, G.A., COSTA, J.M.C., FIGUEIREDO, R.W., SOUSA, P.H.M. Acerola: Produção, composição, aspectos nutricionais e produtos, **R. Bras. Agrobiologia**, Pelotas, v. 12, n. 4, p. 395-400, out-dez, 2006.

GIRARD, B., FUKUMOTO, L.R. Membrane processing of fruit juices and beverages: a review, **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.** 40 p. 91–157, 2000.

GREGORY, J. F. Vitamins. In: FENNEMA, O.R. (Ed.), **Food chemistry** (p. 531–616). New York: Marcel Dekker, 1996.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação com Membranas**, Ed. E-papers, Rio de Janeiro, RJ, (2006) 180p.

HASLER, C. M. Functional foods: their role in disease in: developing new food products for a changing prevention and health promotion. **Food Technology**. v. 52, n. 2. p. 57-62, 1998.

HERTOG, M. G. L., FESKENS, E., HOLLMAN, P. C. H., KATAN, M. B. & KROMHOUT, D. Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen Elderly Study. **Lancet**, 342, 1007-1011, 1993.

HOFFMANN-RIBANI, R., HUBER, L.S., RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Flavonols in fresh and processed Brazilian fruits, **Journal of Food Composition and Analysis** 22 p. 263–268, 2009.

HONGVALEERAT, C., CABRAL, L.M.C., DORNIER, M., REYNES, M., NINGSANOND, S. Concentration of pineapple juice by osmotic evaporation, **Journal of Food Engineering** 88 p. 548–552, 2008.

HUSSEIN, A., J.A. ODUMERU, J.A., AYANBADEJO, T., FAULKNER, H., MCNAB, W.B., HAGER, H., SZIJARTO, L. Effects of processing and packaging on vitamin C and β -carotene content of ready-to-use (RTU) vegetables, **Food Research International** 33 p. 131-136, 2000.

JACKSON, L.; LEE, K. Microencapsulation and the food industry. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, v. 4, n. 4, p. 289-297, 1991.

JIAO, B.; CASSANO, A.; DRIOLI, E. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 303-324, 2004.

JUNQUEIRA, K.P.; PIO, R.; VALE, M.R.; RAMOS, J.D. **Cultura da Aceroleira** Disponível em http://www.editora.ufla.br/BolExtensao/pdfBE/bol_26.pdf Acesso em 27/04/10

KAREL, M.; FLINK, J. Some recent developments in food dehydration research. **Advances Drying**, v. 2, n. 1, p. 103-104, 1983.

KIRCA, A.; CEMEROGLU, B. Degradation kinetics of anthocyanins in blood orange juice and concentrate, **Food Chemistry** 81 p. 583–587, 2003.

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

KOROKNAI, B.; CSANÁDI, Z.; GUBICZA, L.; BÉLAFI-BAKÓ, K. Preservation of antioxidant capacity and flux enhancement in concentration of red fruit juices by membrane processes, **Desalination** 228 p. 295–301, 2008.

KOZÁK, Á; BÁNVÖLGYI, S.; VINCZE, I.; KISS, I.; BÉKÁSSY-MOLNÁR, E.; VATAI, G. Comparison of integrated large scale and laboratory scale membrane processes for the production of black currant juice concentrate, **Chemical Engineering and Processing** 47 p. 1171–1177, 2008.

KRAUSE, M.V., MAHAN, L.K. Alimentos, nutrição e dietoterapia. São Paulo: Roca, p. 195-198, 1985. (2005 – 11ª edição, 1242 páginas)

KUSKOSKI, E.M.; ASUERO, A.G.; MORALES, M.T.; FETT, R. Frutos tropicais silvestres e polpas de frutas congeladas: atividade antioxidante, polifenóis e antocianinas, **Ciência Rural**, v.36, n.4, jul-ago, 2006.

LEE, S.K., KADER, A.A. Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops, **Postharvest Biology and Technology** 20 p. 207–220, 2000.

LIMA, V.L.A.G.; MÉLO, E.A.; MACIEL, M.I. et al. Avaliação de teor de antocianinas em polpa de acerola congelada proveniente de frutos de 12 diferentes aceroleiras (*Malpighia emarginata* D.C.). **Ciênc. Tecnol. Aliment.** , v.23, Nº1, p.101-103, Abr 2003.

LOPES, M.S., LOPES, N.E.C., GOMES, E.R.S., PEREIRA, N.C. **Análise de minerais no suco de acerola ultrafiltrado e concentrado por osmose inversa**, VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, UNICAMP, 2005.

LOUSADA JÚNIOR, J.E., COSTA, J.M.C., NEIVA, J.N.M., RODRIGUEZ, N.M. Caracterização físico-química de subprodutos obtidos do processamento de frutas tropicais visando seu aproveitamento na alimentação animal, **Revista Ciência Agronômica**, v.37, n.1, p.70-76, 2006.

MALACRIDA, C.R.; MOTTA, S. Antocianinas em suco de uva: composição e estabilidade, **B.CEPPA**, Curitiba, v. 24, n. 1, p. 59-82 jan./jun. 2006.

MARINO NETTO, L. **Acerola, a cereja tropical**, São Paulo: Editora Nobel, 94 páginas, 1986.

MARKAKIS, P. Stability of anthocyanins in foods. In **Anthocyanins as Food Colors**. Markakis, P., Ed.; Academic Press: New York, NY, p. 163-180, 1982

MARQUES, L.G., FERREIRA, M.C., FREIRE, J.T. Freeze-drying of acerola (*Malpighia glabra* L.), **Chemical Engineering and Processing** 46 p. 451–457, 2007.

MARSHALL, A. D; DAUFIN, G. Physico-chemical aspects of membrane fouling by dairy fluids. In: **FOULING and cleaning in pressure driven membrane processes**. Brussels: International Dairy Federation, cap. 1, p. 8-35, 1995

MARTIN, C. A.; ALMEIDA, V. V.; RUIZ, M.R.; VISENTAINER, J. E. L.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Rev. Nutr.**, vol.19 no.6 Campinas Nov./Dec. 2006

MATTA, V.M., MORETTI, R.H, CABRAL, L.M.C. Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice. **Journal of Food Engineering** 61, p.477-482, 2004.

McNAMEE, B.F.; O'RIORDAN, E.D., O'SULLIVAN, M. Emulsification and microencapsulation properties of gum Arabic. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 4551-4555, 1998.

MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A.J., VICARIO, I.M., HEREDIA, F.J. Provitamin A carotenoids and ascorbic acid contents of the different types of orange juices marketed in Spain, **Food Chemistry** 101 p. 177–184, 2007.

MELO, E.A.; MACIEL, M.I.S.; LIMA, V.L.A.G.; ARAÚJO, C.R. Teor de fenólicos totais e capacidade antioxidante de polpas congeladas de frutas, **Alim. Nutr.**, Araraquara, v.19, n.1, p. 67-72, jan./mar. 2008.

MEZADRI, T., FERNÁNDEZ-PACHÓN, M.S., VILLAÑO, D., GARCÍA-PARRILLA, M.C., TRONCOSO, A.M. El fruto de la acerola: composición, características productivas e importancia económica. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v.56, n.2, Caracas, 2006.

MEZADRI, T., D. VILLAÑO, D., FERNÁNDEZ-PACHÓN, M.S., M.C. GARCÍA-PARRILLA, M.C., TRONCOSO, A.M., Antioxidant compounds and antioxidant activity in acerola (*Malpighia emarginata* DC.) fruits and derivatives, **Journal of Food Composition and Analysis** 21 p. 282– 290, 2008.

MICROBELCAPS S.A. Microencapsulation by spray drying. Disponível em: <http://www.microbelaps.com/spraydrying.html>. Acesso em 23 nov. 2006

MORAES, F.P.; COLLA, L. M. Alimentos Funcionais e Nutracêuticos: Definições, Legislação e Benefícios à Saúde. **Revista Eletrônica de Farmácia** Vol 3(2), 109-122, 2006

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. S.I.: Kluwer Academic Publishers, 1991.

MUSSER, R.S., LEMOS, M.A., LIMA, V.L.A.G., MÉLO, E.A., LEDERMAN, I.E., SANTOS, V.F. Características físico-químicas de acerola do banco ativo de germoplasma em Pernambuco, **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 24(4): 556-561, out.-dez. 2004.

NOGUEIRA, R.J.M.C.; MORAES, J.A.P.V.; BURITY, H.A. Efeito do estágio de maturação dos frutos nas características físico-químicas de acerola. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.37, n.4, p.463-470, 2002.

ODRIOZOLA-SERRANO, I., HERNÁNDEZ-JOVER, T., MARTÍN-BELLOSO, O. Comparative evaluation of UV-HPLC methods and reducing agents to determine vitamin C in fruits, **Food Chemistry** 105 p. 1151–1158, 2007.

OLIVEIRA, P. A. de. **Estudo da estabilidade e estabilização das antocianinas do bagaço de uva seibel** 2001. 103p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Ciência de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

OLIVEIRA, J. R. P., SOARES FILHO, W. S. **Situação da cultura da acerola no Brasil e ações da Embrapa Mandioca e Fruticultura em recursos genéticos e melhoramento. Simpósio de Recursos Genéticos e Melhoramento de Plantas para o Nordeste do Brasil**, Embrapa Semi-Árido, Petrolina, PE, 1998.

OLIVEIRA, A.C., VALENTIM, I.B., SILVA, C.A., BECHARA, E.J.H., BARROS, M.P., MANO, C.M., GOULART, M.O.F. Total phenolic content and free radical scavenging activities of methanolic extract powders of tropical fruit residues, **Food Chemistry** 115 p. 469–475, 2009.

PETINARI, R.A.; TARSITANO, M.A.A. Análise econômica da produção de acerola para mesa, em Jales – SP: um estudo de caso, **Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal - SP**, v. 24, n. 2, p. 411-415, agosto 2002.

PIMENTEL, B. M. V.; FRANCKI, M.; GOLLÜCKE, B. P. **Alimentos funcionais: introdução as principais substâncias bioativas em alimentos**. São Paulo: Editora Varela, 2005.

PORTER, M. C. **Handbook of industrial membrane technology**. New Jersey: Noyes, 1990. 604 p.

RÉ, M. I. Cápsulas inteligentes. **Ciência Hoje**, v. 27, n. 162, p. 24-29, 2000.

REINECCIUS, G. A. Flavor encapsulation. **Food Review International**, St. Paul, v. 5, n. 2, p. 146-176, 1989.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. São Paulo: Editora Edgard Blucher: Instituto Mauá de Tecnologia ISBN: 85-212-0326-8, 2004

RIGUETTO, A.M. **Caracterização físico-química e estabilidade de suco de acerola verde microencapsulado por atomização e liofilização**. Campinas, 178 p. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 2004.

RIGHETTO, A.M., NETTO, F.M., CARRARO, F. Chemical Composition and Antioxidant Activity of Juices from Mature and Immature Acerola (*Malpighia emarginata* DC), <http://fst.sagepub.com>, 2009.

RIVERO-PÉREZ, M.D.; MUÑIZ, P.; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, M.L. Contribution of anthocyanin fraction to the antioxidant properties of wine, **Food and Chemical Toxicology** 46 p. 2815–2822, 2008.

ROCK, C.L., FADA, R.D., JACOB, R.A., BOWEN, P.E. Update on the biological characteristics of the antioxidant micronutrients: Vitamin C, vitamin E, and the carotenoids. **Journal of the American Dietetic Association**, 96(7), p. 693–703, 1996.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Latin American food sources of carotenoids. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, 49(1), 74–84, 1999.

ROSENBERG, M.; TALMON, Y.; KOPELMAN, I. J. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 36, p. 1288-1294, 1990.

SAAD, S. M. I. Probióticos e prebióticos: o estado da arte. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. v. 42, n.1., p.1-16, 2006.

SANDERS, M.E. Overview of functional foods: emphasis on probiotic bacteria. **Int. Dairy J.**, Amsterdam, v.8, p.341-347, 1998.

SANDERS, M.E. Probiotics: considerations for human health. **Nutr. Rev.**, New York, v.61, n.3, p.91-99, 2003.

SANDERSON, G. R. Polysaccharides in foods. **Food Technology**, v. 35, n. 5, p. 50-57, 1981.

SANTOS, H.S.; CRUZ, W.M.S. A terapia nutricional com vitaminas antioxidantes e o tratamento quimioterápico oncológico. **Rev. Bras. de Cancerologia**, 47(3): 303-08, 2001.

SANTOS, G.M.; MAIA, G.A.; SOUSA, P.H.M.; COSTA, J.M.C.; FIGUEIREDO, R.W.; PRADO, G.M. Correlação entre atividade antioxidante e compostos bioativos de polpas comerciais de açaí (*Euterpe oleracea* Mart) **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, vol. 58 Nº 2, 2008.

SCHLEMMER, U.; DOKKUM, W.V.; S. KNASMÜLLER, S. Impact of new technologies on the health benefits and safety of bioactive plant compounds, **Mol. Nutr. Food Res.**, 53, S147 –S150, 2009.

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

SHAHIDI, F.; NAZCK, M. Extration and analysis of phenolics in food review **Journal of Chromatography A**, v. 1054, p. 95-111, 2004.

SIES, H. Oxidative stress: from basic research to clinical application. **American Journal of Medicine**, v. 91, p. 31S-39S, 1991.

SILVA, M.F.V. **Efeito dos diferentes tratamentos e embalagens nas características da polpa de acerola e na determinação dos teores de ácido ascórbico e das antocianinas durante o armazenamento**. 1999. Tese (doutorado) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 224 p., 1999.

SINGH SIDHU, J. P.; BAWA, A .S. Effect of gum acacia on rheological properties of wheat flour. **Journal of Food Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 157-159, 1998.

SOARES, E.C.; OLIVEIRA, G.S.F.; MAIA, G.A.M. et al. Desidratação da polpa de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) pelo processo “foam-mat”. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.21, n.2, p.164-170, 2001.

SOUZA, P. H. M.; SOUZA NETO, M. H.; MAIA, G. A. Componentes funcionais nos alimentos. **Boletim da SBCTA**.v. 37, n. 2, p. 127-135, 2003.

STRINGHETA, P. C.; OLIVEIRA, T.T.; GOMES, R. C.; AMARAL, M. P. H.; CARVALHO, A. F.; VILELA, M. A.P. Políticas de saúde e alegações de propriedades funcionais e de saúde para alimentos no Brasil. **Rev. Bras. Ciên. Farm.** vol. 43, n. 2, abr./jun., 2007

SUN, P., LI, D., DONG, B., QIAO, S., MA, X., CHEN, X. Vitamin C: An immunomodulator that attenuates anaphylactic reactions to soybean glycinin hypersensitivity in a swine model, **Food Chemistry** 113 p. 914–918, 2009.

THEVENET, F. Acacia gums: natural encapsulation agent for food ingredients. In: Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients; RISCH, S. J., REINECCIUS, G. A. **American Chemical Society**, p. 51-59, 1995.

THIES, C. Microcapsule characterization. In: VILSTRUP, P. **Microencapsulation of food ingredients**. Leatherhead Publishing, p.31-54, 2001

TORSKANGERPOLL, K.; ANDERSEN, O.M. Colour stability of anthocyanins in aqueous solutions at various pH values, **Food Chemistry** 89 p. 427–440, 2005.

USHIKUBO, F.Y.; WATANABE, A.P.; VIOTTO, L.A. Microfiltration of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice, **Journal of Membrane Science** 288 p. 61-66, 2007.

VAILLANT, F.; CISSE, M.; CHAVERRI, M.; PEREZ, A.; DORNIER, M.; VIQUEZ, F.; DHUIQUE-MAYER, C. Clarification and concentration of melon juice using membrane processes, **Innovative Food Science and Emerging Technologies** v. 6, p. 213– 220, 2005.

VENDRAMINI, A.L.; TRUGO, L.C. Chemical composition of acerola fruit (*Malpighia glabra* L.) at three stages of maturity. **Food Chemistry**, London, v.71, n.2, p.195-198, 2000.

VERSIC, R. J. Flavor encapsulation.an overview. In: **Flavor Encapsulation**. ACS Symposium Series 370, 1988.

VIGLIO, E.B.C.L. Indústria de alimentos – caracterização e tendências para o ano 2000. **Agroanalysis**, v.16, n.9, p.6-12, 1996.

WANG, L.S.; STONER, G.D. Anthocyanins and their role in cancer prevention, **Cancer Letters** 269 p. 281–290, 2008.

WANG, W.D.; XU, S.Y. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate, **Journal of Food Engineering** 82 p. 271–275, 2007.

WANG, B.J.; WEI, T.C.; YU, Z.R. Effect of operating temperature on component distribution of West Indian cherry juice in a microfiltration system, **LWT** 38 p. 683–689, 2005.

WILLS, R.B.H., WIMALASIRI, P., GREENFIELD, H. Dehydroascorbic acid levels in fresh fruit and vegetables in relation to total vitamin C activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 32, v. 4, p. 836–838, 1984.

ZANALONI, E. Uso de gelificantes y espesantes en heladería. **Heladeria Panaderia Latinoamericana**, v. 19, n. 107, p. 39-46, 1992.

ZULUETA, A., ESTEVE, M.J., FRASQUET, I., FRÍGOLA, A. Vitamin C, vitamin A, phenolic compounds and total antioxidant capacity of new fruit juice and skim milk mixture beverages marketed in Spain, **Food Chemistry** 103 p. 1365–1374, 2007.

ZÜMREOGLU-KARAN, B. The coordination chemistry of Vitamin C: An overview, **Coordination Chemistry Reviews** 250 p. 2295–2307, 2006.

CAPÍTULO 3

CLARIFICAÇÃO DO SUCO DE ACEROLA POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

1- INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos três maiores produtores de frutas do mundo, ficando atrás apenas da China e da Índia. A produção brasileira, que representa 5% da produção mundial, superou 43 milhões de toneladas em 2008. Desse montante, uma parcela significativa foi destinada à produção de bebidas prontas para o consumo, incluindo sucos, néctares, drinques, *blends* de soja e água de coco. (SAFRA, 2008)

A agroindústria brasileira vem apresentando nos últimos anos um crescimento não somente na quantidade como também na diversificação de bebidas à base de frutas. Uma larga variedade de novos produtos, baseados em sucos clarificados, tem surgido no mercado. O processo de clarificação de sucos possibilita a oferta de um produto nobre ao longo de todo o ano, além de ir ao encontro dos novos hábitos alimentares e do estilo de vida do consumidor que almeja praticidade e ampla variedade de escolha (SILVA *et al.*, 1998; VAILLANT *et al.*, 2001).

No processo convencional de clarificação de sucos, são adicionados agentes clarificantes e após um período de 20 a 30h em uma temperatura na faixa entre 5 a 10°C, o suco é filtrado com auxiliares de filtração como terra diatomácea, bentonita, gelatina, entre outros. Esta operação apresenta uma série de desvantagens, entre elas o baixo rendimento, alto custo de produção e problemas ambientais relacionados ao descarte do resíduo que é gerado (FUKUMOTO; DELAQUIS; GIRARD, 1998).

Os processos de separação com membranas, como a microfiltração, surgem como alternativa aos processos tradicionais de clarificação, pois além de eliminar o uso de agentes clarificantes e de seus problemas associados, é capaz de aumentar

o rendimento do processo, reduzir o custo e o tempo do mesmo, simplificar a operação, tornando possível a sua realização em regime contínuo (GIRARD; FUKUMOTO, 2000).

A aplicação do processo de microfiltração em sucos de frutas produz duas frações: uma polpa fibrosa concentrada (retido) e um suco clarificado e, em geral, estéril, que pode ser diretamente comercializado ou concentrado, a fim de obter um produto adequado para a preparação de sucos e bebidas (CASSANO *et al.*, 2003).

Outra vantagem da microfiltração é que, além da clarificação, ocorre a esterilização a frio do produto, preservando o seu valor nutricional e sensorial e conseqüentemente melhorando sua qualidade (GIRARD; FUKUMOTO, 2000).

O processo mais utilizado pelas indústrias de suco para garantir a qualidade microbiológica de seus produtos é a pasteurização, geralmente conduzida a temperaturas na faixa de 90°C. Apesar de promover um aumento na vida útil do produto, essa técnica afeta as suas propriedades sensoriais e nutricionais, reduzindo a atividade de substâncias termossensíveis, como vitaminas e algumas moléculas bioativas, como as antocianinas (CHARLES-RODRÍGUEZ *et al.*, 2007).

As principais vantagens na utilização da microfiltração como um processo de conservação são o baixo consumo de energia, as condições brandas de separação e a preservação das características do produto (MULDER, 1991).

Por outro lado, um dos maiores problemas no uso de membranas é a redução do fluxo permeado durante o processo, causada pela polarização de concentração e por um conjunto de fenômenos denominado *fouling* ou incrustação, relacionados à retenção dos compostos na superfície e nos poros da membrana. O material retido, que foi conduzido à superfície da membrana por transporte convectivo, tende a se concentrar na interface, resultando em um gradiente de concentração, que é chamado de polarização de concentração. Este fenômeno é responsável pelo desvio do fluxo em relação ao fluxo de água, pois provoca uma retro difusão de solutos para o seio da alimentação. A incrustação ocorre principalmente quando os solutos entopem os poros da membrana ou são adsorvidos na superfície da mesma. Este fenômeno está relacionado às características da membrana, as interações soluto-soluto e soluto-membrana. Nesse caso, a recuperação do valor anterior de fluxo só é possível com a utilização de produtos químicos na limpeza da membrana (CHERYAN, 1998).

Muitos autores vêm estudando a utilização da MF na clarificação e conservação de sucos das mais diversas matérias-primas, utilizando membranas de material orgânico (membranas poliméricas) e inorgânico (membranas cerâmicas) organizadas em módulos tubulares, de quadro e placas, em espiral e de fibras ocas (WANG; WEI; YU, 2005).

Enquanto que as membranas de material orgânico apresentam menor custo de produção, as de material inorgânico são mais resistentes, permitindo uma limpeza mais eficiente, tem uma vida útil maior e uma menor interação com o material que será processado, reduzindo os efeitos do *fouling* (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Membranas de MF são capazes de reter microrganismos, lipídios, proteínas e colóides, enquanto que pequenos solutos como vitaminas, sais e açúcares permeiam por elas juntamente com a água. Quando o processamento e o acondicionamento assépticos são utilizados, a possibilidade de contaminação microbiana no fluxo permeado é minimizada, sem a utilização de qualquer tratamento térmico e, conseqüentemente, sem a degradação de substâncias termossensíveis (CASSANO *et al.*, 2003; USHIKUBO; WATANABE; VIOTTO, 2007).

A microfiltração já é aplicada industrialmente na clarificação de sucos de maçã, pêra, uva, laranja e limão. No entanto, no Brasil, ainda são poucas as indústrias que utilizam essa tecnologia para clarificar sucos, entre eles os de maçã, acerola, limão e laranja (CARNEIRO *et al.*, 2002).

2- MATERIAL E MÉTODOS

Os processos e análises foram realizados na planta-piloto de operações unitárias e nos laboratórios da Embrapa Agroindústria de Alimentos (CTAA).

Todos os testes e análises foram realizados em triplicata e os resultados apresentados são a média entre eles.

2.1- Material

2.1.1- Matéria-prima

Como matéria prima foi utilizada acerola congelada adquirida de uma indústria de frutas e legumes congelados do estado de São Paulo (Figura 1).



Figura 1 – Acerola congelada

O suco integral de acerola foi obtido por despulpamento, em despulpadeira horizontal da marca Bonina 0,25 dF, constituída de uma peneira de 0,8 mm de diâmetro (Figura 2). Essa etapa do processo apresentou um rendimento de 86%.



Figura 2 – Despulpamento da acerola

Para padronização do teor de sólidos em suspensão, o suco integral foi centrifugado a 479,2g em uma centrífuga de cesto multiuso da marca IEC modelo K7165 (Figura 3).

Objetivando minimizar a perda de vitamina C, anteriormente observada em outros processos de centrifugação, o suco integral e o suco centrifugado foram mantidos sob refrigeração, permanecendo em temperatura ambiente apenas enquanto estavam no cesto da centrífuga.



Figura 3 – Centrifugação do suco de acerola integral

O suco centrifugado foi acondicionado em embalagens plásticas com capacidade de 5kg e logo em seguida armazenado em câmaras de congelamento a uma temperatura de -18°C .

Apenas a quantidade necessária para cada processo de clarificação era descongelada lentamente para preservar o máximo possível as características do produto original.

2.2- Processo de clarificação

O diagrama apresentado na Figura 4 ilustra o processo para a obtenção do suco clarificado.

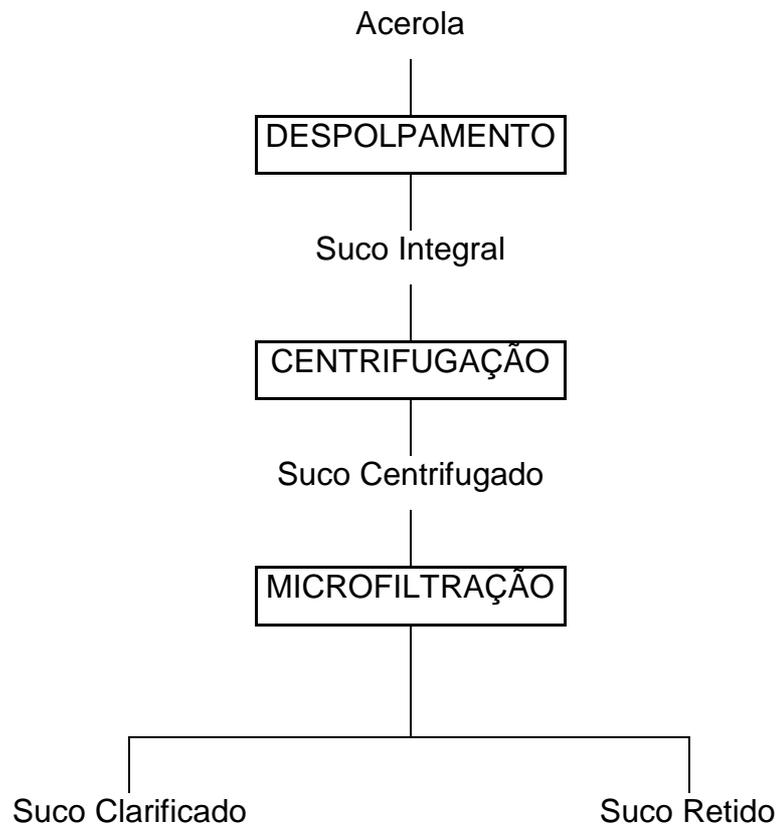


Figura 4- Diagrama do processo de obtenção do suco clarificado de acerola por microfiltração.

2.2.1- Microfiltração

Antes de serem iniciados os processos de clarificação com o suco de acerola no sistema de MF, as permeabilidades hidráulica e com o próprio suco de acerola foram determinadas para verificar a integridade da membrana e encontrar as melhores condições de operação para a obtenção do suco clarificado.

Para a determinação das permeabilidades foram realizadas medições da vazão volumétrica do permeado em uma determinada temperatura, porém sob diferentes pressões de trabalho. Através destas foi possível calcular o fluxo de permeado utilizando a Equação 1.

$$J_p = V_p / t.A \quad (\text{L/h.m}^2) \quad \text{Equação 1}$$

onde,

J_p – fluxo permeado

V_p – volume de permeado recolhido no tempo t

t – tempo

A – área filtrante

O valor de permeabilidade (K) corresponde ao coeficiente angular da equação da reta obtida do gráfico do fluxo permeado em função da pressão de operação.

Os testes com o suco de acerola centrifugado foram realizados com fator de concentração volumétrica (FCV) igual a 1, onde as frações de retido e permeado retornam ao tanque de alimentação e com concentração, onde apenas o retido retorna ao tanque de alimentação, sendo o permeado recolhido separadamente. Esse fator é definido como a relação entre o volume de alimentação inicial e o volume da fração retida (Equações 2 e 3).

$$FCV = V_a / V_r$$

Equação 2

$$V_r = V_a - V_p$$

Equação 3

Onde,

FCV – Fator de concentração volumétrica

V_a - volume de alimentação inicial

V_r - volume da fração retida

V_p - volume da fração permeada

Na primeira etapa do estudo da microfiltração foi utilizado um sistema com quatro módulos de membranas tubulares de α -alumina enquanto que na segunda etapa, membranas tubulares de polissulfona foram avaliadas. Dessa forma, foi possível comparar a microfiltração de suco de acerola centrifugado, nas mesmas condições de pressão e temperatura, modificando apenas o material da membrana.

2.2.1.1- Limpeza dos sistemas de membranas

O procedimento de limpeza e desinfecção do sistema de microfiltração foi realizado após cada utilização, a fim de obter a permeabilidade original da membrana. Consistia das seguintes etapas: lavagem com água à temperatura ambiente, lavagem com solução de hidróxido de sódio 0,5 ou 1% para membranas poliméricas e cerâmicas, respectivamente, a 45°C, enxágüe com água, lavagem com solução cloro alcalina 1%, enxágüe com água, lavagem com ácido nítrico, enxágüe com água, lavagem com solução de hidróxido de sódio 1% a 45°C, enxágüe com água.

Somente após verificar que os valores de fluxo permeado da água pura estavam próximos aos fornecidos pelo fabricante, ou seja, que a membrana encontrava-se limpa e pronta para ser utilizada, iniciava-se os testes com o suco de acerola.

2.2.2- Testes comparativos entre as membranas

2.2.2.1- Microfiltração com membranas cerâmicas

O suco centrifugado foi microfiltrado em um sistema constituído por quatro módulos tubulares de membranas cerâmicas de α -alumina com 0,1 μ m de tamanho médio de poro, cada uma com 7,0 mm de diâmetro e 258 mm de comprimento. As membranas, cuja área de filtração correspondia a 0,022 m², estavam dispostas em série conforme mostrado na Figura 5. Os testes com FCV igual a 1 foram realizados a 25, 30 e 35°C e pressão aplicada à membrana de 2,0, 3,0 e 4,0 bar.



Figura 5. Sistema semi-piloto de microfiltração com membranas cerâmicas da TIA, *Technique Industrielles Appliquées*, França

Após os testes iniciais, os processos com concentração ($FCV \neq 1$) foram realizados em regime de batelada simples com uma vazão de recirculação de 600L/h utilizando as condições de temperatura e pressão que apresentaram os melhores resultados.

2.2.2.2- Microfiltração com membranas poliméricas

Os processos com membranas poliméricas de polissulfona foram realizados em uma unidade semi-piloto de ultrafiltração/microfiltração (Figura 6) cujo módulo apresentava configuração tubular e a área de permeação era de 0,05 m², operando nas mesmas condições utilizadas nos testes com as membranas cerâmicas.



Figura 6: Sistema semi-piloto com membranas poliméricas de ultrafiltração/microfiltração PROTOSEP IV da *Koch Membrane System*, EUA

2.3 – Métodos analíticos

Amostras da alimentação e das frações de permeado e retido pela membrana foram caracterizadas posteriormente, a fim de avaliar o efeito das condições dos processos sobre os compostos de interesse.

Amostras do suco integral, do suco centrifugado e das frações de permeado e retido obtidas no processo de microfiltração foram caracterizadas quanto ao pH (A.O.A.C., 1984 – 13.010), acidez titulável total (A.O.A.C., 1997), teor de sólidos solúveis (A.O.A.C., 1997 – 932,12) e totais.

O pH dos sucos foi determinado pela leitura direta em Potenciômetro Metronal E-120, utilizando soluções tampão de referência Merck, pH 4,0 e pH 7,0.

A quantificação de vitamina C foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência utilizando coluna de troca iônica (ROSA, 2005) e por titulometria utilizando 2,6 diclorofenol-indofenol, como descrito no Método Oficial de Análise (AOAC, 1984), modificado por Benassi; Antunes (1998) que utilizaram ácido oxálico como solvente em substituição ao ácido metafosfórico.

Na análise cromatográfica, as amostras foram pesadas, extraídas com ácido sulfúrico suprapuro 0,05 M em ultrassom por 10 minutos, avolumadas em balão

volumétrico âmbar, filtradas em papel de filtro quantitativo e transferidas para *vial* âmbar com tampa de rosca e septo de silicone. Na análise cromatográfica utilizou-se um cromatógrafo de alta eficiência Waters Alliance 2695, detetor de arranjo de fotodiodos Waters 2996, coluna Biorad Aminex HPX-87H, fluxo de 0,7mL/min., volume de injeção de 20 µL, $\lambda = 243,9$ nm e modo de eluição isocrático com fase móvel igual à solução extratora. A quantificação foi feita por padronização externa, utilizando-se padrão de vitamina C Sigma-Aldrich.

As antocianinas totais foram extraídas por uma solução ácida etanólica, etanol 95%: HCl 1,5N (85:15) por 12 horas a 4°C. A quantificação foi realizada por espectrofotometria a 535 nm, segundo o método Lees; Francis (1971).

2.4 – Análise estatística

Os dados obtidos pelos ensaios foram analisados por análise de variância (ANOVA) seguido pelo teste de Tukey, utilizando o software Statística 7.0. Os valores de $p < 0,05$ foram considerados significativos.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Caracterização da matéria-prima:

As características físicas, químicas e físico-químicas do suco de acerola integral utilizado neste trabalho são apresentadas na Tabela 1.

O teor de ácido ascórbico determinado pelo método titulométrico de Tillmans (1032,20 mg/100g) e pela cromatografia líquida de alta eficiência (1018,95 mg/100g) foi muito semelhante ao encontrado por Vendramini; Trugo (2000) que obtiveram 1074 mg/100g utilizando a método de titulação com iodeto de potássio. No entanto, encontrava-se um pouco abaixo dos valores obtidos por Pimentel; Maia; Oliveira (2001), Soares *et al.* (2001) e Freitas *et al.* (2006) que foram 1437,78 mg/100g; 1620 mg/100g e 1677,6 mg/100g, respectivamente.

Vale lembrar que quando se trabalha com produtos vegetais, é comum encontrar variações na sua composição que é influenciada por vários fatores como condições climáticas, solo, sistema de produção, espécie, maturação e manuseio.

Tabela 1- Características físicas, químicas e físico-químicas do suco de acerola integral utilizado como matéria-prima

Determinações	Suco Integral ¹
pH	3,44
Acidez total titulável (g ac. cítrico/100g)	1,12
Sólidos Solúveis (°Brix)	9,17
Sólidos Totais (%)	9,73
Ácido ascórbico (mg/100g) por Tillmans	1032,20
Ácido ascórbico (mg/100g) por HPLC	1018,95
Antocianinas Totais (mg/100g)	15,67
Atividade Antioxidante (μmol equivalentes de Trolox/g)	61,52

1 - Média de três repetições

3.2 - Microfiltração

A permeabilidade na membrana, tanto com água pura (Figura 7), como com suco de acerola centrifugado (Figura 8), foi verificada a diferentes temperaturas (25, 30 e 35°C).

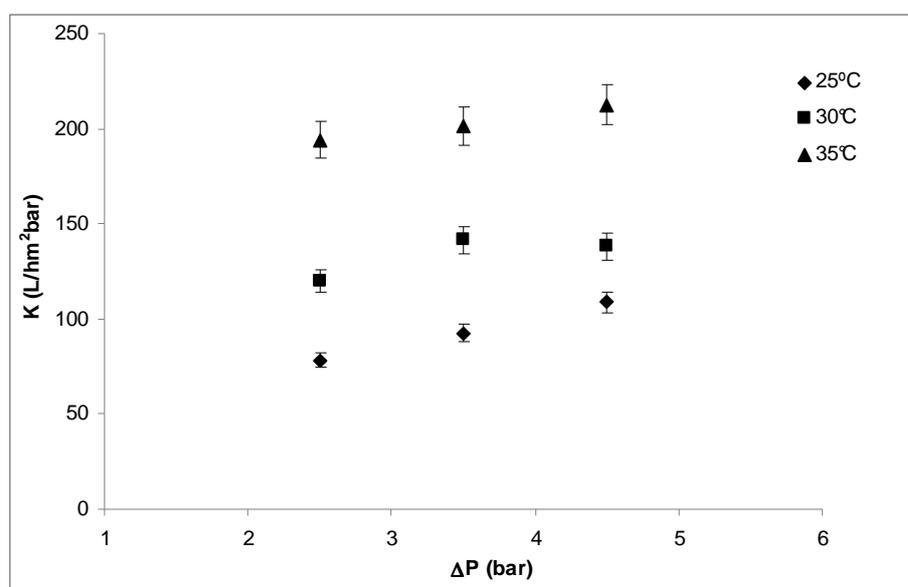


Figura 7- Permeabilidade (K) hidráulica em membranas cerâmicas no sistema de microfiltração a 25, 30 e 35°C.

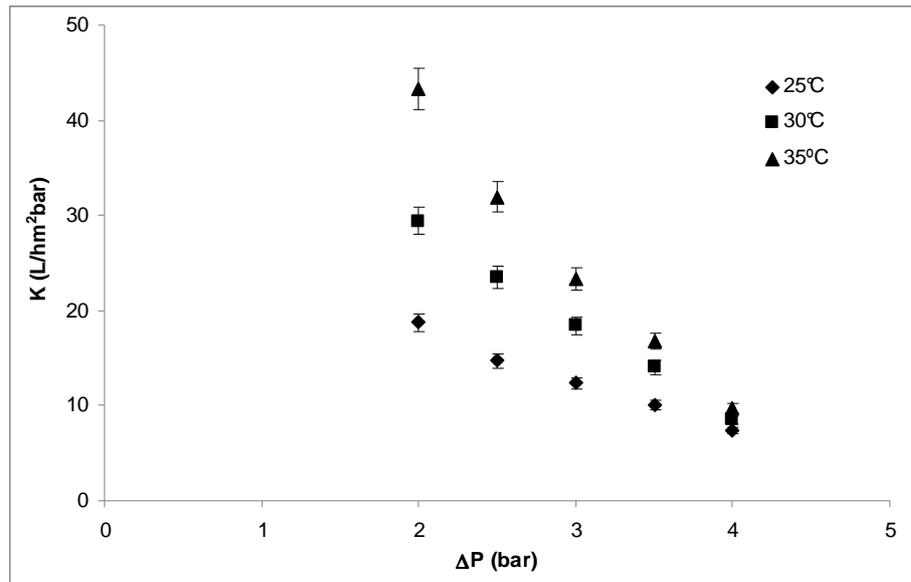


Figura 8- Permeabilidade (K) com suco de acerola centrifugado em membranas cerâmicas no sistema de microfiltração a 25, 30 e 35°C.

A variável temperatura exerceu um efeito positivo sobre o fluxo permeado, consequência da redução da viscosidade, que resulta no aumento da taxa de permeação. Nos processos com o suco de acerola, a presença de solutos de baixa massa molar e de macromoléculas diminuem a permeabilidade, neste caso, para 12% em média do valor da água.

A pressão mínima de operação na vazão de recirculação utilizada foi 2,0 bar. Em relação ao efeito da pressão aplicada à membrana no fluxo permeado, verifica-se que, na faixa avaliada, o aumento da pressão resultou na diminuição do fluxo nas temperaturas de 30°C e 35°C, mantendo-se aproximadamente constante na temperatura mais baixa, 25°C. Neste sentido, a pressão de 2,0 bar foi selecionada para realização dos processos de clarificação.

Para seleção da temperatura do processo, foram realizados três processos de microfiltração a 2,0 bar nas temperaturas de 25, 30 e 35°C com FCV igual a 1 com duração de 1,5h. Os fluxos médios obtidos nos respectivos processos encontram-se listados na Tabela 2.

Tabela 2- Fluxos médios de permeado do suco de acerola no sistema de microfiltração a 25, 30 e 35°C.

T (°C)	J (L/ h m²)
25	68,50 ^b
30	94,76 ^a
35	93,08 ^a

Médias na coluna com letras diferentes diferem entre si (p< 0,05)

Não houve diferença significativa entre os fluxos médios obtidos nos processos conduzidos a 30 e 35°C, ao contrário do valor do fluxo do processo realizado a 25°C, que apresentou fluxo permeado muito abaixo dos verificados nos primeiros processos. Entre esses processos não foi observada variação entre as propriedades físicas (pH, sólidos solúveis, sólidos totais e acidez) da alimentação inicial e final.

A perda de vitamina C e de antocianinas dos três processos e de um quarto processo realizado a 30°C, mas com duração de apenas 50 minutos estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3- Percentual de perda de vitamina C e antocianinas totais durante os processos de microfiltração com FC = 1 a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Perda de vitamina C (%)	Perda de antocianinas totais (%)
25	95	17,39 ^c	3,81 ^b
30	95	32,28 ^b	10,97 ^a
35	95	38,08 ^a	9,53 ^a
30	50	11,88 ^d	2,83 ^b

Os valores se referem às médias de 3 processos. Médias na coluna com letras diferentes diferem entre si (p< 0,05)

Conforme esperado, o aumento da temperatura do processo resultou na maior perda tanto de vitamina C como de antocianinas. Porém, a perda de vitamina C foi muito mais alta. Verificou-se também que o tempo de processo, certamente o contato com oxigênio, exerceu um efeito negativo maior do que a própria temperatura, o que pode ser atribuído ao fato do ácido ascórbico reagir diretamente

com o oxigênio, formando o ácido dehidroascórbico, que não é quantificado pela análise cromatográfica (ARAUJO, 2004).

Com base nessas observações foi realizado um processo de microfiltração com recolhimento do permeado (FCV \neq 1), com duração de 150 min, quando foram retiradas amostras das frações de permeado e retido de 15 em 15 minutos para acompanhar a cinética de degradação dos compostos termossensíveis. A temperatura escolhida foi 30°C, por conciliar um bom desempenho em termos de fluxo e perda de vitamina C.

As análises das propriedades físicas das frações de permeado e retido coletadas não apresentaram diferença significativa. O teor de sólidos solúveis na fração permeada variou entre 7,1 e 7,4°Brix e na fração retida entre 7,6 e 8,3°Brix. O teor de sólidos totais oscilou na fração permeada entre 6,86 a 7,09 e na fração retida entre 7,35 e 8,22%. Já o pH apresentou resultados nas frações permeada e retida na faixa de 3,1 a 3,2. A acidez, expressa em ácido cítrico, ficou em torno de 1,02 a 1,18 g/ 100g de suco em ambas as frações.

Os resultados das perdas de vitamina C e antocianinas totais são apresentados na Figura 9.

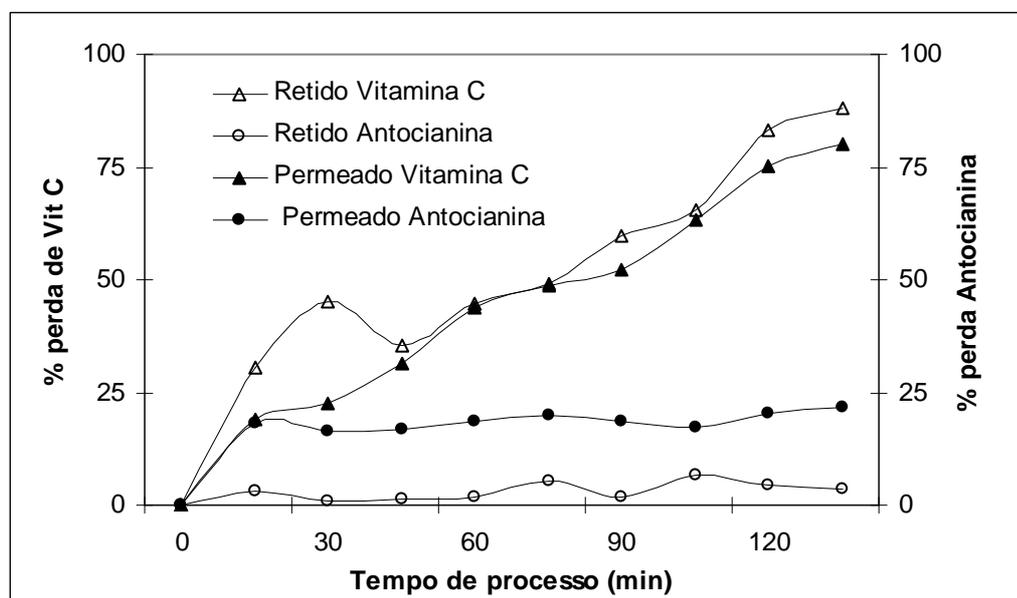


Figura 9- Percentual de perda de vitamina C e antocianinas totais nas frações de permeado e retido do processo realizado com FC \neq 1 no sistema de MF.

Verifica-se uma perda significativa de vitamina C durante o processamento nas condições utilizadas. A variação no conteúdo de vitamina C deve-se à grande

instabilidade desse composto que pode reagir em condições aeróbicas (oxidação) e anaeróbicas, resultando na formação de pigmentos escuros. Esta vitamina também é rapidamente degradada pela ação da luz e sua instabilidade aumenta com o aumento da temperatura (MAIA *et al.*, 2007). As antocianinas, apesar de instáveis, apresentaram pequena variação no seu teor durante o processo, provavelmente porque foram protegidas pela oxidação da própria vitamina C.

Durante o processo com fator de concentração diferente de 1 foi possível observar uma queda no fluxo de permeado ao longo do processo. O fluxo inicial que estava em torno de 67L/hm², ao final do processo apresentou valor de aproximadamente 39L/hm². Esse decréscimo pode ser atribuído a uma série de fenômenos conhecidos em conjunto como *fouling* (MULDER, 1991). O fluxo médio observado neste processo (51L/hm²) foi aproximadamente 30% superior ao fluxo de 40L/hm² obtido por Wang; Wei; Yu (2005) que também estudaram a microfiltração de suco de acerola utilizando membranas cerâmicas.

A Figura 10 apresenta o comportamento do fluxo permeado do suco de acerola centrifugado ao longo do tempo durante o processo com fator de concentração diferente de 1.

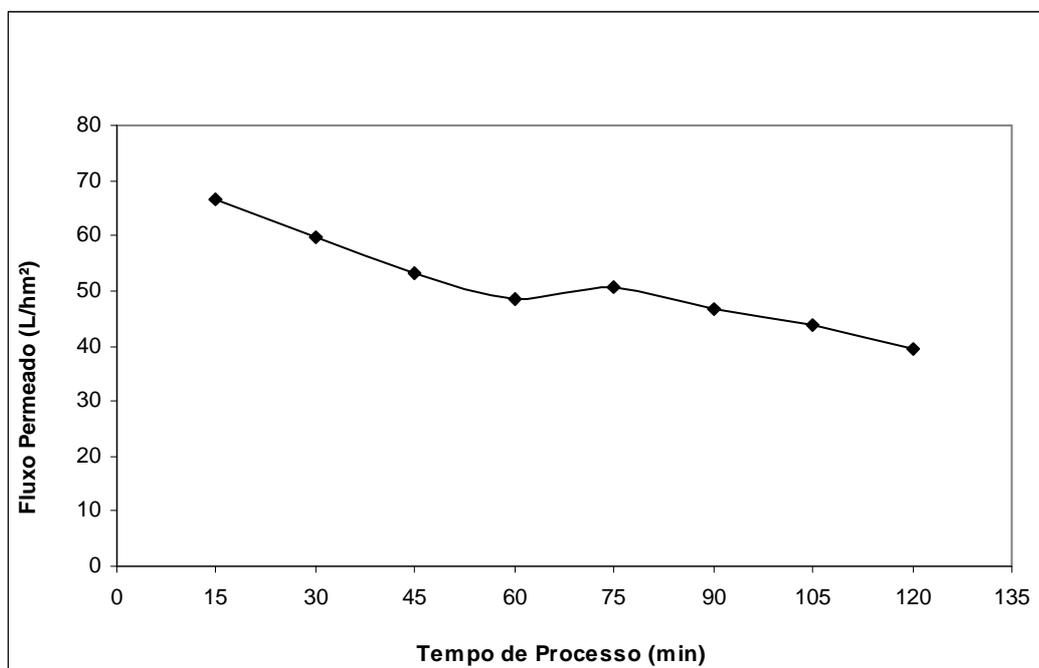


Figura 10- Fluxo permeado do suco de acerola centrifugado no sistema de MF com membranas cerâmicas a 30°C.

3.3- Testes comparativos entre as membranas:

A Figura 11 apresenta o comportamento do fluxo permeado de suco de acerola centrifugado ao longo do tempo durante os processos de microfiltração com membranas cerâmica e polimérica.

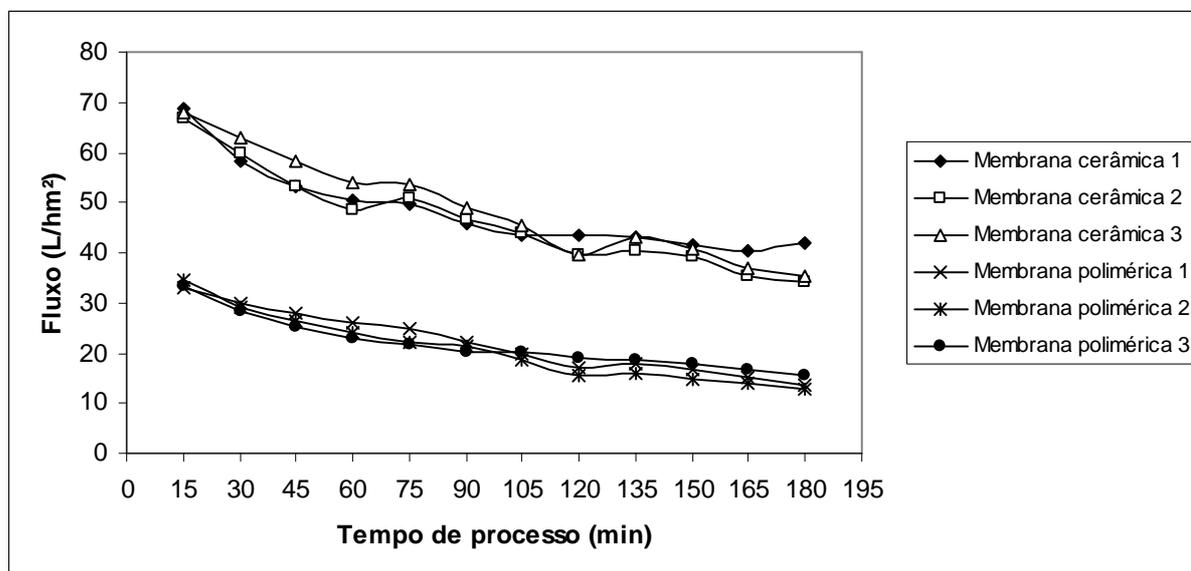


Figura 11- Fluxo permeado do suco de acerola centrifugado no sistema de MF com membranas cerâmicas e poliméricas a 30°C.

A tradicional queda no fluxo permeado foi observada em ambas as membranas. Em membranas cerâmicas, esse tipo de comportamento foi observado por Vladisavljević *et al.* (2003) que estudou o processo de clarificação de suco de maçã e por Wang; Wei; Yu (2005) que microfiltraram suco de acerola. Estes últimos autores, ao operar a uma temperatura de 30°C, verificaram um fluxo inicial de permeado de 40L/hm² com uma vazão de recirculação de 480L/h. Resultado muito próximo ao do presente estudo para uma vazão de recirculação de 900L/h, verificou-se um fluxo inicial de permeado de 70L/hm².

A superioridade dos valores de fluxo com membranas cerâmicas em relação ao das membranas poliméricas também foi verificada. Segundo Garcia *et al.* (2005) esse comportamento ocorre devido a maior resistência à transferência de massa da membrana polimérica ocorrida por uma maior diferença de tensão superficial entre a água presente no suco e a superfície da membrana. Além disso, o material da membrana cerâmica utilizada neste estudo é mais hidrofílico que o da membrana polimérica, resultando em uma maior permeabilidade da água presente no suco de acerola.

As perdas de vitamina C e antocianinas totais obtidas nos processos de MF do suco de acerola com membranas cerâmica e polimérica estão apresentadas na Tabela 3. Esses processos foram realizados com o tanque de alimentação dos sistemas operando sob atmosfera de nitrogênio. Devido a esta condição, foi possível minimizar a perda de vitamina C, sem diferença significativa, na fração permeada dos componentes avaliados tanto no sistema cerâmico quanto no polimérico, 8,6% e 6,6%, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com Matta; Moretti; Cabral (2004), que utilizando um sistema de MF com membrana polimérica obtiveram uma perda de 3,6% de vitamina C no suco clarificado de acerola. Nas frações retidas, foi observada uma diferença significativa entre os resultados obtidos, sendo o sistema polimérico considerado mais prejudicial para esse componente.

Tabela 4- Perda percentual de vitamina C e antocianinas totais durante os processos de microfiltração com membrana cerâmica e polimérica do suco de acerola previamente centrifugado.

Permeado	Perda de Vitamina C (%)	Perda de Antocianinas (%)	Retido	Perda de Vitamina C (%)	Perda de Antocianinas (%)
Cerâmica	8,6 ^a	18,7 ^a	Cerâmica	6,7 ^b	0
Polimérica	6,6 ^a	15,7 ^b	Polimérica	10,6 ^a	0

Os valores se referem às médias de 3 processos. Médias na coluna com letras diferentes diferem entre si (p< 0,05)

Foi possível também observar que na fração permeada do sistema com membranas cerâmicas, houve uma perda maior de antocianinas, que não foi observada na fração retida, onde não foi verificada diferença significativa entre os processos. Os resultados do percentual de perda de antocianinas na fração retida dos dois processos demonstraram que houve uma pequena concentração desses componentes durante o processo de clarificação do suco e que essa concentração compensou as prováveis perdas ocorridas durante o mesmo por oxidação ou outros fatores inerentes a uma unidade semi-piloto.

4 – CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que a temperatura do processo não alterou as propriedades físico-químicas do suco após o seu processamento, ou seja, as frações de permeado e retido obtidas apresentaram características físico-químicas semelhantes às do suco de acerola original. Porém, observou-se uma pequena variação no teor de antocianinas e uma alteração significativa no conteúdo de vitamina C, provavelmente devido à grande instabilidade desse último componente. O estudo da cinética de degradação deste composto demonstrou que o tempo de contato com o oxigênio exerceu uma maior influência na perda da vitamina C que a própria temperatura.

Na avaliação do efeito da pressão aplicada à membrana foi verificado que para as três temperaturas testadas a melhor condição foi a pressão mínima do sistema, ou seja, aquela resultante da perda de carga da membrana em si e da velocidade de recirculação. O aumento da pressão não alterou o valor do fluxo a 25°C, porém resultou no declínio do mesmo a 30 e 35°C.

Diante dos resultados obtidos, pode-se verificar que especificamente para a clarificação do suco de acerola centrifugado o material da membrana não exerceu um efeito importante na manutenção da vitamina C da fração de permeado, porém na fração de retido foi observada uma perda maior desta vitamina nos processos realizados com membranas poliméricas.

Em relação às antocianinas, somente na fração de permeado foi observada diferença entre as membranas, sendo a cerâmica, responsável pela maior degradação deste pigmento.

Como o objetivo principal era a conservação da vitamina C e com base nos melhores resultados de fluxo apresentados pelas membranas cerâmicas, definiu-se que este tipo de membrana seria utilizado na produção do suco clarificado no presente estudo.

5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC. (Association of Official Analytical Chemists). Official methods of analysis; edited by Sidney Williams. 14^oed. Arlington, 1984.

AOAC. American Official of Analytical Chemists. Official methods of analysis of AOAC International. 17^o ed. Washington, 1997.

AOAC. (Association of Official Analytical Chemists). Official methods of analysis; edited by Patricia Cunniff. 16^oed. Gaithersburg, Maryland, 1997.

ARAÚJO, P.S.R de; MINAMI, K. **Acerola**. Campinas: Fundação Cargill, 1994, 81p.

BENASSI, M.T.; ANTUNES, A.J. Comparison of metaphosphoric and oxalic acids as extractant solutions for the determination of vitamin C in selected vegetables. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 31, p. 507-513, 1988.

CARNEIRO, L., SÁ, I.S., GOMES, F.S., MATTA, V.M., CABRAL, L.M.C. Cold sterilization and clarification of pineapple juice by tangential microfiltration **Desalination** 148 p. 93-98, 2002

CASSANO, A., DRIOLI, E., GALAVERNA, G., MARCHELLI, R., DI SILVESTRO, G., CAGNASSO, P. Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes **Journal of Food Engineering** 57 p. 153–163, 2003

CHARLES-RODRÍGUES, A.V., NEVÁREZ-MOORILLÓN, G.V., ZHANG, Q.H., ORTEGA-RIVAS, E. Comparison of thermal processing and pulsed electric fields treatment in pasteurization of apple juice. Trans IChemE, Part C, **Food and Bioproducts Processing**, 85 (C2), p. 93-97, 2007.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**, Lancaster, Technomic Publishing Company, 527 pp., 1998.

FREITAS, C.A.S., MAIA, G.A., COSTA, J.M.C., FIGUEIREDO, R.W., SOUSA, P.H.M. Acerola: Produção, composição, aspectos nutricionais e produtos, **R. Bras. Agrocência**, Pelotas, v. 12, n. 4, p. 395-400, out-dez, 2006.

FUKUMOTO, L. R.; DELAQUIS, P.; GIRARD, B. Microfiltration and ultrafiltration ceramic membranes for apple juice clarification. *Journal of Food Science*, 63, 845–850, 1998.

GARCÍA, A.; ÁLVAREZ, S.; RIERA, F.; ÁLVAREZ, R.; COCA, J. Water and hexane permeate flux through organic and ceramic membranes. Effect of pretreatment on hexane permeate flux. **Journal of Membrane Science**, v.253, p.139-147, 2005.

GIRARD, B., FUKUMOTO, L.R. Membrane processing of fruit juices and beverages: a review, **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.** 40 p. 91–157, 2000.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação com Membranas**, Ed. E-papers, Rio de Janeiro, RJ, (2006) 180p.

LEES, D.H., FRANCIS, F.J. Quantitative methods for anthocyanins. **Journal of Food Science**, 36, 1971.

MAIA, G.A., SOUSA, P.H.M., SANTOS, G.M.S., SILVA, D.S., Aline Gurgel FERNANDES, A.G., PRADO, G.M. Efeito do processamento sobre componentes do suco de acerola, **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 27(1): 130-134, jan.-mar. 2007.

MATTA, V.M., MORETTI, R.H, CABRAL, L.M.C. Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice. **Journal of Food Engineering** 61, p.477-482, 2004.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. S.I.: Kluwer Academic Publishers, 1991.

PIMENTEL, M.L.; MAIA, G.A.; OLIVEIRA, G.S.F. et al. Influência do processamento sobre a vitamina C do suco da acerola (*Malpighia glabra* L.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 23, n.1, p.143-146, 2001.

ROSA, J.S., Desenvolvimento de um método rápido para análise de vitamina C por cromatografia líquida de alta eficiência utilizando coluna de troca iônica, Dissertação de mestrado, UFRRJ, 2005.

SAFRA 2008: <http://www.abanorte.com.br/noticias/noticias-principal/brasil-e-o-terceiro-maior-produtor-de-frutas-do-mundo/> acessado em 15/04/10

SILVA, A. P. V.; MAIA, G.A.; OLIVEIRA, G.S.F.; FIGUEIREDO, R.W.; BRASIL, I.M. Estabilidade do suco clarificado de cajá (*spondias lutea* L.) mediante emprego de enzimas pectinolíticas e agentes "fining". **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 33, n.11, 1998.

SOARES, E.C.; OLIVEIRA, G.S.F.; MAIA, G.A.M. et al. Desidratação da polpa de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) pelo processo "foam-mat". **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.21, n.2, p.164-170, 2001.

USHIKUBO, F.Y.; WATANABE, A.P.; VIOTTO, L.A. Microfiltration of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice, **Journal of Membrane Science** 288 p. 61-66, 2007.

VAILLANT, F.; MILLA, A.; DORNIER, M.; DECLOUX, M.; REYNES, M.; Strategy for economical optimisation of the clarification of pulpy fruit juices using crossflow microfiltration. **Journal of Food Engineering**, n.48, p.83–90, 2001

VENDRAMINI, A.L.; TRUGO, L.C. Chemical composition of acerola fruit (*Malpighia glabra* L.) at three stages of maturity. **Food Chemistry**, London, v.71, n.2, p.195-198, 2000.

VLADISAVLJEVIĆ, G.T., VUKOSAVLJEVIĆ, P., BUKVIĆ, B. Permeate flux and fouling resistance in ultrafiltration of depectinized apple juice using ceramic membranes. *Journal of Food Engineering* 60 p. 241–247, 2003.

WANG, B.J.; WEI, T.C.; YU, Z.R. Effect of operating temperature on component distribution of West Indian cherry juice in a microfiltration system, **LWT** 38 p. 683–689, 2005.

CAPÍTULO 4

CONCENTRAÇÃO DO SUCO DE ACEROLA POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

1- INTRODUÇÃO

Em busca de uma maior competitividade nos mercados interno e externo, as indústrias de processamento de sucos vêm buscando melhores alternativas para os processos de concentração que representam redução nos custos de embalagem, transporte e armazenamento.

Além disso, a menor atividade de água do suco concentrado em relação ao suco natural é uma proteção contra o crescimento de microorganismos, aumentando a vida de prateleira do produto (SAÉNZ *et al.*, 1993).

O processo de concentração também permite a compensação de alterações na qualidade, quantidade e preço dos frutos entre as colheitas (PETROTOS; LAZARIDES, 2001).

Sucos concentrados podem ser utilizados como ingredientes em diversos produtos como sorvetes, geléias e bebidas à base de frutas (LUH *et al.* 1986)

A evaporação a vácuo em múltiplos estágios, técnica tradicional utilizada pelas indústrias para a concentração de sucos, apresenta algumas desvantagens tais como o alto consumo de energia, a formação de “off-flavor”, mudança de cor e degradação de compostos termossensíveis, reduzindo o valor nutricional e sensorial dos concentrados (CASSANO *et al.* 2003). Estes efeitos são essencialmente imputáveis à transferência de calor para o suco durante a evaporação (DRIOLI; ROMANO, 2001).

Crioconcentração e processos de separação por membranas, como osmose inversa e evaporação osmótica, são técnicas alternativas à evaporação a vácuo, utilizadas para obtenção de produtos concentrados capazes de manter o máximo possível as características da fruta fresca, como cor original, aroma e valor nutritivo (CASSANO *et al.* 2003).

A crioconcentração preserva a qualidade do suco, mas a concentração alcançada (cerca de 50°Brix) é menor do que a obtida por evaporação (60-65 °Brix) e com um consumo significativo de energia. Já os processos de separação por membranas, empregados não somente na concentração, mas também na clarificação, fracionamento e esterilização de sucos de frutas, proporcionam a obtenção de produtos de melhor qualidade, com um consumo reduzido de energia, devido à possibilidade de operar em temperaturas e pressões moderadas (GALAVERNA *et al.*, 2008, JIAO; CASSANO; DRIOLI, 2004).

Os processos de separação por membrana estão presentes em vários setores produtivos. Por não envolverem mudança de fase e não necessitarem de agentes químicos, representam uma resposta tecnológica para a demanda de produtos com alta qualidade e isento de aditivos (CASSANO *et al.*, 2007). A integração ou a substituição de algumas operações tradicionais por tecnologias de separação por membranas permite a racionalização do consumo de energia direta e indireta e, ao mesmo tempo, melhora as propriedades nutricionais e sensoriais do produto final (CASSANO; JIAO; DRIOLI, 2004).

A osmose inversa é um processo de separação por membranas em que uma pressão hidráulica maior que a pressão osmótica da solução é aplicada para que a água permeie de uma solução mais concentrada para uma solução de concentração inferior. Este processo pode ser aplicado para concentrar sucos de frutas, reduzindo o dano causado pelo tratamento térmico (MULDER, 1991).

As principais vantagens da concentração por osmose inversa é a obtenção de produtos de alta qualidade, devido à operação a baixa temperatura, resultando na manutenção dos compostos termossensíveis, menor consumo de energia e o uso de equipamento compacto, de fácil operação. Por outro lado, a principal desvantagem está relacionada com o menor nível de concentração que pode ser obtido quando comparado ao que é alcançado pela evaporação térmica, uma vez que a alta pressão osmótica do suco de fruta limita a eficiência do processo (JESUS *et al.*, 2007). Devido a essa limitação, o processo de osmose inversa é usado como uma técnica de pré-concentração atingindo valores de concentração de aproximadamente 25 a 30°Brix. (CASSANO *et al.*, 2007).

Geralmente, antes do suco integral ser submetido ao processo de osmose inversa, um pré-tratamento visando o aumento da eficiência de filtração e a redução

da incrustação na membrana se faz necessário. Estes pré-tratamentos podem incluir clarificação, centrifugação ou despectinização enzimática (PAP *et al.*, 2010).

A utilização da osmose inversa na pré-concentração de sucos de fruta vem sendo estudada por muitos autores e os resultados são muito promissores. Sucos de fruta pré-concentrados de boa qualidade, apresentando um alto índice de retenção de compostos com elevada importância nutricional têm sido obtidos (GURAK *et al.*, 2010, BÁNVÖLGYI *et al.*, 2009).

Nas indústrias de suco concentrado, onde se busca obter níveis de concentração na faixa de 42 a 65°Brix, a osmose inversa pode ser utilizada como uma etapa inicial do processo de concentração, estando associada a outros processos como a evaporação osmótica, por exemplo (GIRARD; FUKUMOTO, 2000).

A evaporação osmótica (EO), um promissor processo com membrana geralmente aplicado para concentrar soluções sob condições isotérmicas (VALDÉS *et al.*, 2009), vem sendo estudada em seus aspectos teóricos e práticos desde 1986 (BÉLAFI-BAKÓ; KOROKNAI, 2006). É também conhecida como destilação osmótica, concentração osmótica por membrana, evaporação por membrana, destilação membrânica isotérmica ou extração gasosa por membrana (CASSANO; JIAO; DRIOLI, 2004).

Essa tecnologia foi desenvolvida para concentrar soluções aquosas que contenham compostos termossensíveis, tais como sucos de frutas e produtos farmacêuticos. A solução a ser concentrada é separada de um meio de extração, geralmente uma solução hipertônica (salmoura), por uma membrana microporosa hidrofóbica. A natureza hidrofóbica da membrana impede a penetração de água no estado líquido para o interior dos poros da mesma. Nesse processo, a força motriz para a transferência de massa é a diferença de pressão de vapor de água entre os dois lados da membrana. A remoção de água pode ser descrita pelo seguinte mecanismo: a sua evaporação na interface solução diluída/ membrana seguida por difusão do vapor de água através dos poros da membrana e, finalmente, a sua condensação na interface membrana/ solução concentrada (PETROTOS; LAZARIDES, 2001).

Nesse processo também se observa o fenômeno conhecido como polarização de temperatura, que implica em uma transferência de calor latente pela membrana. Esta transferência de calor latente provoca uma diminuição da temperatura na

interface da evaporação e um aumento na interface da condensação (SHAW *et al*, 2001). Este efeito térmico reduz a força motriz (diminuição do fluxo) do transporte de água (GOSTOLI, 1999).

O fluxo de água pode ser incrementado pela integração entre a evaporação osmótica e a destilação com membrana. Nesse caso, a diferença de temperatura entre as soluções também atuará como força motriz (ALVES; COELHO, 2006) e embora a solução aquosa seja levemente aquecida durante a operação, o método ainda funciona em condições brandas, já que a diferença de temperatura aplicada não ultrapassa 10-15°C (GOSTOLI, 1999).

2- MATERIAL E MÉTODOS

Os processos e análises foram realizados na planta-piloto de operações unitárias e nos laboratórios da Embrapa Agroindústria de Alimentos (CTAA).

2.1- Material

2.1.1- Matéria-prima

Foi utilizada acerola congelada adquirida de uma indústria de frutas e legumes congelados do estado de São Paulo. O suco integral de acerola foi obtido por despulpamento, em despulpadeira horizontal da marca Bonina 0,25 dF, constituída de uma peneira de 0,8 mm de diâmetro. Para padronização do teor de sólidos em suspensão, o suco integral foi centrifugado a 479,2g em uma centrífuga de cesto multiuso da marca IEC modelo K7165, tendo como meio filtrante uma tela de nylon de 150 µm.

O suco centrifugado foi microfiltrado em um sistema constituído por quatro módulos de membranas cerâmicas de α -alumina com 0,1µm de tamanho médio de poro e área de filtração equivalente a 0,02 m². Os processos foram realizados a 30°C e pressão aplicada à membrana de 2,0 bar. Durante os processos de clarificação, o permeado foi coletado continuamente e a fração retida recirculada ao tanque de alimentação.

O suco de acerola clarificado (Figura 1) foi utilizado como matéria prima do processo de pré-concentração por osmose inversa.



Figura 1 – Frações permeada e retida pela microfiltração do suco de acerola centrifugado.

2.1.2- Reagentes

Os reagentes utilizados foram de grau de pureza analítica e cromatográfica nas análises realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência.

2.2- Métodos

O diagrama apresentado na Figura 2 ilustra o processo para a obtenção do suco clarificado concentrado.

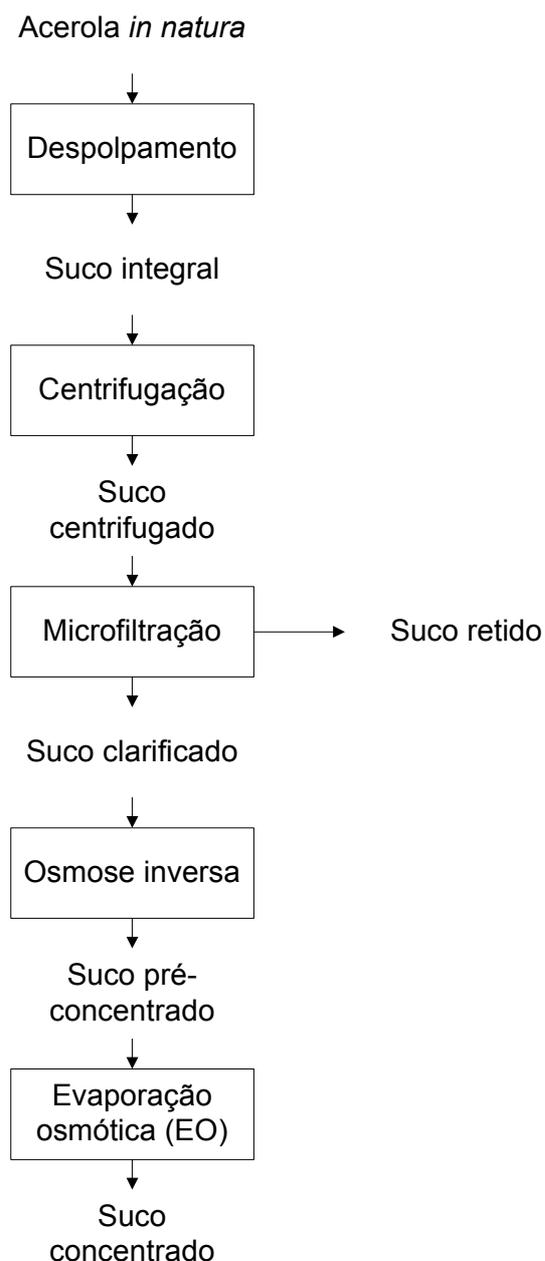


Figura 2- Diagrama do processo de obtenção do suco clarificado concentrado de acerola pelos processos de separação com membranas.

2.2.1- Pré-concentração do suco clarificado de acerola

Os processos de osmose inversa foram realizados em regime de batelada a 30°C e 60 bar, em um sistema semi-piloto (Figura 3) com membranas planas de filme composto (HR98PP - DSS/ *Danish Separation System*, Dinamarca), constituídas por uma camada seletiva de poliamida sobre um suporte de

polissulfona, apresentando 98% de rejeição nominal a uma solução de 0,25% de NaCl a 25°C e 42 bar. As membranas estavam acondicionadas em um módulo do tipo quadro e placas, constituído por 20 membranas planas com área total de permeação correspondente a 0,72m².



Figura 3 - Sistema semi-piloto de Osmose Inversa

A alimentação do sistema era mantida em um tanque de aço inoxidável encamisado para o controle da temperatura e conectado a um cilindro de nitrogênio, para evitar a oxidação do produto durante o processo.

A vazão de permeado foi medida em função do tempo de processamento a cada 10 minutos, para determinação do fluxo de permeado conforme a Equação 1, assim como o fator de concentração volumétrica (FCV), definido como a relação entre o volume de alimentação inicial e o volume da fração retida (Equação 2). O processo era finalizado quando o fluxo atingia valores mínimos.

$$J_p = V_p / t.A \text{ (L/h.m}^2\text{)}$$

Equação 1

onde,

J_p – fluxo permeado

V_p – volume de permeado recolhido no tempo t

t – tempo

A – área filtrante

$$F_c = V_a/V_r$$

Equação 2

onde,

F_c – fator de concentração

V_r – volume de retido

V_a – volume alimentação

Ao final de cada processo, o suco era armazenado a -18°C até ser utilizado na etapa seguinte.

2.2.1.1- Limpeza do sistema de osmose inversa

A limpeza do sistema de osmose inversa era realizada com água antes do início de cada processo e com água e solução de hidróxido de sódio ao final da concentração do suco. A limpeza do módulo com água consistia em colocar água filtrada em abundância no tanque de alimentação e deixá-la recircular no sistema, com o objetivo de retirar os resíduos da superfície da membrana. Na etapa seguinte, 10 L de uma solução de hidróxido de sódio a 0,5% era recirculada durante 30 minutos. Após esse procedimento, novamente circulava-se água em abundância até que a solução de hidróxido de sódio fosse removida, o que era confirmado pela medida do pH do permeado.

Antes de cada ensaio de concentração eram realizados testes de permeabilidade hidráulica, em diferentes condições de temperatura e pressão a fim de assegurar a limpeza e integridade das membranas.

2.2.2- Concentração do suco pré-concentrado de acerola

Os testes de concentração por evaporação osmótica foram conduzidos por 30 horas em regime contínuo (sem interrupção) e em regime intermitente (5 etapas de 6 horas cada), em um sistema laboratorial (Figura 4) constituído por dois circuitos independentes, ligados por uma membrana hidrofóbica de politetrafluoretileno - PTFE.



Figura 4 - Sistema laboratorial de evaporação osmótica

Cloreto de cálcio dihidratado foi escolhido como soluto na solução de extração, por ser atóxico, estar disponível a baixo custo (CASSANO; JIAO; DRIOLI, 2004) e por produzir uma diminuição da atividade de água maior do que outros sais, o que permite um incremento da força motriz para a transferência de massa (VALDÉS *et al.*, 2009).

As temperaturas da salmoura, uma solução de cloreto de cálcio com concentração de 6,5 mol/L, e do suco de acerola pré-concentrado foram mantidas a 15°C e 35°C, respectivamente, com o auxílio de banhos termostáticos, mostrados na representação esquemática da unidade de evaporação osmótica (Figura 5).

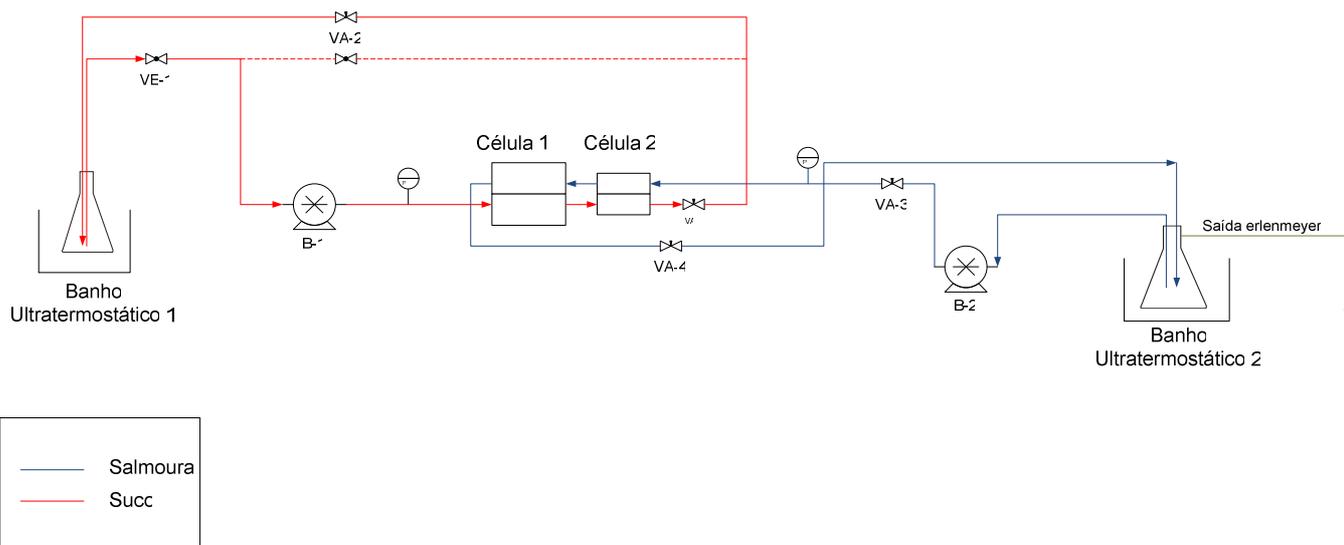


Figura 5 – Representação esquemática da unidade de evaporação osmótica

Nos dois circuitos, suco de acerola e salmoura, a pressão foi mantida em 0,2 bar, ou seja, a pressão aplicada à membrana foi igual a zero, evitando transferência de massa por convecção.

A eficiência de cada processo foi avaliada pelo comportamento do fluxo permeado ao longo do tempo de processamento e pelo fator de concentração (FC) de cada um dos parâmetros de controle selecionados.

2.3- Metodologias analíticas utilizadas

No início e ao final de cada processo, amostras foram retiradas e submetidas à avaliação físico-química e como parâmetros de controle foram verificados os teores de vitamina C, antocianinas totais, sólidos solúveis e a atividade antioxidante.

2.3.1- Análises físicas, químicas e físico-químicas:

- pH: leitura direta a 25°C em Potenciômetro Metronal E-120, utilizando soluções tampão de referência Merck, pH 4,0 e pH 7,0 (A.O.A.C., 1984 – 13.010);

- Acidez titulável total: método potenciométrico em titulador automático Metrohm modelo 785 DMP Titrimo, utilizando solução de hidróxido de sódio 0,1M (A.O.A.C., 1997);
- Teor de sólidos solúveis: leitura direta em refratômetro de Bellingham + Stanley Limited, com escala em graus Brix (A.O.A.C., 1997 – 932,12);
- Teor de sólidos totais: determinação do peso seco em estufa a vácuo a 60 °C até obtenção de peso constante (Instituto Adolfo Lutz, 1985);
- Vitamina C: a quantificação foi determinada pelo método titulométrico utilizando 2,6 diclorofenol-indofenol, como descrito no Método Oficial de Análise (AOAC, 1984), modificado por Benassi; Antunes (1998) que utilizaram ácido oxálico como solvente em substituição ao ácido metafosfórico;
- Antocianinas Totais: as antocianinas foram extraídas por 12 horas a 4°C através de uma solução ácida etanólica cujo valor de pH era aproximadamente igual a 1,0 (etanol 95%: HCl 1,5N na proporção de 85:15 v/v). Decorrido esse tempo, o material foi filtrado com auxílio de papel de filtro qualitativo, mantido sob repouso na ausência de luz durante duas horas a temperatura ambiente para em seguida ser realizada a quantificação por espectrofotometria a 535 nm, segundo o método Lees; Francis (1971). A Equação 3 representa o cálculo que foi realizado na quantificação das antocianinas totais.

$$AT = [(Abs_{535} \times fd) / \epsilon] \times 100$$

Equação 3

onde;

AT - antocianinas totais (mg de antocianinas /100g de amostra);

Abs₅₃₅ - absorvância do extrato filtrado a 535nm;

fd - fator de diluição dado pela razão volume:massa, sendo utilizados os valores em litros e gramas;

ϵ - coeficiente de extinção molar da cianidina, cujo valor é de 98,2.

- Atividade Antioxidante: essa determinação foi realizada pelo método espectrofotométrico descrito por Rufino *et al.*(2007) e a quantificação de acordo com Re *et al* (1999), baseado na descoloração do radical livre ABTS^{•+} (ácido 2,2'-azino-bis-3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico sal diamônio 98% pureza).

O radical ABTS foi gerado através da reação de 5 mL de solução aquosa de ABTS 7mM e 88 μ L de solução de persulfato de potássio a 140 mM. A mistura permaneceu no escuro por 14h e somente após esse tempo foi diluída com etanol 95% para obter absorvância de $0,7 \pm 0,02$ a 734 nm.

Uma alíquota de 30 μ L da amostra reagiu com 3 mL da solução etanólica de ABTS na ausência da luz. O decréscimo da absorvância a 734 nm foi medido após 6, 10, 20 e 30 min da reação. Para cada experimento, um branco foi executado, onde a amostra foi substituída por etanol 95%.

Os resultados foram expressos em μ mol de Trolox (6-hidroxi – 2,5,7,8 – tetrametilcromo – 2 – ácido carboxílico 97% de pureza), utilizando uma curva de calibração deste antioxidante hidrossolúvel, análogo da vitamina E. As concentrações variaram entre 500 e 2000 μ M em etanol 95%. A reação entre o antioxidante e o ABTS, foi realizada na proporção de 1:10, nas mesmas condições utilizadas para as amostras.

O decréscimo da absorvância a 734 nm foi medido depois de 6 min. A curva padrão foi linear na faixa de concentração utilizada. Os resultados foram expressos como TEAC (Capacidade Antioxidante Equivalente ao Trolox) em μ mol/g de amostra.

2.4- Análise estatística dos dados

- ✓ Os resultados das análises realizadas foram avaliados pela análise de variância (ANOVA), teste de *Tukey* com significância de 0,05, através do software STATISTICA 7.0.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- Pré-concentração do suco clarificado de acerola

No processo de osmose inversa do suco clarificado de acerola, cujo teor de sólido solúveis (TSS) inicial era de 8,2ºBrix, um fator de concentração volumétrica (FCV) de 3,6 e TSS de 24,9ºBrix foram alcançados, respectivamente.



Figura 6 - Suco de acerola clarificado por MF e pré-concentrado por OI

O suco de acerola pré-concentrado por osmose inversa apresentou um aumento na concentração de quase todos os componentes.

Após o processo, o teor de antocianinas totais aumentou de 15,80 mg/ 100g no suco clarificado para 50,51 mg/ 100g no suco concentrado (3,2 vezes). Assim, verifica-se que esses pigmentos foram mantidos durante a pré-concentração.

Bánvölgyi *et al.* (2009), ao concentrar suco de groselha clarificado por osmose inversa em um sistema laboratorial composto por membranas planas, utilizando pressões transmembranas na faixa entre 30-50 bar, a 30°C de temperatura, encontraram resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho, desde o aumento no teor de solúveis, que passou de 8 para 25ºBrix, como também na retenção de antocianinas no suco pré-concentrado, que foi elevada.

No entanto, a vitamina C do suco de acerola pré-concentrado não apresentou esse comportamento. O suco clarificado que antes do processo apresentava 600,45

mg de ac. ascórbico /100g, após a pré-concentração passou a apresentar 1000,45 mg de ac. ascórbico/100g, o que significa uma concentração de apenas 1,7 vezes.

Essa perda significativa de vitamina C, nas condições do processo, pode ser explicada pela grande instabilidade deste composto, que pode ser degradado em condições aeróbias e anaeróbias. Esta vitamina também é rapidamente degradada pela ação da luz e aumenta a sua instabilidade com o aumento da temperatura (MAIA *et al.*, 2007). Os resultados da concentração de sólidos solúveis, vitamina C e antocianinas totais são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Grau de concentração (GC) dos sólidos solúveis, vitamina C e antocianinas totais

	Sólidos Solúveis (°Brix)	Vitamina C (mg/100g)	Antocianinas Totais (mg/100g)
Suco Clarificado	8,2	600,5	15,8
Suco Pré-concentrado	24,9	1000,5	50,5
GC	3,0	1,7	3,2

Durante o processo de pré-concentração, houve, conforme esperado, uma diminuição do fluxo permeado ao longo do tempo (Figura 7). Como o processo foi conduzido em regime de batelada, enquanto o volume de alimentação era reduzido, a pressão osmótica do suco aumentava, provocando uma queda no fluxo permeado, cujo valor médio foi de 20,23 L/hm².

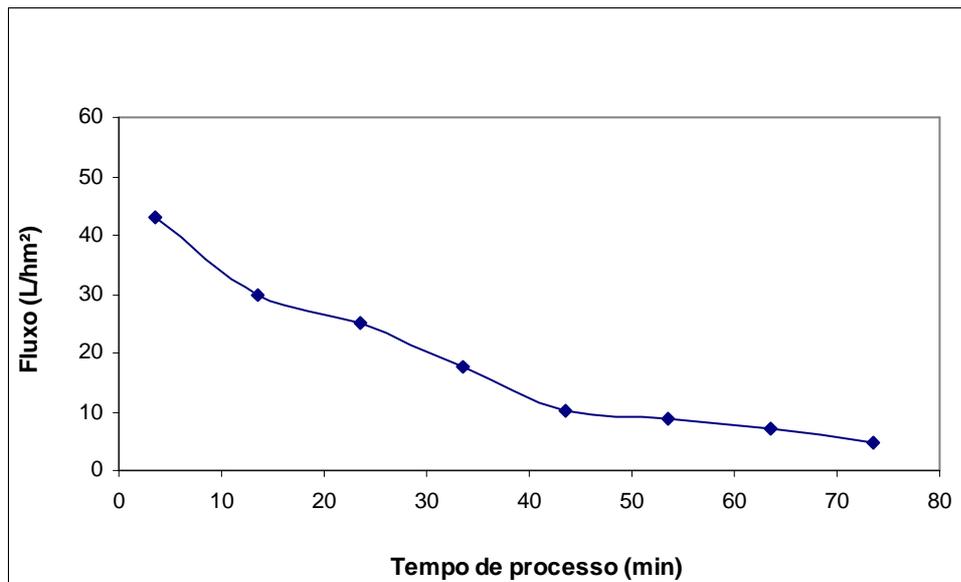


Figura 7 – Comportamento do fluxo permeado durante o processo de osmose inversa do suco de acerola clarificado

Matta, Moretti; Cabral (2004), estudando a pré-concentração de suco de acerola por osmose inversa a 25°C e 6MPa, utilizando como pré-tratamento a microfiltração associada à hidrólise enzimática, obtiveram um fluxo permeado médio de 22,6 L/hm².

Os valores de fluxo permeado obtidos no presente estudo estão dentro da faixa considerada economicamente viável para concentração de sucos por osmose inversa, que deve ser no mínimo igual a 15L/hm², segundo Sheu; Wiley (1983), que avaliaram a aplicação da osmose inversa na concentração de suco de maçã.

A queda no fluxo permeado também foi verificada por Gurak *et al.* (2010), que concentraram suco de uva a 60 bar e 50°C. Segundo Habert; Borges; Nobrega (2006), esse comportamento clássico pode ser atribuído à polarização de concentração na superfície da membrana nos primeiros instantes do processo, bem como aos fenômenos incrustantes e ao aumento da pressão osmótica e da viscosidade do suco devido ao aumento do teor de sólidos solúveis.

3.2- Concentração do suco pré-concentrado de acerola

Pelo acoplamento dos processos de osmose inversa e evaporação osmótica foi possível alcançar valores de concentração para o suco de acerola variando de 58 a 61°Brix, semelhantes aos valores obtidos por processos térmicos convencionais, obtendo um produto com qualidade nutricional similar ao do suco original. A Figura 8 mostra os produtos obtidos durante cada etapa do processo de concentração.



Figura 8 - Suco de acerola clarificado por MF, pré-concentrado por OI e concentrado por EO

Esse nível de concentração também foi obtido por Galaverna *et al.* (2008), que estudaram os efeitos na atividade antioxidante e nos compostos bioativos do suco de laranja *blood* após a concentração realizada pela integração de três diferentes processos de separação com membranas. Neste estudo, ao final do processo, os autores verificaram uma pequena degradação no teor de vitamina C (15%) e de antocianinas (20%) no suco concentrado.

Analisando a Figura 9, é possível verificar que durante os processos de evaporação osmótica ocorreu uma diminuição no fluxo de permeado que apresentava inicialmente valores acima de 2,4 L/hm². Segundo Cassano *et al.* (2007), essa queda inicial é devida provavelmente a uma diluição da salmoura e, conseqüentemente, redução da força motriz do processo.

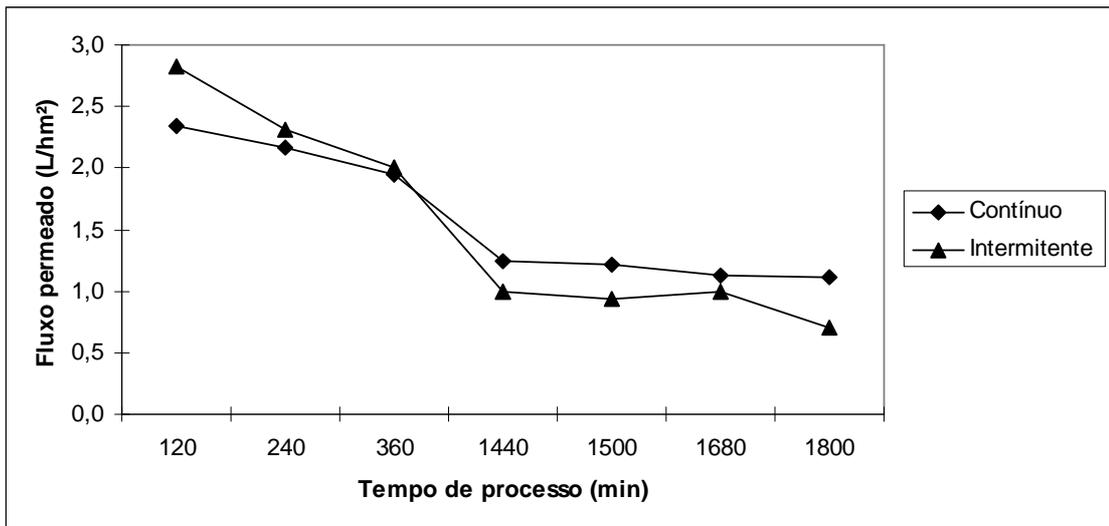


Figura 9 – Fluxo permeado ao longo do tempo durante os processos contínuo e intermitente de evaporação osmótica do suco de acerola pré-concentrado.

Para minimizar esse efeito sobre o fluxo, a atividade de água (A_w) da salmoura era corrigida por meio da adição de sal ao tanque da salmoura, ao longo da concentração.

No entanto, mesmo fazendo essa correção, o fluxo continua apresentando um declínio. A partir de um determinado teor de sólidos solúveis (acima de 33° Brix), a principal causa da queda do fluxo permeado durante a evaporação osmótica é atribuída ao aumento do teor de sólidos solúveis (TSS) e, conseqüentemente, da viscosidade do suco (CASSANO et al., 2007). Este comportamento pode ser verificado na Figura 10.

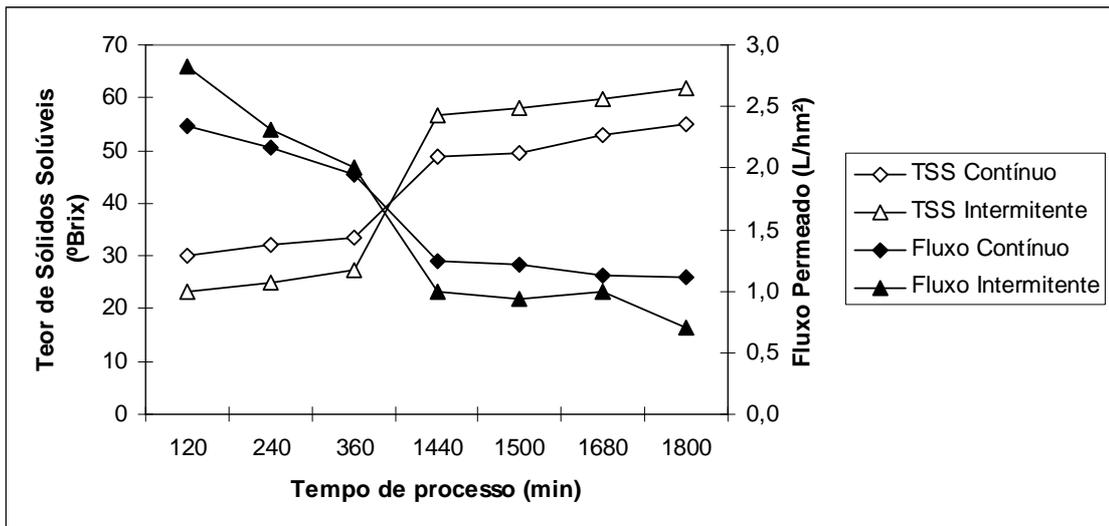


Figura 10 – Fluxo permeado em função do teor de sólidos solúveis ao longo do tempo durante os processos contínuo e intermitente de evaporação osmótica do suco de acerola pré-concentrado.

Os resultados das análises realizadas antes e após a concentração por evaporação osmótica do suco pré-concentrado por osmose inversa encontram-se na Tabela 2.

Nos processos realizados em regime intermitente, foram observados maiores fatores de concentração para o teor de sólidos solúveis (FC = 3,22), atividade antioxidante (FC = 3,11) e antocianinas totais (FC = 2,62), porém um menor FC para vitamina C (FC = 2,43), provavelmente por se tratar de um forte antioxidante que para conservar os demais compostos bioativos, se oxida preferencialmente.

O inverso foi observado nos processos contínuos, menor FC para TSS (FC = 1,93), e conseqüentemente para atividade antioxidante (FC = 2,28) e antocianinas totais (FC = 1,41). Apesar de apresentar um FC menor que o do processo intermitente, foi alcançado o nível de concentração desejado com uma preservação total da vitamina C (FC = 2,21).

Tabela 2 - Grau de concentração (GC) dos sólidos solúveis, vitamina C e antocianinas totais

	Sólidos Solúveis (°Brix)	Vitamina C (mg/100g)	Antocianinas Totais (mg/100g)	Atividade Antioxidante (µmol/kg)
Suco Pré-concentrado Contínuo	28,50	2147,53	29,60	166,03
Suco Concentrado Contínuo	54,93	4742,49	41,59	379,29
GC	1,93	2,21	1,41	2,28
Suco Pré-concentrado Intermitente	19,20	1604,68	24,69	94,27
Suco Concentrado Intermitente	61,80	3892,28	64,66	292,80
GC	3,22	2,43	2,62	3,11

4- CONCLUSÕES

O suco de acerola foi microfiltrado em membranas cerâmicas e pré-concentrado pelo processo de osmose inversa, e os resultados obtidos indicaram que não houve alteração no conteúdo de antocianinas totais durante a pré-concentração. No entanto, foi verificada uma perda significativa na concentração de vitamina C, provavelmente devido à grande instabilidade deste último componente.

Pode-se concluir que o suco de acerola concentrado por EO manteve sua qualidade nutricional, uma vez que os fatores de concentração se mantiveram na mesma faixa, principalmente quando o processo foi realizado em regime contínuo.

5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES,V.D., COELHO, I.M. Orange juice concentration by osmotic evaporation and membrane distillation: A comparative study, **Journal of Food Engineering** 74 p. 125–133, 2006

AOAC. (Association of Official Analytical Chemists). Official methods of analysis; edited by Sidney Williams. 14^oed. Arlington, 1984.

AOAC. American Official of Analytical Chemists. Official methods of analysis of AOAC International. 17^o ed. Washington, 1997.

AOAC. (Association of Official Analytical Chemists). Official methods of analysis; edited by Patricia Cunniff. 16^oed. Gaithersburg, Maryland, 1997.

BÁNVÖLGYI, S., HORVÁTH, S., STEFANOVITS-BÁNYAI, E., BÉKÁSSY-MOLNÁR, E., VATAI, G. Integrated membrane process for blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) juice concentration, **Desalination** 241 p. 281-287, 2009.

BÉLAFI-BAKÓ, K.; KOROKNAI, B. Enhanced water flux in fruit juice concentration: Coupled operation of osmotic evaporation and membrane distillation, *Journal of Membrane Science* 269, p. 187–193, 2006.

BENASSI, M.T.; ANTUNES, A.J. Comparison of metaphosphoric and oxalic acids as extractant solutions for the determination of vitamin C in selected vegetables. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 31, p. 507-513, 1988.

CASSANO, A., DRIOLI, E., GALAVERNA, G., MARCHELLI, R., DI SILVESTRO, G., CAGNASSO, P. Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes **Journal of Food Engineering** 57 p. 153–163, 2003

CASSANO, A., JIAO, B., DRIOLI, E. Production of concentrated kiwifruit juice by integrated membrane process, **Food Research International** 37 p. 139–148, 2004

CASSANO, A., CONIDI, C., TIMPONE, R., D'AVELLA, M., DRIOLI, E. A membrane-based process for the clarification and the concentration of the cactus pear juice, **Journal of Food Engineering** 80 p. 914–921, 2007

DRIOLI, E.; ROMANO, M. Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable growth. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 40, 1277–1300, 2001

GALAVERNA, G., DI SILVESTRO, G., CASSANO, A., SFORZA, S., DOSSENA, A., DRIOLI, E., MARCHELLI, R. A new integrated membrane process for the production of concentrated blood orange juice: Effect on bioactive compounds and antioxidant activity, **Food Chemistry** 106 p. 1021–1030, 2008.

GIRARD, B., FUKUMOTO, L.R. Membrane processing of fruit juices and beverages: a review, **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.** 40 p. 91–157, 2000.

GOSTOLI, C. Thermal effects in osmotic distillation, **Journal of Membrane Science** 163 p. 75–91, 1999

GURAK, P.D., CABRAL, L.M.C., ROCHA-LEÃO, M.H.M., MATTA, V.M., FREITAS, S.P. Quality evaluation of grape juice concentrated by reverse osmosis, **Journal of Food Engineering** 96 p. 421–426, 2010

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação com Membranas**, Ed. E-papers, Rio de Janeiro, RJ, (2006) 180p.

HONGVALEERAT, C., CABRAL, L.M.C., DORNIER, M., REYNES, M., NINGSANOND, S. Concentration of pineapple juice by osmotic evaporation, **Journal of Food Engineering** 88 p. 548–552, 2008.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**. São Paulo, 1985.

JESUS, D.F., LEITE, M.F., SILVA, L.F.M., MODESTA, R.D., MATTA, V.M., CABRAL, L.M.C. Orange (*Citrus sinensis*) juice concentration by reverse osmosis, **Journal of Food Engineering** 81 p. 287–291, 2007.

JIAO, B.; CASSANO, A.; DRIOLI, E. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 303-324, 2004.

LEES, D.H., FRANCIS, F.J. Quantitative methods for anthocyanins. **Journal of Food Science**, 36, 1971.

LUH, B. S., FEINBERG, B., CHUNG, J. I.; WOODROOF, J. G. Freezing fruits. In J. G. Woodroof & B. S. Luh (Eds.), *Commercial Fruit Processing* (pp. 263–351). Westport, CT: AVI Publishing Co, 1986.

MAIA, G.A., SOUSA, P.H.M., SANTOS, G.M.S., SILVA, D.S., Aline Gurgel FERNANDES, A.G., PRADO, G.M. Efeito do processamento sobre componentes do suco de acerola, **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 27(1): 130-134, jan.-mar. 2007.

MATTA, V.M., MORETTI, R.H.; CABRAL, L.M.C. Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice. **Journal of Food Engineering** 61, p.477-482, 2004.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. S.l.: Kluwer Academic Publishers, 1991.

PAP N., PONGRÁCZ, E., JAAKKOLA, M., TOLONEN, T., VIRTANEN, V., TURKKI, A., HORVÁTH-HOVORKA, Z., VATAI, G., KEISKI, R.L. The effect of pre-treatment on the anthocyanin and flavonol content of black currant juice (*Ribes nigrum* L.) in concentration by reverse osmosis. **Journal of Food Engineering** (2010), doi:10.1016/j.jfoodeng.2010.01.024

PETROTOS, K.B.; LAZARIDES, N.H. Osmotic concentration of liquid foods. *Journal of Membrane Science*, 49, 201–206, 2001.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M. and RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved abts radical cation decolorization assay **Free Radical Biology & Medicine**, Vol. 26, n^{os} 9/10, p. 1231–1237, 1999.

RUFINO, M. S.M *et al.* Metodologia Científica: Determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical ABTS⁺. **Comunicado Técnico (Embrapa Agroindústria Tropical)**, 2007.

SAÉNZ, C., SEPÚLVEDA, E., ARAYA, E., CALVO, C. Colour changes in concentrated juices of prickly pear *Opuntia ficus indica* during storage at different temperatures. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 26, 417–421, 1993.

SHAW, P.E.; LEBRUN, M.; DORNIER, M.; DUCAMP, M.N.; COUREL, M.; REYNES, M. Evaluation of concentrated orange and passionfruit juices prepared by osmotic evaporation, **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie** 34 60–65, 2001.

SHEU, M. J.; WILEY, R. C. Preconcentration of apple juice by reverse osmosis. **Journal of Food Science**, 48, 422–429, 1983.

VALDÉS, H., ROMERO, J., SAAVEDRA, A., PLAZA, A., BUBNOVICH, V., Concentration of noni juice by means of osmotic distillation, **Journal of Membrane Science** 330 p. 205–213, 2009

CAPÍTULO 5

MICROENCAPSULAÇÃO DA FRAÇÃO RETIDA PELA MICROFILTRAÇÃO DO SUCO DE ACEROLA

1- INTRODUÇÃO:

A cultura da acerola vem se constituindo numa boa perspectiva para a fruticultura do Brasil, a ponto de torná-lo o maior produtor, consumidor e exportador mundial desta fruta (CARVALHO, 2000). Como se trata de uma fruta de alta perecibilidade pós-colheita, torna-se necessário o desenvolvimento de técnicas que permitam uma conservação aceitável para colocação do produto no mercado (TAVARES *et al.*, 1998).

Entre as tecnologias em ascensão destaca-se a de microencapsulação que consegue manter as características originais do produto por um tempo mais prolongado, necessário às etapas de armazenamento, transporte, comercialização e consumo.

A microencapsulação é uma técnica utilizada para proteger um material das condições adversas do meio, tais como luz, umidade, oxigênio e interações com outros compostos, estabilizando o produto, aumentando a vida útil e promovendo a liberação controlada do encapsulado em condições pré - estabelecidas (SHAHIDI; HAN, 1993).

Atualmente, várias técnicas de microencapsulação tais como dispersão de solvente/ evaporação, separação de fases (coacervação), co-cristalização, polimerização interfacial, atomização e liofilização têm sido avaliadas, entre as quais, a secagem por atomização (*spray drying*) é a mais usada na fabricação de gêneros alimentícios devido à sua produção contínua, facilidade de industrialização e disponibilidade de equipamentos (SHU *et al.*, 2006).

Na indústria alimentícia, a secagem por atomização começou a ser utilizada em 1930, quando foi produzido o primeiro pó de *flavor* (aroma) encapsulado utilizando goma arábica como material de parede (SHAHIDI; HAN, 1993).

Esta tecnologia é amplamente usada para a produção de café solúvel e leite em pó, resultando em um pó de boa qualidade, baixa atividade de água e de fácil transporte e armazenamento. As propriedades físicas do produto obtido vão depender de algumas variáveis do processo, tais como as características do alimento líquido (viscosidade, tamanho das partículas, vazão) e do ar de secagem (temperatura, pressão), bem como do tipo de atomizador. Sucos de frutas em pó produzidos por atomização podem ter alguns problemas em suas propriedades, tais como a higroscopicidade e solubilidade, devido à presença de açúcares e ácidos de baixa massa molar, que têm baixa temperatura de transição vítrea. Assim, eles podem aderir à parede do secador durante o processo, levando a um baixo rendimento e problemas operacionais (GOULA; ADAMOPOULOS, 2005; WANG; LANGRISH, 2009). Parte desses problemas pode ser resolvida por meio da adição ao produto de alguns agentes microencapsulantes, como polímeros e gomas antes deste ser atomizado. Além de reduzir a higroscopicidade do pó, esses agentes, normalmente utilizados na microencapsulação, podem proteger componentes termosensíveis contra condições ambientais desfavoráveis, mascarar ou preservar sabores e aromas e reduzir a volatilidade e a reatividade (TONON; BRABET; HUBINGER, 2008).

Tradicionalmente, a goma arábica tem sido utilizada em microencapsulação porque apresenta baixa viscosidade em solução aquosa, favorece a estabilidade das emulsões, tem boa retenção de compostos voláteis (acima de 85%) e confere proteção efetiva contra a oxidação (REINECCIUS, 1989). Porém, apesar de ser considerada um material encapsulante por excelência, seu elevado custo e os problemas de disponibilidade têm motivado a procura de substitutos totais ou parciais deste material de parede (McNAMEE *et al.*, 1998). A maltodextrina aparece como uma boa alternativa, pois além do baixo custo, apresenta baixa higroscopicidade, evitando a aglomeração de partículas; tem efeito antioxidante e mostra retenção de voláteis na faixa de 65 a 80% (SHAHIDI; HAN, 1993).

A microencapsulação também pode ser utilizada para agregar valor aos produtos agrícolas ou até mesmo aos seus subprodutos

O subproduto do processo de clarificação de suco de frutas por microfiltração, mais conhecido como fração retida, dependendo do valor nutricional da matéria-prima, pode se tornar um material encapsulado de alto valor comercial.

Existe um potencial muito grande com relação à utilização no processo de microencapsulação da fração retida na microfiltração do suco de acerola. Uma vez que as microcápsulas obtidas apresentam elevado teor de vitamina C, podem ser utilizadas como suco desidratado ou como componente de formulações para o desenvolvimento de outros produtos na área alimentícia.

Neste contexto, este trabalho teve por objetivo verificar a estabilidade da vitamina C, das antocianinas e da atividade antioxidante das microcápsulas formadas pela fração retida da microfiltração do suco de acerola e de diferentes proporções de goma arábica e maltodextrina, utilizadas como agentes encapsulantes.

2- MATERIAL E MÉTODOS

A microencapsulação e as análises de estabilidade foram realizadas na planta-piloto de operações unitárias e nos laboratórios da Embrapa Agroindústria de Alimentos (CTAA).

A caracterização morfológica das microcápsulas foi realizada nos laboratórios de Biomateriais no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e de Microscopia Eletrônica de Varredura no Instituto Militar de Engenharia (IME).

Todos os testes e análises foram realizados em triplicata e os resultados expressos pela média entre eles.

2.1- Material

2.1.1- Matéria-prima

Foi utilizada acerola congelada adquirida de uma indústria de frutas e legumes congelados do estado de São Paulo. O suco integral de acerola foi obtido por despulpamento, em despulpadeira horizontal da marca Bonina 0,25 dF, constituída de uma peneira de 0,8 mm de diâmetro. Para padronização do teor de sólidos em suspensão, o suco integral foi centrifugado a 479,2g em uma centrífuga de cesto multiuso da marca IEC modelo K7165, tendo como meio filtrante uma tela de nylon de 150 µm.

O suco centrifugado foi microfiltrado em um sistema constituído por quatro módulos de membranas cerâmicas de α -alumina com $0,1\mu\text{m}$ de tamanho médio de poro e área de filtração equivalente a $0,02\text{ m}^2$. Os processos foram realizados a 30°C e pressão aplicada à membrana de $2,0\text{ bar}$. Durante os processos de clarificação, o permeado foi coletado continuamente e a fração retida recirculada ao tanque de alimentação.

A fração retida do processo de microfiltração de suco de acerola centrifugado (Figura 1) foi utilizada como matéria-prima na microencapsulação.



Figura 1 – Frações permeada e retida pela microfiltração do suco de acerola centrifugado.

2.1.2- Agentes encapsulantes

Os agentes encapsulantes usados foram maltodextrina (M) DE =19-22 (Mor-Rex 1920, Corn products Brasil) e a goma arábica (G) P.A (Vetec), nas proporções apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição das diferentes formulações das microcápsulas obtidas.

Formulações	Concentração (% p/p)		
	Suco de acerola	Goma arábica (G)	Maltodextrina (M) (DE = 19-22)
A1	80	0	20
A2	80	20	0
A3	80	10	10
A4	80	15	5
A5	80	5	15

2.1.3- Reagentes

Os reagentes utilizados apresentaram grau de pureza analítica.

2.2- Métodos

2.2.1- Secagem por atomização

As formulações foram homogeneizadas com o auxílio de um processador doméstico até a completa dissolução dos polissacarídeos. Em seguida foram submetidas à microencapsulação em um mini *spray dryer* Buchi Modelo B-190 (Figura 2), operando nas seguintes condições:

- pressão de atomização: 7 bar;
- vazão média de ar de secagem: 700 L/h;
- vazão média de alimentação: 34 mL/min;
- temperatura do ar de entrada: 180°C
- temperatura do ar de saída: 90°C



Figura 2 - Mini *spray dryer* Buchi Modelo B-190

O rendimento (R) do processo de microencapsulação foi calculado pela Equação 1, sendo os resultados expressos em porcentagem.

$$R = \frac{M}{ST} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

onde,

M - massa de pó seco (M);

ST - quantidade de sólidos totais da solução alimentadora.

As microcápsulas foram acondicionadas em embalagens laminadas e em embalagens plásticas transparentes (Figura 3), armazenadas em dessecadores à temperatura de 30°C. A atividade antioxidante, o teor de vitamina C e de antocianinas totais foram avaliados por um período de 90 dias.



Figura 3 – Microcápsulas acondicionadas em embalagem plástica transparente e embalagem laminada.

2.2.2 – Métodos analíticos

Imediatamente após a microencapsulação (tempo zero) e em intervalos de 15, 30, 60 e 90 dias, amostras das microcápsulas de cada formulação foram submetidas à avaliação química e, como parâmetros de controle foram verificados os teores de vitamina C, antocianinas totais e atividade antioxidante.

- **Vitamina C:** a quantificação de vitamina C foi realizada por método titulométrico utilizando 2,6 diclorofenol-indofenol, como descrito no método oficial de análise AOAC, 1984 (20), modificado por Benassi; Antunes (1998) que utilizaram ácido oxálico como solvente em substituição ao ácido metafosfórico.

- **Antocianinas Totais:** as antocianinas foram extraídas por 12 horas a 4°C através de uma solução ácida etanólica cujo valor de pH era aproximadamente igual a 1,0 (etanol 95%: HCl 1,5N na proporção de 85:15 v/v). Decorrido esse tempo, o material foi filtrado com auxílio de papel de filtro qualitativo, mantido sob repouso na ausência de luz durante duas horas a temperatura ambiente para em seguida ser realizada a quantificação por espectrofotometria a 535 nm, segundo o método Lees;

Francis (1971). A Equação 2 representa o cálculo que foi realizado na quantificação das antocianinas totais.

$$AT = [(Abs_{535} \times fd) / \epsilon] \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

onde;

AT - antocianinas totais (mg de antocianinas /100g de amostra);

Abs₅₃₅ - absorvância do extrato filtrado a 535nm;

fd - fator de diluição dado pela razão volume:massa, sendo utilizados os valores em litros e gramas;

ϵ - coeficiente de extinção molar da cianidina, cujo valor é de 98,2.

- **Atividade Antioxidante:** essa determinação foi realizada pelo método espectrofotométrico descrito por Rufino *et al.* (2007) e a quantificação de acordo com Re *et al* (1999), baseado na descoloração do radical livre ABTS^{•+} (ácido 2,2'-azino-bis-3-etilbenzotiazolína-6-sulfônico sal diamônio 98% pureza).

O radical ABTS foi gerado através da reação de 5 mL de solução aquosa de ABTS 7mM e 88 μ L de solução de persulfato de potássio a 140 mM. A mistura permaneceu no escuro por 14h e somente após esse tempo foi diluída com etanol 95% para obter absorvância de $0,7 \pm 0,02$ a 734 nm.

Uma alíquota de 30 μ L da amostra reagiu com 3 mL da solução etanólica de ABTS na ausência da luz. O decréscimo da absorvância a 734 nm foi medido após 6, 10, 20 e 30 min da reação. Para cada experimento, um branco foi executado, onde a amostra foi substituída por etanol 95%.

Os resultados foram expressos em μ mol de Trolox (6-hidroxi – 2,5,7,8 – tetrametilcromo – 2 – ácido carboxílico 97% de pureza), utilizando uma curva de calibração deste antioxidante hidrossolúvel, análogo da vitamina E. As concentrações variaram entre 500 e 2000 μ M em etanol 95%. A reação entre o antioxidante e o ABTS, foi realizada na proporção de 1:10, nas mesmas condições utilizadas para as amostras.

O decréscimo da absorvância a 734 nm foi medido depois de 6 min. A curva padrão foi linear na faixa de concentração utilizada. Os resultados foram expressos como TEAC (Capacidade Antioxidante Equivalente ao Trolox) em $\mu\text{mol/g}$ de amostra.

2.2.3 – Caracterização das microcápsulas

➤ **Difratometria de raios X:**

As microcápsulas foram submetidas à difratometria de raios X para caracterização da amorficidade de cada produto obtido.

A análise foi realizada de acordo com a metodologia proposta pelo fabricante do difratômetro HCZ-4 de alta resolução, com gerador Seifert ID3000.

➤ **Microscopia eletrônica de varredura:**

A amostra foi colocada diretamente em fita metálica adesiva de dupla face em um cilindro metálico de 10,0 mm de diâmetro e 1,0 cm de altura. Em seguida, foram revestidas com ouro sob alto vácuo em um aparelho de pulverização da marca BALZERS por 75 segundos (Figura 4).



Figura 4 – Aparelho de pulverização

A morfologia das microcápsulas foi observada em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo 5800 LV (Figura 5), e fotografadas com aceleração de voltagem de 20 kV.



Figura 5 – Microscópio eletrônico de varredura

➤ **Distribuição do tamanho de partículas:**

A distribuição do tamanho das microcápsulas foi determinada através de um equipamento analisador de tamanho de partículas a laser, da marca SHIMADZU (Figura 6). As amostras foram sonicadas em isopropanol. A intensidade de espalhamento de luz foi medida e os dados de distribuição em volumes cumulativos de 25%, 50% e 75% foram fornecidos pelo software do equipamento.



Figura 6 - Analisador de tamanho de partícula

2.4 – Análise estatística

Os dados obtidos pelos ensaios foram analisados pela análise de variância (ANOVA) seguida pelo teste de Tukey, utilizando o software Statistica 7.0. Os valores de $p < 0,05$ foram considerados significativos.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O rendimento da microencapsulação das diferentes formulações em relação ao teor inicial de sólidos é apresentado na Tabela 2. Verifica-se que o rendimento variou entre 24 e 34%, e que este foi superior nas formulações com as maiores concentrações de maltodextrina. Após a secagem por atomização, observou-se que uma quantidade significativa de pó ficou aderida às paredes da câmara do atomizador, contribuindo para a diminuição do rendimento do processo. Finotelli (2002) obteve um rendimento de 36%, microencapsulando solução de ácido ascórbico com maltodextrina como agente encapsulante.

Tabela 2: Rendimento obtido na microencapsulação das diferentes formulações de suco de acerola, maltodextrina e goma arábica em diferentes proporções.

Formulações	Concentração (% p/p)			Rendimento (%)
	Suco de acerola	Goma arábica	Maltodextrina	
A1	80	0	20	31,25
A2	80	20	0	24,51
A3	80	10	10	32,37
A4	80	15	5	25,20
A5	80	5	15	34,43

3.1- Estabilidade à luz

A estabilidade das cinco formulações de microcápsulas em relação ao efeito da luz foi avaliada ao longo dos 90 dias de armazenamento.

Os resultados da quantificação dos compostos de interesse das diferentes formulações das microcápsulas, armazenadas na presença e na ausência de luz, ao final do período estudado, encontram-se nas Tabelas 3 a 7.

Tabela 3: Valores médios obtidos dos parâmetros de controle ao final de 90 dias de armazenamento da formulação A1 (20% M).

	Antocianinas Totais (mg/100g)	Vitamina C (mg/100g)	Ativ. antioxidante (μmol TEAC/g)
Concentração inicial (T0)	31,3 ^a	4268,2 ^a	199,3 ^a
A1* exposta a luz	26,5 ^b	2797,0 ^b	142,8 ^b
A1* protegida da luz	24,1 ^b	2759,2 ^b	147,3 ^b

Os valores se referem às médias de 3 amostras. Médias na mesma coluna com letras diferentes diferem entre si ($p < 0,05$)

*A1: Acerola 1 – 80% de suco de acerola + 20 % de maltodextrina

Tabela 4: Valores médios obtidos dos parâmetros de controle ao final de 90 dias de armazenamento da formulação A2 (20% G).

	Antocianinas Totais (mg/100g)	Vitamina C (mg/100g)	Ativ. antioxidante (μmol TEAC/g)
Concentração inicial (T0)	37,0 ^a	3899,0 ^a	199,4 ^a
A2* exposta a luz	28,0 ^b	3112,3 ^b	151,5 ^b
A2* protegida da luz	25,3 ^c	3075,5 ^b	152,1 ^b

Os valores se referem às médias de 3 amostras. Médias na mesma coluna com letras diferentes diferem entre si ($p < 0,05$)

*A2: Acerola 2 – 80% de suco de acerola + 20 % de goma arábica

Tabela 5: Valores médios obtidos dos parâmetros de controle ao final de 90 dias de armazenamento da formulação A3 (10% G+10%M).

	Antocianinas Totais (mg/100g)	Vitamina C (mg/100g)	Ativ. antioxidante ($\mu\text{mol TEAC/g}$)
Concentração inicial (T0)	31,7 ^a	3440,0 ^a	128,1 ^a
A3* exposta a luz	28,0 ^b	2497,7 ^b	108,9 ^{a,b}
A3* protegida da luz	27,6 ^b	2508,9 ^b	97,8 ^b

Os valores se referem às médias de 3 amostras. Médias na mesma coluna com letras diferentes diferem entre si ($p < 0,05$)

*A3: Acerola 3 – 80% de suco de acerola + 10 % de goma arábica + 10 % de maltodextrina

Tabela 6: Valores médios obtidos dos parâmetros de controle ao final de 90 dias de armazenamento da formulação A4 (15%G+5%M).

	Antocianinas Totais (mg/100g)	Vitamina C (mg/100g)	Ativ. antioxidante ($\mu\text{mol TEAC/g}$)
Concentração inicial (T0)	31,4 ^a	3361,0 ^a	127,0 ^a
A4* exposta a luz	27,1 ^a	2540,9 ^c	109,8 ^a
A4* protegida da luz	27,1 ^a	2822,4 ^b	111,8 ^a

Os valores se referem às médias de 3 amostras. Médias na mesma coluna com letras diferentes diferem entre si ($p < 0,05$)

*A4: Acerola 4 – 80% de suco de acerola + 15 % de goma arábica + 5 % de maltodextrina

Tabela 7: Valores médios obtidos dos parâmetros de controle ao final de 90 dias de armazenamento da formulação A5 (5%G+15%M).

	Antocianinas Totais (mg/100g)	Vitamina C (mg/100g)	Ativ. antioxidante ($\mu\text{mol TEAC/g}$)
Concentração inicial (T0)	33,4 ^a	3281,7 ^a	145,7 ^a
A5* exposta a luz	29,2 ^b	2472,0 ^b	104,3 ^b
A5* protegida da luz	27,8 ^b	2530,4 ^b	100,6 ^b

Os valores se referem às médias de 3 amostras. Médias na mesma coluna com letras diferentes diferem entre si ($p < 0,05$)

*A5: Acerola 5 – 80% de suco de acerola + 5 % de goma arábica + 15 % de maltodextrina

Analisando-se as tabelas acima, com exceção dos resultados de antocianinas totais da formulação A2 (20%G) e de vitamina C da formulação A4 (15%G+5%M), que apesar de apresentarem diferença significativa estatisticamente, seus valores absolutos não apresentam diferenças tão relevantes, pode-se observar que em 90 dias de armazenamento, a presença da luz não influenciou na degradação dos compostos quantificados, pois não foi observada diferença significativa entre os pós obtidos da mesma formulação expostos ou protegidos da luz.

3.2- Estabilidade das substâncias microencapsuladas durante o tempo de armazenamento

As Figuras 7 a 16 apresentam o percentual de estabilidade dos componentes analisados em cada formulação durante o período estudado.

Formulação A1 (20% M)

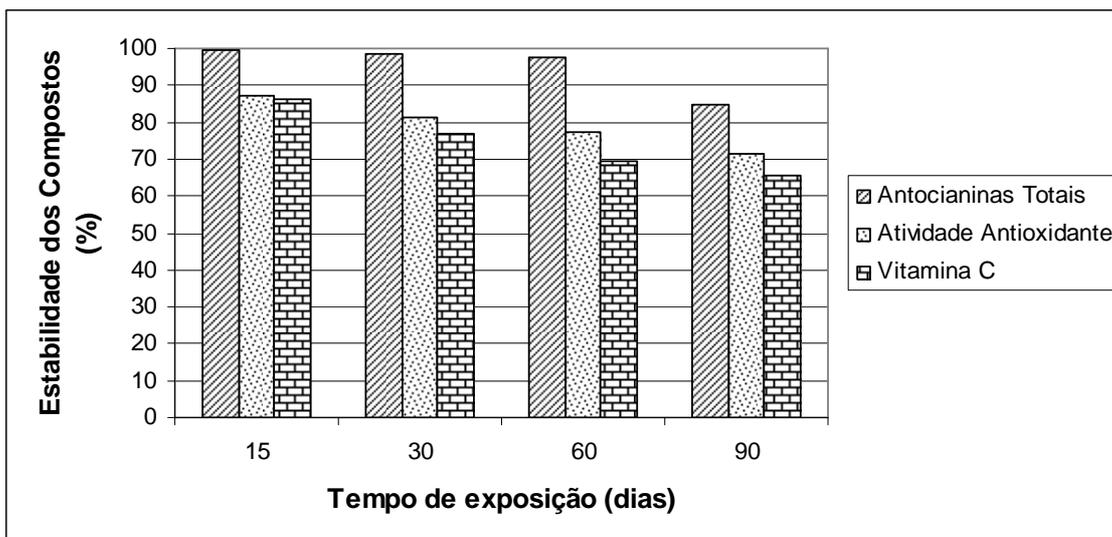


Figura 7 - Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A1 (20% M), exposta à luz.

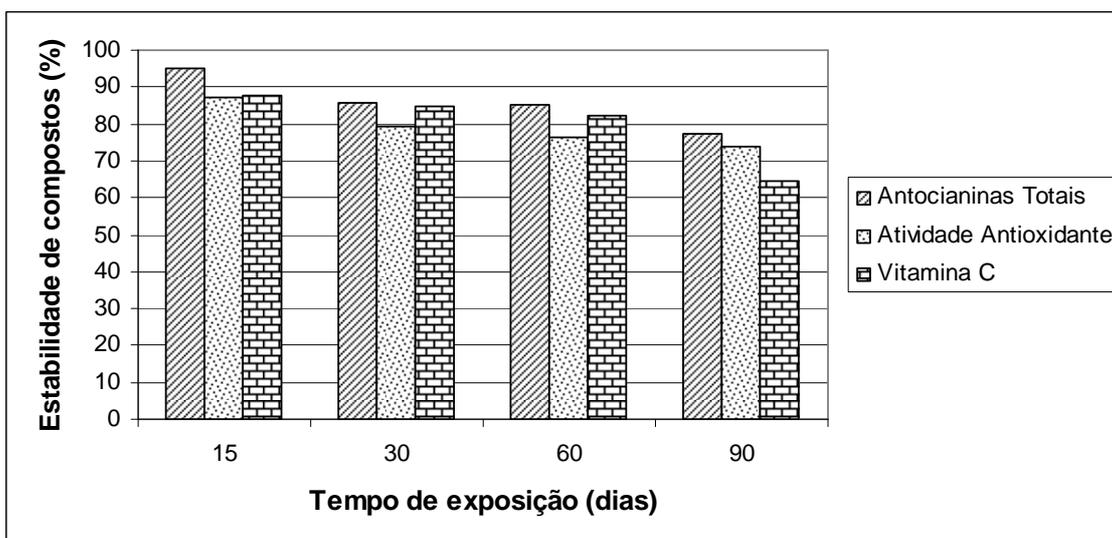


Figura 8 - Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A1 (20% M), protegida da luz.

É possível observar que na formulação A1 (20% M), o teor de vitamina C apresenta uma queda significativa nos 15 primeiros dias. Já as antocianinas da amostra exposta à luz conseguem se manter estáveis durante 60 dias, apresentando declínio significativo somente ao final do período estudado. Na determinação das

antocianinas da amostra protegida da luz e da atividade antioxidante das duas amostras é possível perceber uma maior estabilidade no início do armazenamento, porém a partir do 30º dia, nota-se a degradação das antocianinas e dos compostos responsáveis pela atividade antioxidante.

Formulação A2 (20% G)

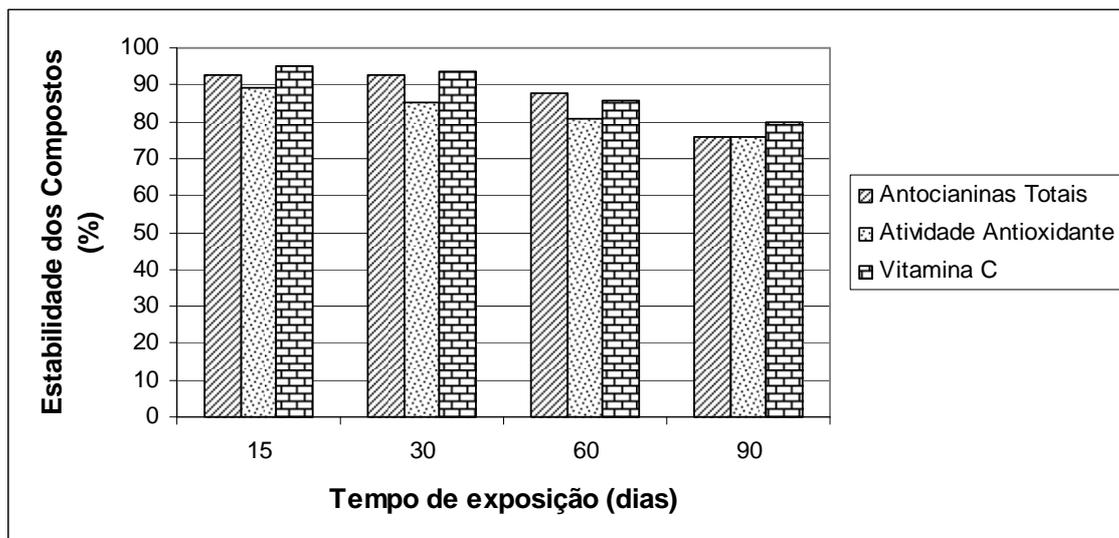


Figura 9 - Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A2 (20% G), exposta à luz.

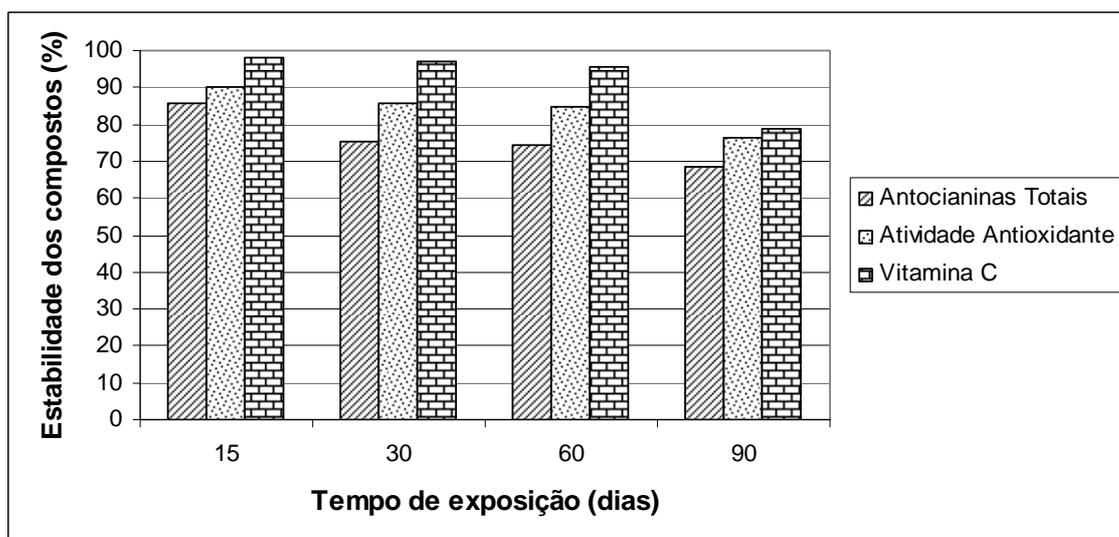


Figura 10 - Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A2 (20% G), protegida da luz.

Nas microcápsulas formadas somente com goma arábica como agente encapsulante, a vitamina C manteve-se estável por um período mais prolongado (30 dias para as amostras expostas à luz e 60 dias para as que estavam protegidas da luz). As antocianinas demonstraram comportamento inverso, apresentando um declínio significativo logo nos primeiros 15 dias.

Formulação A3 (10% G + 10%M)

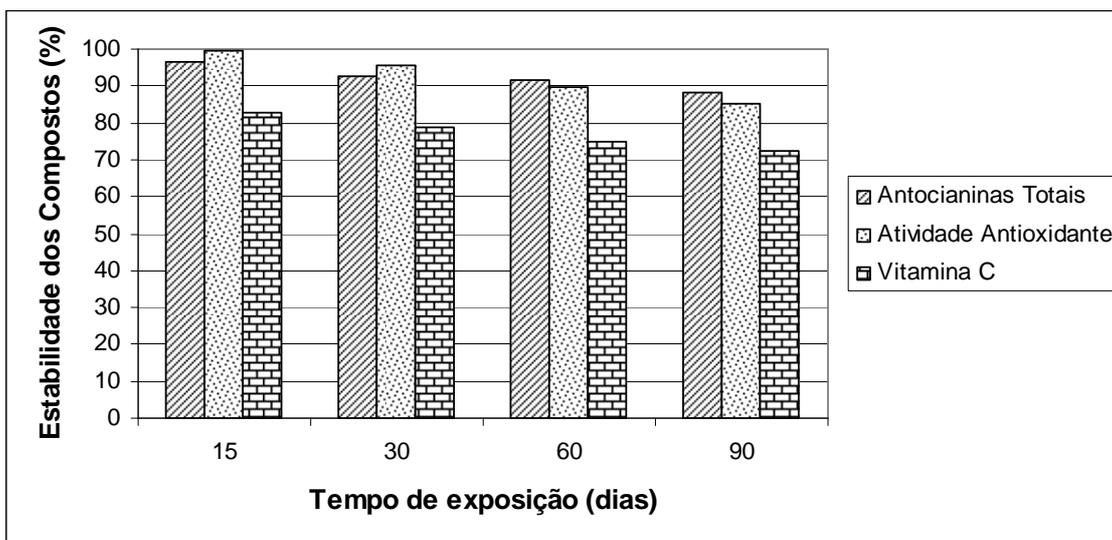


Figura 11 - Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A3 (10% G+10%M), exposta à luz.

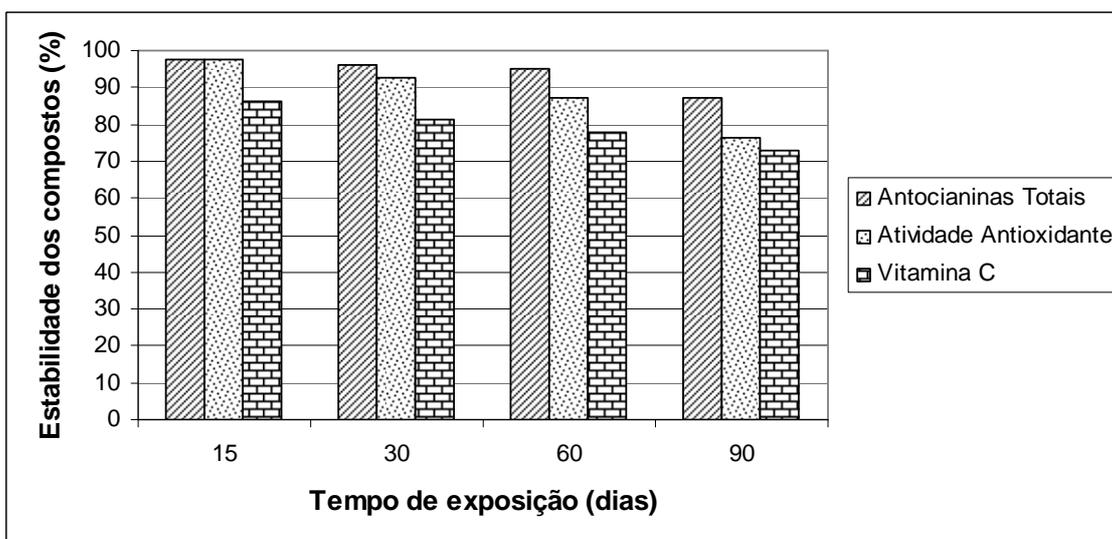


Figura 12 - Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A3 (10% G+10%M), protegida da luz.

Nessa formulação (10% G+10%M), foi possível observar que a mistura testada de agentes encapsulantes conferiu uma maior estabilidade às antocianinas totais e aos principais compostos responsáveis pela atividade antioxidante, porém não conseguiu proteger a vitamina C da degradação que foi evidenciada a partir dos 15 primeiros dias.

Formulação A4 (15% G + 5%M)

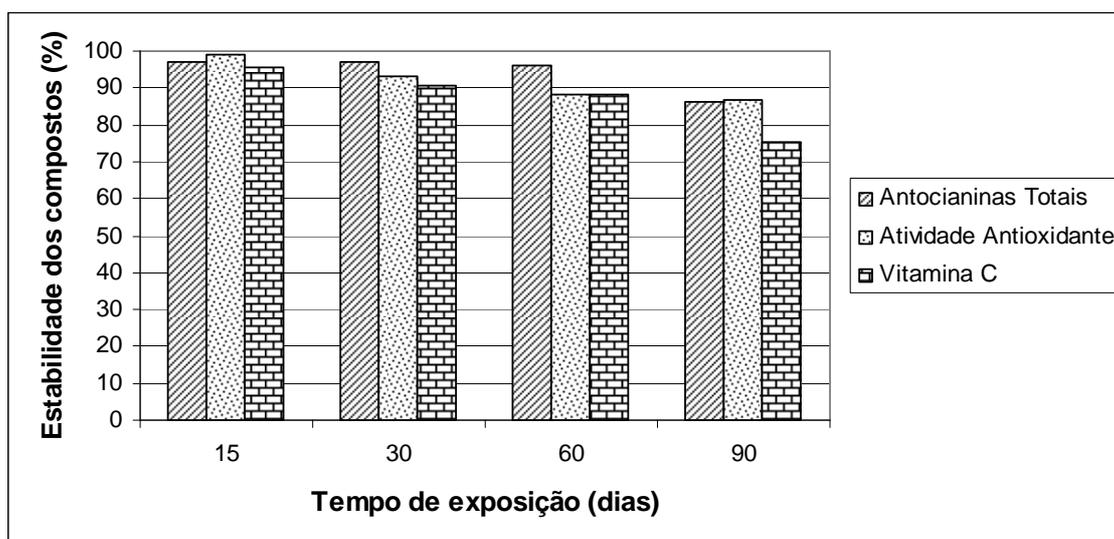


Figura 13 - Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A4 (15% G+5%M), exposta à luz.

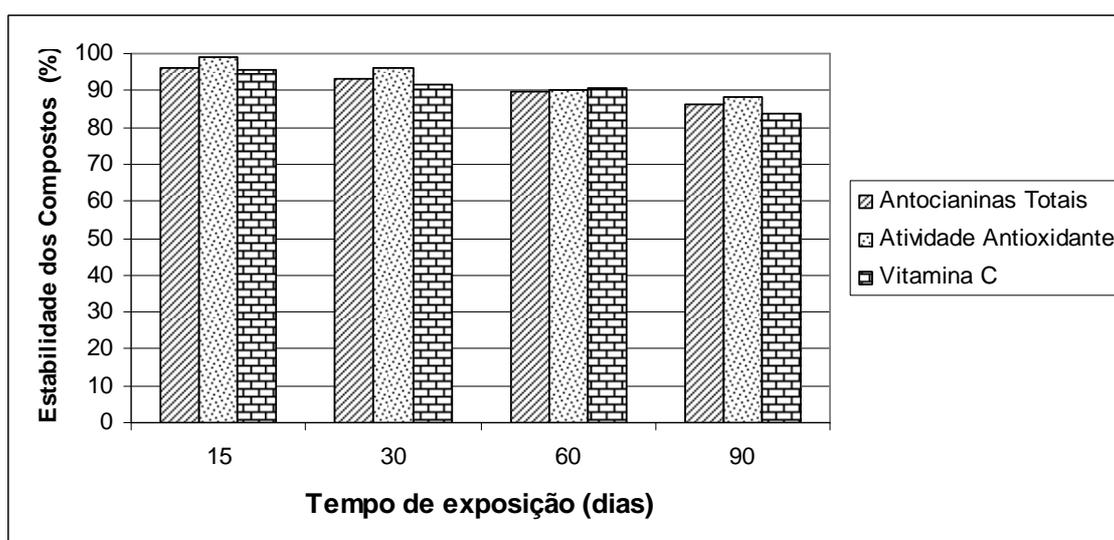


Figura 14 - Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A4 (15% G+5%M), protegida da luz.

A formulação A4 (15%G + 5%M) apresentou comportamento muito semelhante ao da formulação A3 (10% G + 10%M), com exceção da vitamina C cuja estabilidade foi mantida por um período maior, sendo apenas detectada uma queda significativa a partir do 30º dia de acompanhamento.

Formulação A5 (5% G + 15%M)

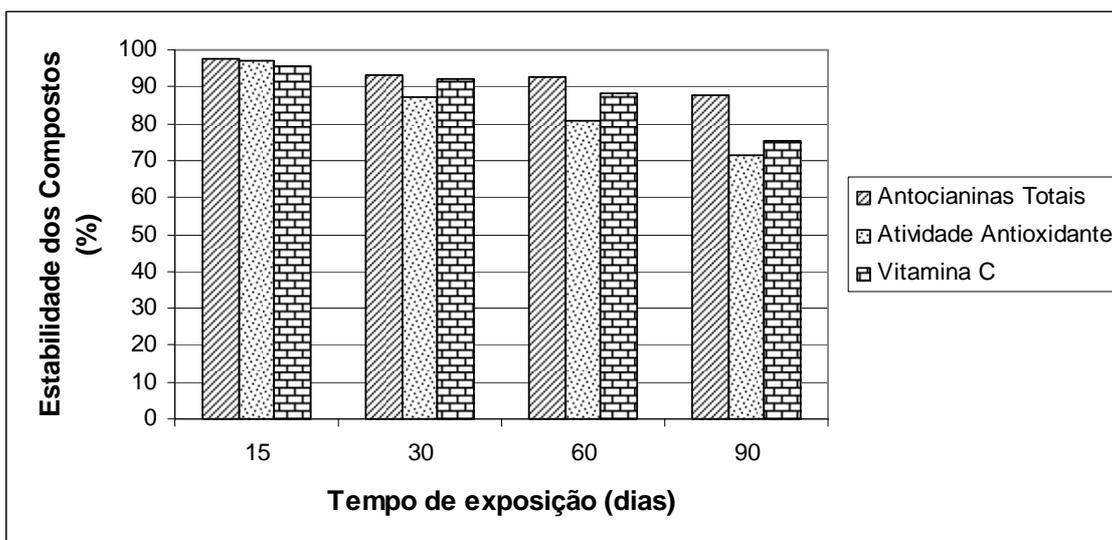


Figura 15 - Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A5 (5% G+15%M), exposta à luz.

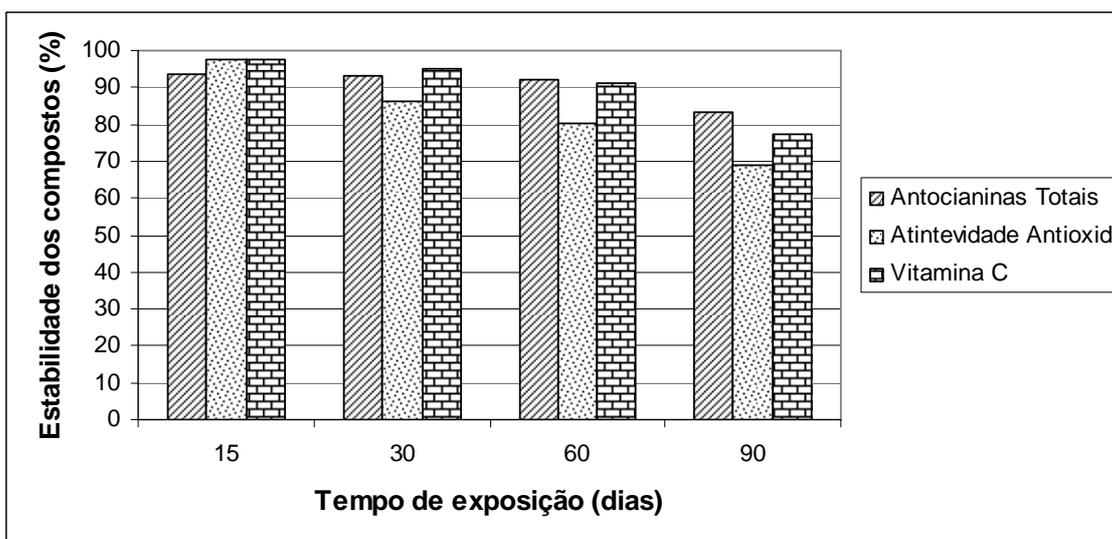


Figura 16 - Representação gráfica da estabilidade dos componentes analisados da formulação A5 (5% G+15%M), protegida da luz.

Na formulação A5 (5% G+15%M) os compostos analisados, com exceção da vitamina C armazenada na presença de luz, apresentaram uma boa estabilidade.

3.3- Estabilidade da vitamina C nas diferentes formulações das microcápsulas

Por se tratar de um fruto reconhecido pelos seus altos teores de vitamina C, a estabilidade desse micronutriente tornou-se o principal parâmetro para avaliação da eficiência da formulação utilizada como agente encapsulante.

É possível observar, analisando-se as Figuras 17 e 18, uma pequena tendência de redução da vitamina C nos quinze primeiros dias de armazenamento, seguida por um período de estabilização. Porém, após 60 dias de armazenamento nota-se que a degradação desse composto ficou mais acentuada, tanto nas formulações expostas à luz quanto nas protegidas da luz.

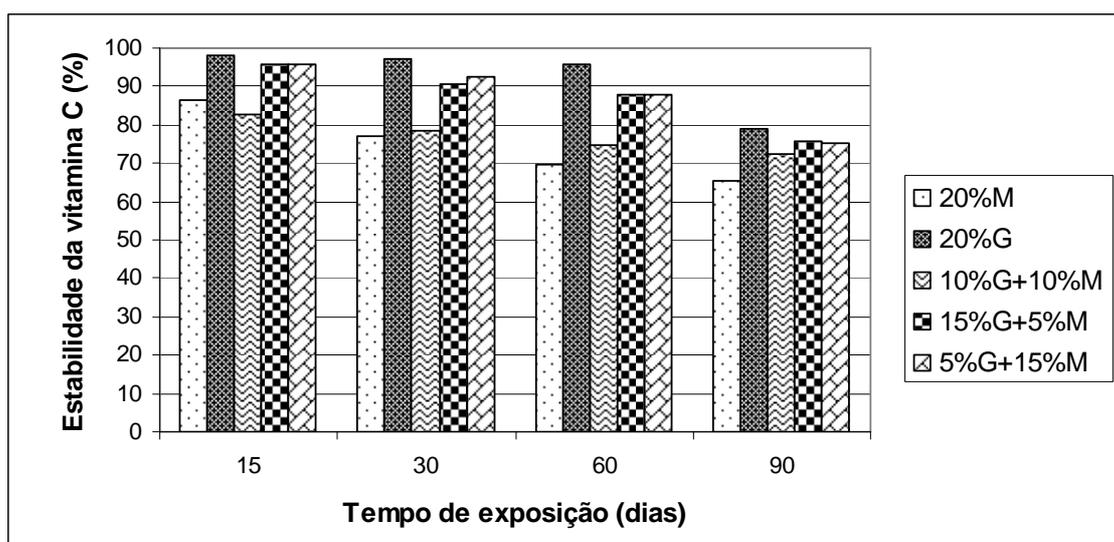


Figura 17 - Representação gráfica da estabilidade da vitamina C nas microcápsulas das 5 formulações expostas à luz.

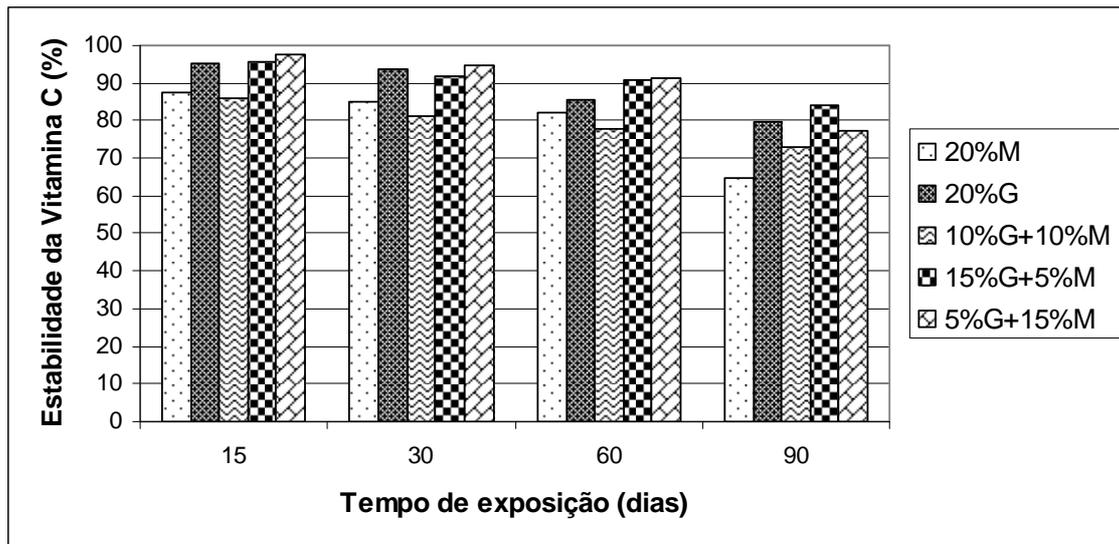


Figura 18 - Representação gráfica da estabilidade da vitamina C nas microcápsulas das 5 formulações protegidas da luz.

Os resultados da estabilidade da vitamina C são apresentados na Tabela 8. A microcápsula que conservou melhor a vitamina C foi a formulação A4 (15%G + 5%M) armazenada na ausência de luz. As formulações 20%G e 5%G+15%M não apresentaram diferença significativa e apresentaram o segundo melhor resultado. Os resultados observados estão de acordo com os obtidos por Riguetto (2004) que ao microencapsular suco de acerola verde conseguiu uma estabilidade de 80% de vitamina C na formulação composta por 15%G+5%M. Esta mesma formulação também conferiu os melhores resultados de estabilidade de vitamina C (98%) a Figueirêdo (1998) que estudou a estabilidade do pó de acerola embalado em laminado de plástico durante 1 ano.

Tabela 8 – Percentual de estabilidade de vitamina C nas cinco formulações de microcápsulas armazenadas na presença e na ausência de luz, ao final dos 90 dias de armazenamento.

Amostra*	Estabilidade de Vitamina C (%)
1 (20%M) C	65,531 ^e
1 (20%M) E	64,644 ^e
2 (20%G) C	79,824 ^{a,b}
2 (20%G) E	78,879 ^{a,b,c}
3 (10%G+10%M) C	72,608 ^c
3 (10%G+10%M) E	72,934 ^c
4 (15%G+5%M) C	75,600 ^{b,c}
4 (15%G+5%M) E	83,974 ^a
5 (5%G+15%M) C	75,326 ^{b,c}
5 (5%G+15%M) E	77,107 ^{b,c}

Os valores se referem às médias de 3 amostras. Médias na mesma coluna com letras diferentes diferem entre si ($p < 0,05$)

*(C = claro/ exposto à luz; E = escuro/ protegido da luz).

3.4- Estabilidade das antocianinas e da atividade antioxidante nas diferentes formulações das microcápsulas

Os resultados experimentais dos compostos analisados durante os 90 dias de armazenamento estão representados nas Figuras 19 a 22.

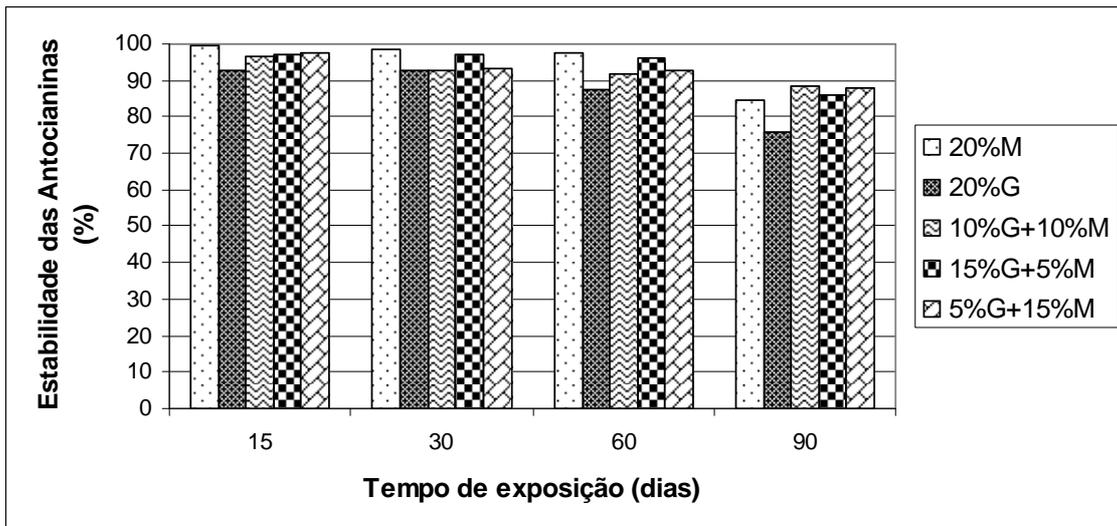


Figura 19 - Representação gráfica da estabilidade das antocianinas totais nas microcápsulas das 5 formulações expostas à luz.

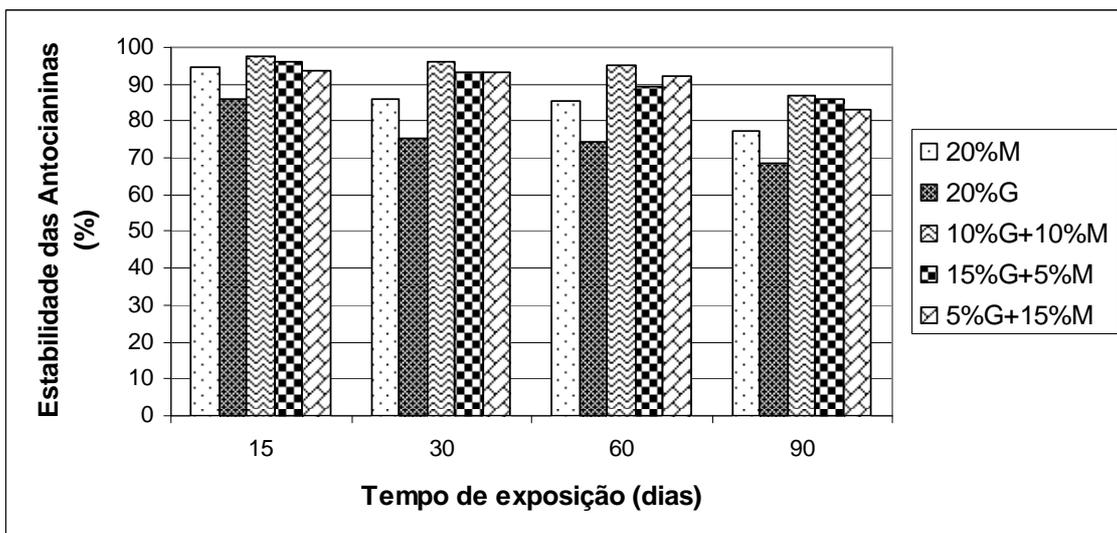


Figura 20 - Representação gráfica da estabilidade das antocianinas totais nas microcápsulas das 5 formulações protegidas da luz.

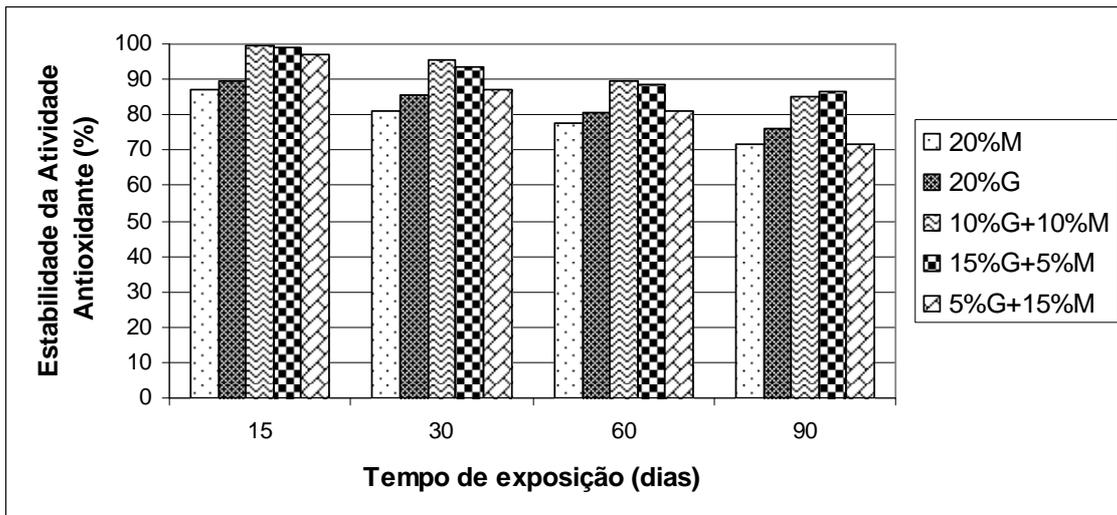


Figura 21 - Representação gráfica da estabilidade da atividade antioxidante nas microcápsulas das 5 formulações expostas à luz.

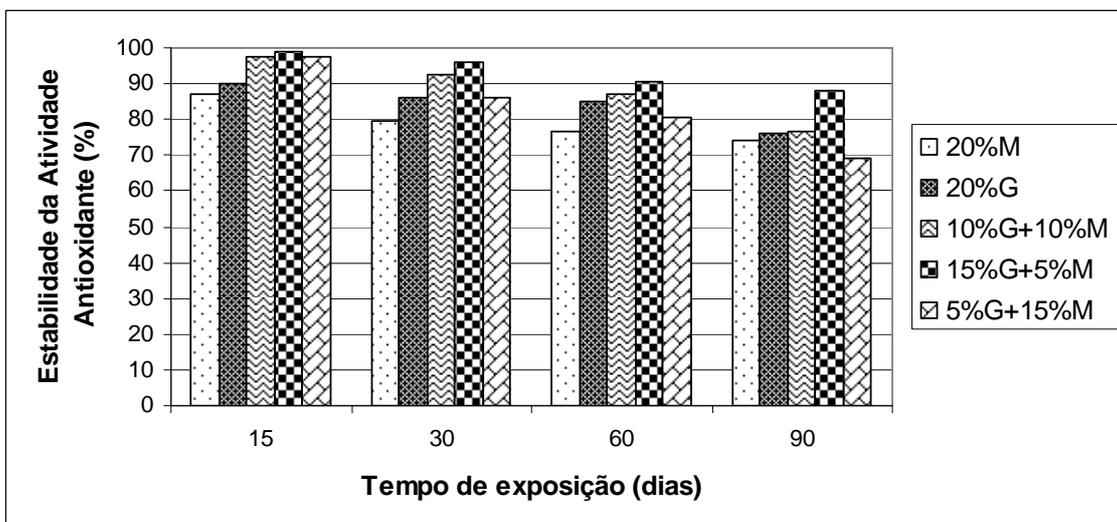


Figura 22 - Representação gráfica da estabilidade da atividade antioxidante nas microcápsulas das 5 formulações protegidas da luz.

Analisando as Figuras 19 e 20 e a Tabela 9 conclui-se que após 90 dias de armazenamento foi possível obter um índice de estabilidade de antocianinas no intervalo de 68 a 88% e que a maioria das formulações não apresentou diferença significativa entre os seus resultados. Os valores obtidos foram semelhantes aos alcançados por Ersus; Yurdagel (2007) que ao estudar a estabilidade das

antocianinas das microcápsulas de *black carrot* com maltodextrina como agente encapsulante, verificaram uma estabilidade de 67% após 64 dias de armazenamento a temperatura de 25°C.

Na análise de atividade antioxidante também não foi verificada diferença significativa entre as amostras, que conseguiram reter mais de 69% desse índice durante o período de armazenamento.

Tabela 9 – Percentual de estabilidade de antocianinas e atividade antioxidante nas cinco formulações de microcápsulas armazenadas na presença e na ausência de luz, ao final dos 90 dias de armazenamento.

Amostra*	Estabilidade (%)	
	Ant. totais	Atividade
1 (20%M) C	84,780 ^{a,b,c}	71,652 ^a
1 (20%M) E	77,116 ^{b,c,d}	73,913 ^a
2 (20%G) C	75,621 ^{c,d}	75,961 ^a
2 (20%G) E	68,379 ^d	76,257 ^a
3 (10%G+10%M) C	88,387 ^a	85,012 ^a
3 (10%G+10%M) E	87,044 ^{a,b}	76,371 ^a
4 (15%G+5%M) C	86,188 ^{a,b}	86,463 ^a
4 (15%G+5%M) E	86,194 ^{a,b}	87,998 ^a
5 (5%G+15%M) C	87,689 ^a	71,588 ^a
5 (5%G+15%M) E	83,244 ^{a,b,c}	69,089 ^a

Os valores se referem às médias de 3 amostras. Médias na mesma coluna com letras diferentes diferem entre si ($p < 0,05$)

*(C = claro/ exposto à luz; E = escuro/ protegido da luz).

3.5- Estabilidade dos parâmetros de controle ao final do período de armazenamento

Os resultados das análises referentes à quantificação dos compostos de interesse dos sucos de acerola microencapsulados ao final do período de 90 dias de armazenamento estão representados graficamente na Figura 23.

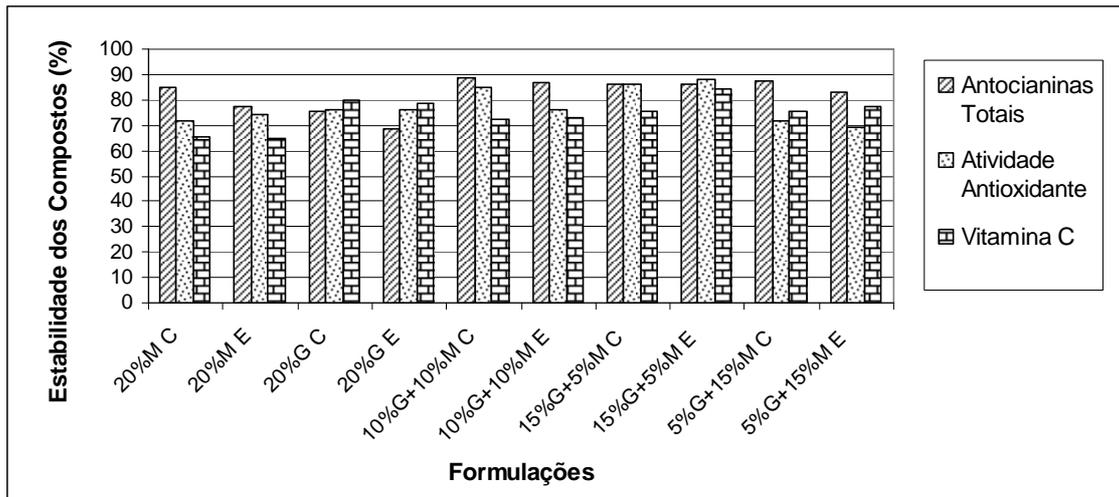


Figura 23 - Percentual de estabilidade dos principais compostos analisados em 90 dias (C = claro/ exposto à luz; E = escuro/ protegido da luz).

Analisando a Figura 23, é possível observar que a formulação A3 que continha os encapsulantes na mesma proporção (10% M+10% GA) reteve melhor as antocianinas (88%). Enquanto que a vitamina C (84%) e a atividade antioxidante (88%) foram mais conservadas pela formulação A4 que também continha os dois agentes encapsulantes, estando a goma arábica presente em maior quantidade (15% GA+5% M). Porém, após a realização da análise estatística desses resultados, apresentada na Tabela 10, foi possível perceber que os melhores resultados foram obtidos nas formulações A4 (15% GA+5% M), A3 (10%G+10%M) e pelas amostras mantidas na presença de luz das formulações A5 (5%G+15%M) e A2 (20%G).

As maiores perdas foram verificadas nas microcápsulas produzidas somente com a maltodextrina como agente encapsulante.

Tabela 10 - Média dos índices de estabilidade dos parâmetros de controle obtidos ao final do tempo de acompanhamento das cinco formulações de microcápsulas.

Amostra	Estabilidade (%)			Média
	Ant. totais	Atividade	Vitamina C	
1 (20%M) C	84,780 ^{a,b,c}	71,652 ^a	65,531 ^e	73,988 ^{b,c}
1 (20%M) E	77,116 ^{b,c,d}	73,913 ^a	64,644 ^e	71,891 ^c
2 (20%G) C	75,621 ^{c,d}	75,961 ^a	79,824 ^{a,b}	77,135 ^{a,b,c}
2 (20%G) E	68,379 ^d	76,257 ^a	78,879 ^{a,b,c}	74,505 ^{b,c}
3 (10%G+10%M) C	88,387 ^a	85,012 ^a	72,608 ^c	82,002 ^{a,b}
3 (10%G+10%M) E	87,044 ^{a,b}	76,371 ^a	72,934 ^c	78,783 ^{a,b,c}
4 (15%G+5%M) C	86,188 ^{a,b}	86,463 ^a	75,600 ^{b,c}	82,750 ^{a,b}
4 (15%G+5%M) E	86,194 ^{a,b}	87,998 ^a	83,974 ^a	86,055 ^{a,b}
5 (5%G+15%M) C	87,689 ^a	71,588 ^a	75,326 ^{b,c}	78,201 ^{a,b,c}
5 (5%G+15%M) E	83,244 ^{a,b,c}	69,089 ^a	77,107 ^{b,c}	76,480 ^{b,c}

Os valores se referem às médias de 3 amostras. Médias na mesma coluna com letras diferentes diferem entre si (p < 0,05)

*(C = claro/ exposto à luz; E = escuro/ protegido da luz).

3.6– Caracterização das microcápsulas

3.6.1- Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X mostraram que em todas as formulações usadas, as microcápsulas obtidas apresentaram-se no estado amorfo ou vítreo.

Nas Figuras 24 a 30 encontram-se representados os difratogramas da goma arábica e da maltodextrina utilizadas como encapsulante e das formulações obtidas um ano após a secagem por atomização.

É possível observar ausência de cristalinidade da matriz vítrea amorfa, demonstrada pela presença de muitos ruídos e sem definição de picos, comprovando que durante esse período a amostra não sofreu alterações como colapso, aglomeração e pegajosidade, que implicariam na diminuição da estabilidade do material microencapsulado. Caso as amostras apresentassem cristalinidade na matriz vítrea, os espectros apresentariam a presença de picos bem definidos, uniformes e com maior intensidade.

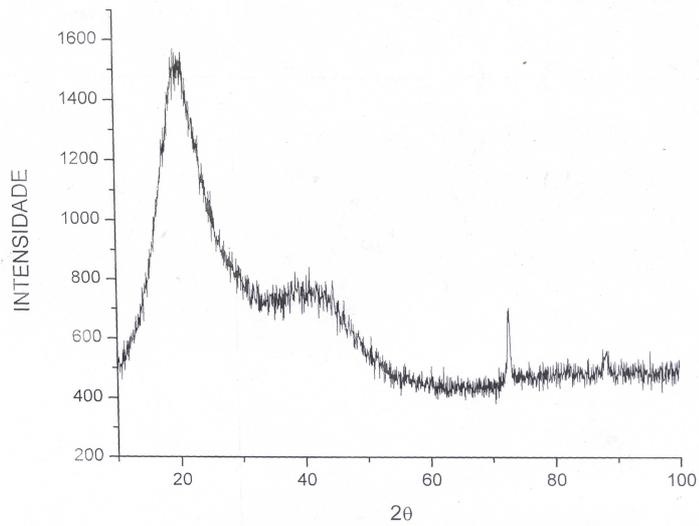


Figura 24 – Difratoograma de Raios X da goma arábica utilizada como agente encapsulante.

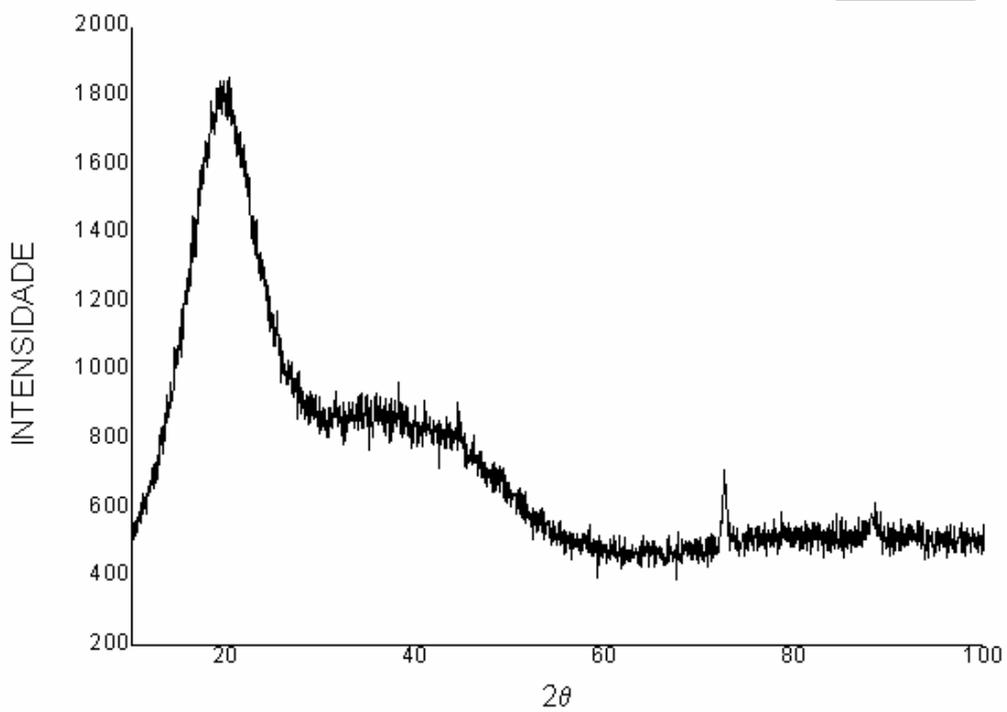


Figura 25 – Difratoograma de Raios X da maltodextrina utilizada como agente encapsulante.

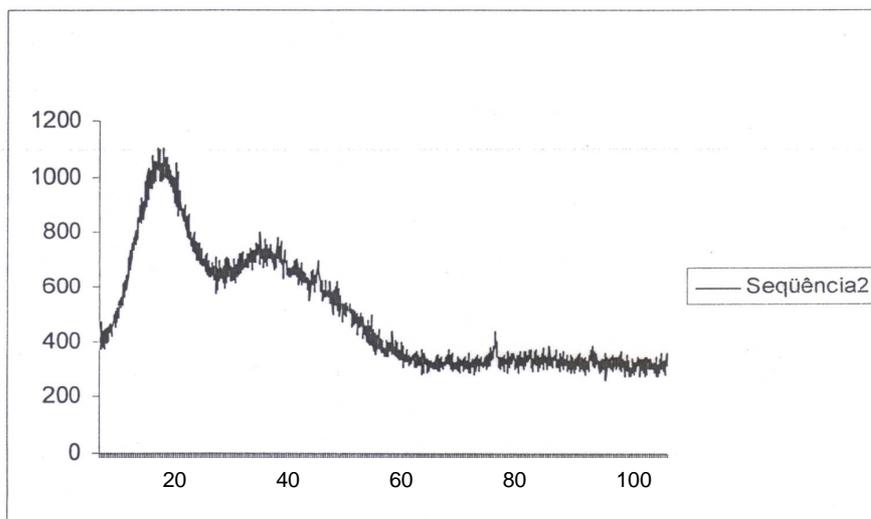


Figura 26 – Difratoograma de Raios X da microcápsula proveniente da formulação A1 (20%M) um ano após a secagem por atomização.

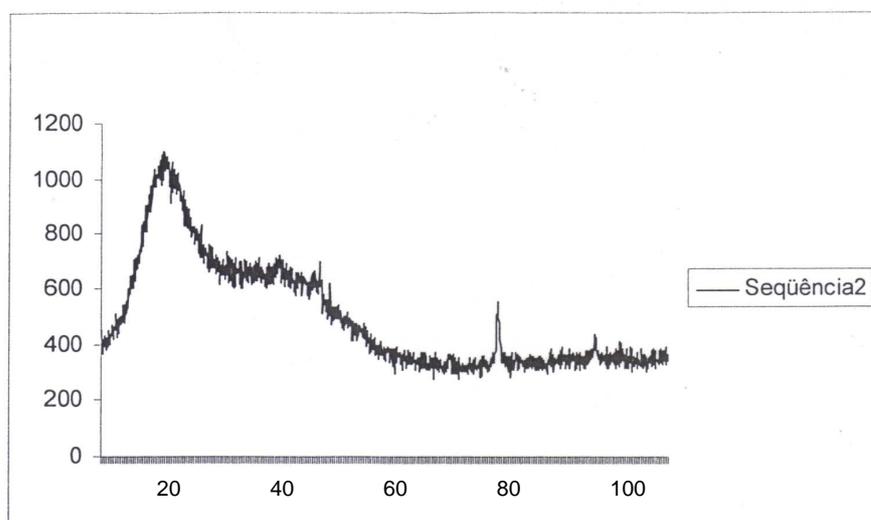


Figura 27 – Difratoograma de Raios X da microcápsula proveniente da formulação A2 (20%G) um ano após a secagem por atomização.

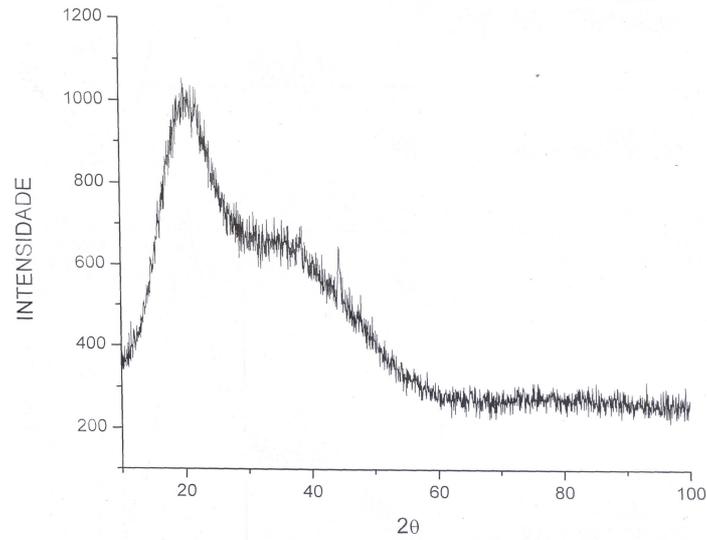


Figura 28 – Difratoograma de Raios X da microcápsula proveniente da formulação A3 (10%G + 10%M) um ano após a secagem por atomização.

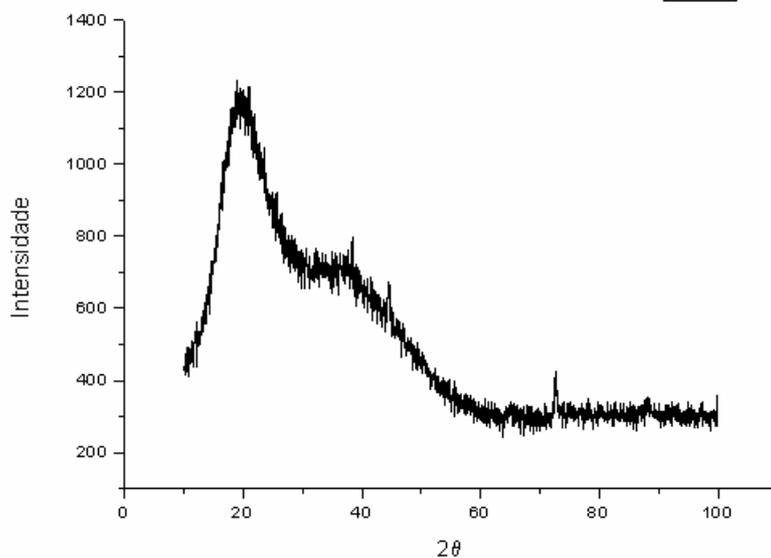


Figura 29 – Difratoograma de Raios X da microcápsula proveniente da formulação A4 (15%G + 5%M) um ano após a secagem por atomização.

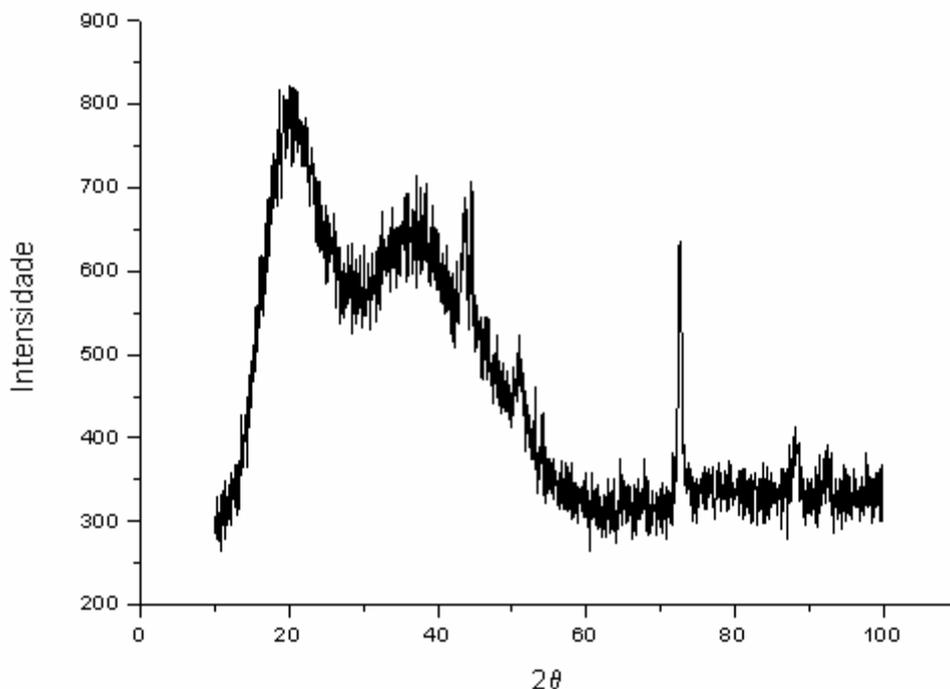


Figura 30 – Difratoograma de Raios X da microcápsula proveniente da formulação A5 (5%G + 15%M) um ano após a secagem por atomização.

3.6.2- Caracterização morfológica das microcápsulas por microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das formulações encapsuladas, obtidas por MEV, encontram-se ilustradas na Figura 31.

Embora seja possível observar microcápsulas apresentando a superfície lisa, ocorre uma predominância de superfícies rugosas, o que é comum para este tipo de técnica pela contração das partículas durante a rápida secagem e o resfriamento no secador (ROSENBERG; TALMON; KOPELMAN, 1990). Além disso, independente do material encapsulante, verifica-se a ausência de rupturas ou quebras na superfície, o que é muito importante para garantir a boa proteção e estabilidade do material ativo. Esta ausência de defeitos representa o ajuste adequado da temperatura utilizada ao material encapsulado durante o processo de secagem (ROSENBERG; YOUNG, 1993).

Analisando-se a Figura 31 (b) e (d), onde a goma arábica predomina como agente encapsulante, é possível verificar a presença de depressões irregulares e concavidades ou achatamentos em um dos lados da superfície, que são características típicas desse tipo de material.

Outra característica da goma arábica que pode ser visualizada na Figura 31 (b) é a formação de aglomerados, ou seja, a ocorrência de pequenas partículas posicionadas na superfície das partículas maiores. Segundo Bhandari *et al.* (1992), o aglomerado pode conter o material de recheio em seus interstícios, o que elevaria a sua estabilidade.

Nas formulações em que a maltodextrina aparece como o principal agente encapsulante, verifica-se a formação de microcápsulas com a superfície mais lisa e com formato esférico.

As características morfológicas apresentadas tanto pela goma arábica quanto pela maltodextrina também foram observadas por outros autores que utilizaram materiais de parede semelhantes (ARCHERI, 1999; TRINDADE; GROSSO, 2000 e BERTOLINI; SIANI; GROSSO, 2001).

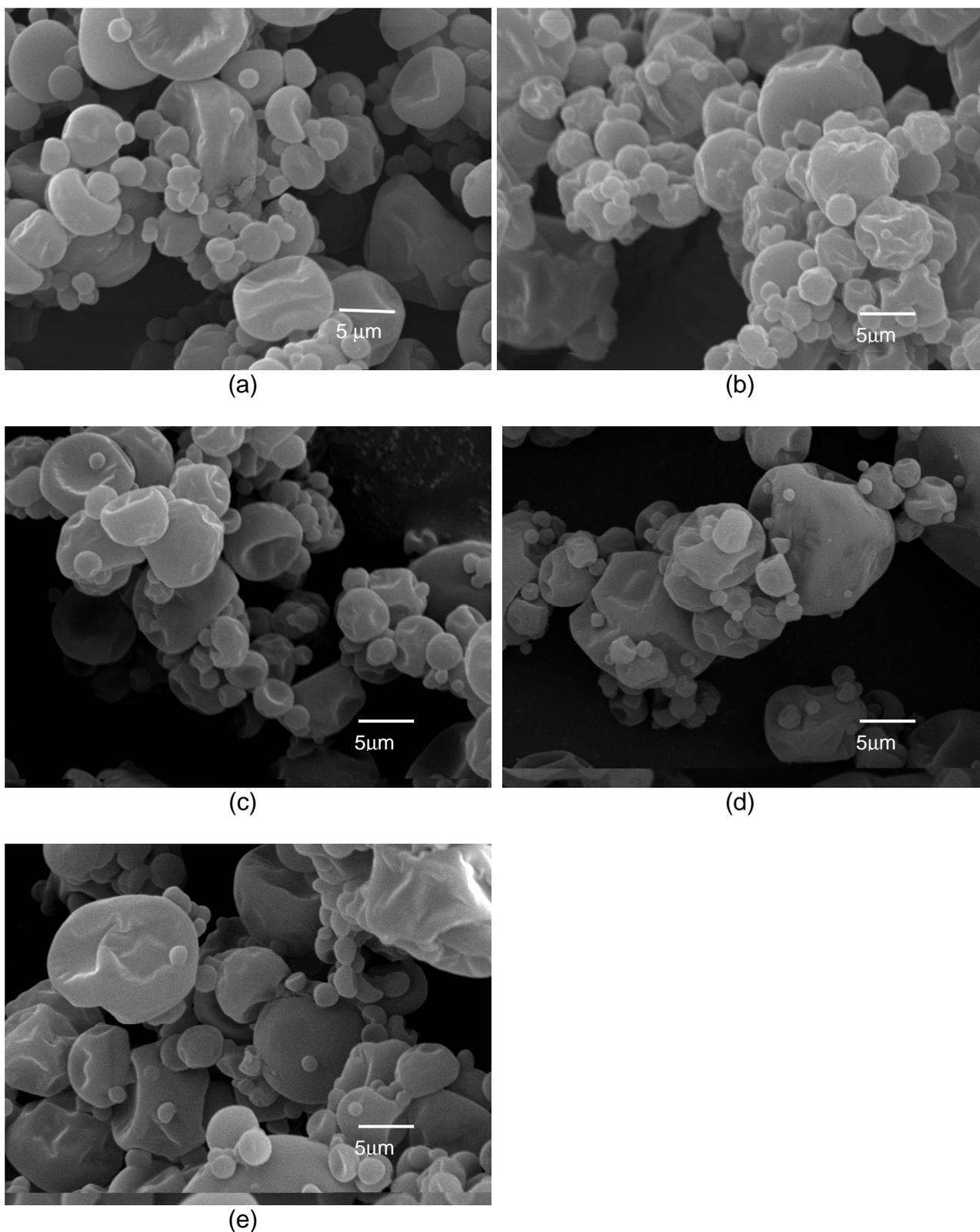


Figura 31 – Morfologia das microcápsulas de acerola. Formulações: (a) A1 (20%M); (b) A2 (20%G); (c) A3 (10%G+10%M); (d) 4 (15%G+5%M); (e) A5 (5%G+15%M). Aceleração de 20Kv. Aumento de 5000X.

3.6.3- Distribuição do tamanho de partículas

As curvas de distribuição de tamanho de partícula das microcápsulas de cada uma das formulações estão apresentadas nas Figuras 32 a 36.

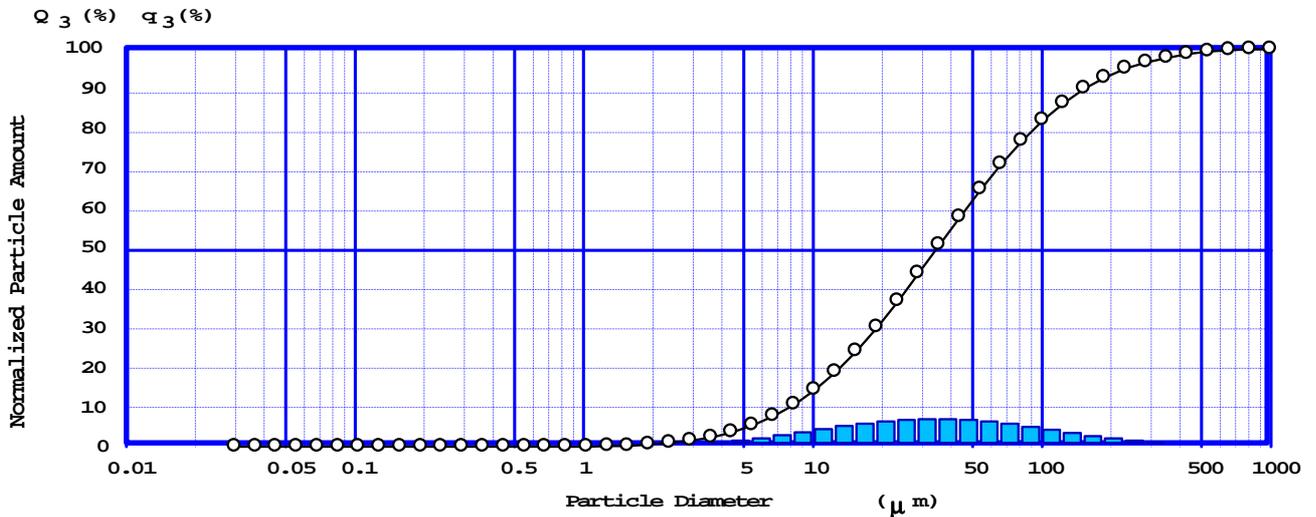


Figura 32 – Distribuição do tamanho de partícula por difração a laser das microcápsulas da formulação A1 (20%M)

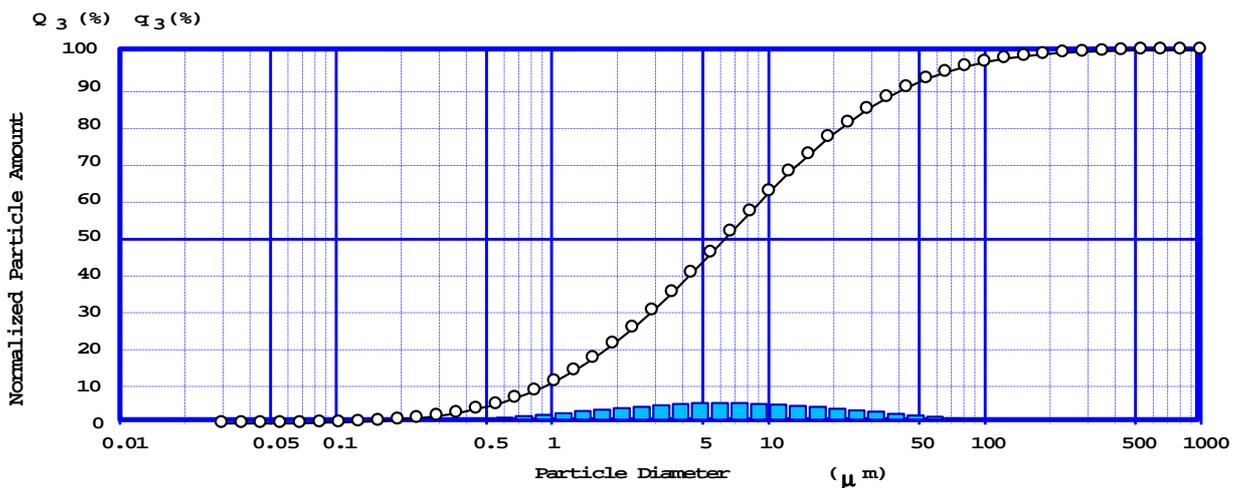


Figura 33 – Distribuição do tamanho de partícula por difração a laser das microcápsulas da formulação A2 (20%G)

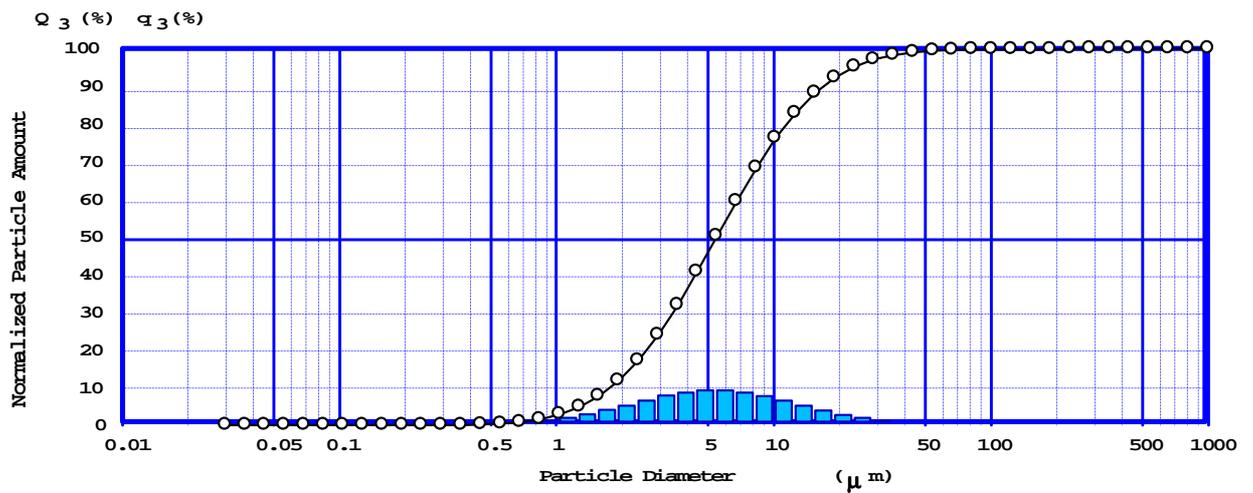


Figura 34 – Distribuição do tamanho de partícula por difração a laser das microcápsulas da formulação A3 (10%G+10%M)

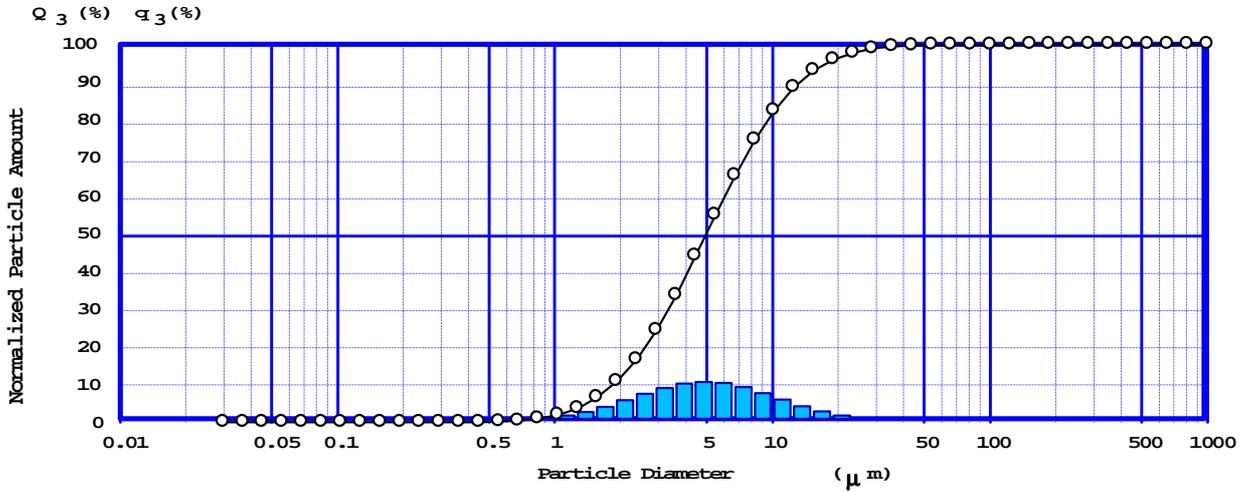


Figura 35 – Distribuição do tamanho de partícula por difração a laser das microcápsulas da formulação A4 (15%G+5%M)

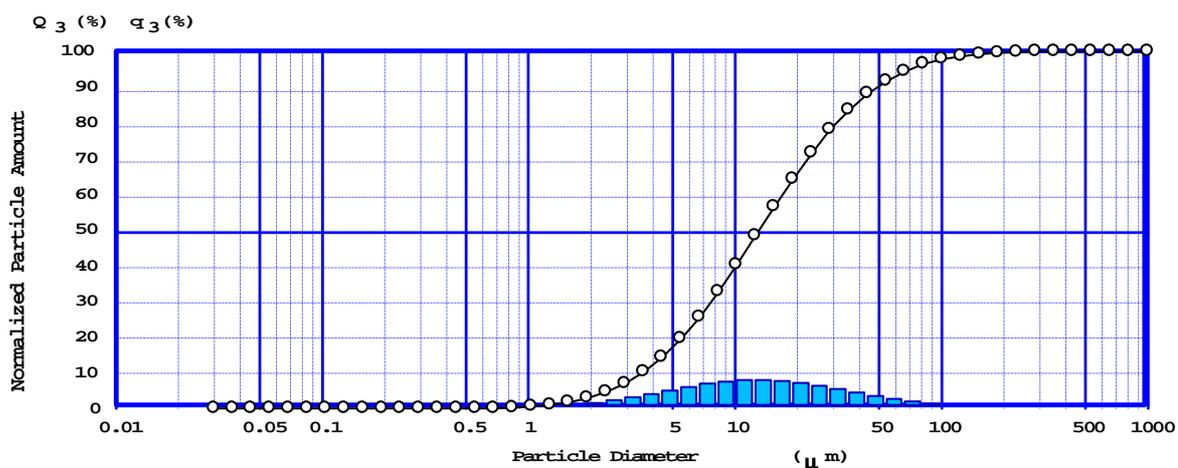


Figura 36 – Distribuição do tamanho de partícula por difração a laser das microcápsulas da formulação A5 (5%G+15%M)

Todos os histogramas e gráficos de distribuição de tamanho das microcápsulas apresentados mostram um comportamento de distribuição do tipo unimodal. Este mesmo tipo de distribuição foi observado por outros autores que trabalharam com encapsulação por atomização (BERTOLINI; SIANI; GROSSO, 2001; DIB TAXI, 2001).

Ao analisar a Tabela 11 é possível verificar que apesar da variação de tamanho das microcápsulas, o tamanho médio de todas as formulações encontra-se dentro da faixa de tamanho de partículas (5 a 150 μm) produzidas por atomização (THIES, 2001).

Tabela 11 Tamanho de partícula das microcápsulas obtidas de cada formulação.

Formulação	Distribuição percentual			Diâmetro médio (μm)
	25% (μm)	50% (μm)	75% (μm)	
A1 (20%M)	16,029	35,093	76,909	35,091
A2 (20%G)	2,319	6,437	17,869	6,437
A3 (10%G+10%M)	2,999	5,451	9,874	5,450
A4 (15%G+5%M)	2,958	4,984	8,396	4,985
A5 (5%G+15%M)	6,587	13,164	26,309	13,162

Nas formulações onde a maltodextrina atuava como o principal agente encapsulante, as microcápsulas apresentaram diâmetros superiores aos observados nas formulações onde a goma arábica predominava. Resultados semelhantes a esses foram verificados por Dib Taxi (2001) que ao microencapsular camu-camu com os mesmos agentes encapsulantes obteve diâmetros de 39 μ m nas microcápsulas com maltodextrina, enquanto que com as formadas com goma arábica o diâmetro observado foi de 3,7 μ m.

Embora não exista uma correlação entre estabilidade e tamanho de partícula, alguns autores associaram tamanhos maiores de partículas com uma maior retenção de núcleo (BERTOLINI; SIANI; GROSSO, 2001). Por outro lado a tendência hoje em dia é a de se obter materiais com menores tamanhos. Seguindo essa tendência, foram nos menores tamanhos de partículas onde se verificou os melhores resultados de estabilidade.

4- CONCLUSÕES

Neste trabalho foi observado que o uso de maltodextrina aumenta o rendimento do produto encapsulado quando comparado à goma arábica. Por outro lado, os resultados obtidos confirmaram que a goma arábica quando utilizada como agente encapsulante preserva melhor a maioria dos compostos antioxidantes e mostraram que as microcápsulas obtidas da fração retida do suco de acerola microfiltrado representam uma boa fonte natural de vitamina C e antocianinas, menos suscetíveis a oxidações devido à proteção do material encapsulante. Além disso, nas condições e materiais utilizados durante a microencapsulação, não foi possível observar diferença no comportamento dos compostos analisados na presença ou ausência de luz durante o período de 90 dias de armazenamento, o que demonstra que os compostos foram bem protegidos, ou seja, o processo usado alcançou o objetivo pretendido.

Em relação à morfologia do material estudado, foi constatado que as formulações testadas e as condições utilizadas no processo de secagem por atomização foram adequadas para a obtenção de microcápsulas íntegras, propiciando uma boa estabilidade do material bioativo.

5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC. (Association of Official Analytical Chemists). Official methods of analysis; edited by Sidney Williams. 14^oed. Arlington, 1984.

ARCHERI, D. P. R. Estudo das características de adsorção de água e da estabilidade das microcápsulas de óleo essencial de laranja na seleção de material de parede. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.19, n.3, p. 367-373, 1999.

BENASSI, M.T.; ANTUNES, A.J. Comparison of metaphosphoric and oxalic acids as extractant solutions for the determination of vitamin C in selected vegetables. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 31, p. 507-513, 1988.

BERTOLINI, A. C.; SIANI, A C.; GROSSO, C. R. F. Stability of monoterpenes of encapsulated in gum arabic by spray- drying. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n.2, p. 780.785, 2001.

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

CARVALHO, R.A. **Análise econômica da produção de acerola no município de Tomé-Açú**, Pará. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 21p. (Documento, 49), 2000.

DIB TAXI, C.M.A. **Suco de camu-camu (*Myrciaria dubia*) microencapsulado obtido através do processo de secagem por atomização**. Campinas, 2001. 162p. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP

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

FIGUEIRÊDO, R.M.F. **Caracterização físico-química do suco e pó de acerola (*Malpighia punicifolia*, L.)**. Campinas, 1998. 184 p. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

FINOTELLI, P.V., **Microencapsulação de vitamina antioxidante**, Dissertação de mestrado, Programa de Ciência de Alimentos, Instituto de Química, UFRJ, 2002.

GOULA, A.M.; ADAMOPOULOS, K.G. Spray drying of tomato pulp in dehumidified air: II. The effect on powder properties **Journal of Food Engineering** 66 p. 35–42, 2005.

LEES, D.H., FRANCIS, F.J. Quantitative methods for anthocyanins. **Journal of Food Science**, 36, 1971.

McNAMEE, B.F.; O'RIORDAN, E.D.; O'SULLIVAN, M. Emulsification and Microencapsulation Properties of Gum Arabic **J. Agric. Food Chem.** 46, p. 4551-4555, 1998.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M. and RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved abts radical cation decolorization assay **Free Radical Biology & Medicine**, Vol. 26, n^{os} 9/10, p. 1231–1237, 1999.

RUFINO, M. S.M *et al.* Metodologia Científica: Determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical ABTS^{•+}. **Comunicado Técnico (Embrapa Agroindústria Tropical)**, 2007.

REINECCIUS, G. A. Flavor encapsulation. **Food Review International**, St. Paul, v. 5, n. 2, p. 146-176, 1989.

RIGUETTO, A.M. **Caracterização físico-química e estabilidade de suco de acerola verde microencapsulado por atomização e liofilização**. Campinas, 2004. 178 p. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

ROSENBERG, M.; TALMON, Y.; KOPELMAN, I. J. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 36, p. 1288-1294, 1990.

ROSENBERG, M.; YOUNG, S. Whey proteins as microencapsulating agents. Microencapsulation of anhydrous milk fat-structure evaluation. **Food Structure**, v.12, p. 31-41, 1993.

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

SHU, B.; YU, W.; ZHAO, Y.; LIU, X. Study on microencapsulation of lycopene by spray-drying **Journal of Food Engineering** 76, p. 664–669, 2006.

TAVARES, J. C.; GÓIS, V. D.; BEZERRA NETO, F.; OLIVEIRA, M. J. A. Métodos de congelamento na conservação da acerola (*Malpighia emarginata* DC.) **Caatinga**, Mossoró-RN, 11(1/2):71-74, dez. 1998.

THIES, C. Microcapsule characterization. In: VILSTRUP, P. **Microencapsulation of food ingredients**. Leatherhead Publishing, p.31-54, 2001

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

TRINDADE, M.A.; GROSSO, C.R.F. The stability of ascorbic acid microencapsulated in granules of rice starch and in gum arabic. **Journal of Microencapsulation**, v. 17, n.2, p.169-176, 2000.

WANG, S.; LANGRISH, T. A review of process simulations and the use of additives in spray drying **Food Research International** 42 p. 13–25, 2009.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1- CONCLUSÕES FINAIS

Pode-se concluir que o suco de acerola concentrado por evaporação osmótica manteve sua qualidade nutricional, não havendo perda relevante dos principais nutrientes, uma vez que os fatores de concentração se mantiveram na mesma faixa, principalmente quando realizado em regime contínuo, comprovando que os processos de separação com membranas apresentam-se como uma tecnologia promissora para concentração de produtos cujo processamento sob condições moderadas de temperatura seja requerido.

A avaliação das microcápsulas revelou que a fração retida do suco de acerola microfiltrado representa uma boa fonte natural de vitamina C e antocianinas, menos suscetíveis a oxidações devido à proteção do material encapsulante.

Considerando a estabilidade dos compostos avaliados e o custo dos materiais encapsulantes utilizados na produção das microcápsulas, a formulação (10%G+10%M) apresentou os melhores resultados. Além disso, nas condições e materiais utilizados durante a microencapsulação, não foi possível observar diferença no comportamento dos compostos analisados na presença ou ausência de luz durante o período de armazenamento, o que mostra que os compostos estão bem protegidos.

2- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análise sensorial (teste pareado de preferência e teste de aceitação e intenção de compra) com os sucos obtidos em cada etapa do processo;
- Avaliar qualitativa e quantitativamente os principais compostos de aroma;
- Determinar qualitativa e quantitativamente por CLAE, o perfil de antocianinas e carotenóides das diversas frações obtidas durante o processamento;
- Verificar a cinética de liberação do suco de acerola da matriz amorfa em fluídos fisiológicos do aparelho digestivo;
- Aplicar as cápsulas em sistemas alimentares e estudar as propriedades físico-químicas e sensoriais destas.