

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Aplicação da Tecnologia de Membranas e  
Microencapsulamento Para Obtenção de Produtos Ricos em  
Licopeno a Partir de Suco de Melancia.

Cássia Soares de Oliveira

Rio de Janeiro  
2015



UFRJ

Aplicação da Tecnologia de Membranas e Microencapsulamento Para  
Obtenção de Produtos Ricos em Licopeno a Partir de suco de melancia.

**Cássia Soares de Oliveira**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós graduação em Ciência de Alimentos do Instituto de Química, do Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientadoras: Lourdes Maria Corrêa Cabral

Flávia dos Santos Gomes

Rio de Janeiro  
2015

O48

Oliveira, Cássia Soares de.

Aplicação da tecnologia de membranas e microencapsulamento para obtenção de produtos ricos em licopeno a partir de suco de melancia / Cássia Soares de Oliveira. Rio de Janeiro: UFRJ/ IQ, 2015.  
87 f.

Orientadores: Lourdes Maria Correa Cabral e Flávia dos Santos Gomes.

Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Ciências de Alimentos, 2015.

1.Licopeno. 2. Suco de Melancia. 3. Membrana Tubular. 3.Membrana de Polissufona. 4. Processo de Microfiltração. 5.Processo de Diafiltração. 6. Corante Natural. I. Cabral, Lourdes Maria Corrêa. (Orient.). II. Gomes, Flavia dos Santos. (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Alimentos. IV. Título.

CDD:572



UFRJ

Aplicação da Tecnologia de Membranas e Microencapsulamento Para Obtenção de Produtos Ricos em Licopeno a Partir de suco de melancia.

**Cássia Soares de Oliveira**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós graduação em Ciência de Alimentos do Instituto de Química, do Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientadoras: Lourdes Maria Corrêa Cabral  
Flávia dos Santos Gomes

Aprovada por:

---

Presidente, Profa. Dra. Lourdes Maria Corrêa Cabral (IQ - UFRJ)

---

Pesquisadora Dra. Flávia dos Santos Gomes (EMBRAPA - CTAA)

---

Prof. Dra. Verônica Maria de Araújo Calado (IQ - UFRJ)

---

Profa. Dra. Suely Pereira Freitas (EQ – UFRJ)

Rio de Janeiro  
2015

## DEDICATÓRIA

Dedico a minha mãe *in memoria*, que sempre lutou para que eu pudesse ter uma boa educação.

Ao meu pai, Jair por todo suporte dado a mim para conclusão de mais essa etapa da minha vida.

Aos meus irmãos pelas orações e palavras de incentivo.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, a Deus por ter realizado um sonho.

À Dra. Lourdes Cabral, pela confiança, carinho e compreensão dedicado a mim durante essa trajetória.

À Dra Flávia Gomes, que desde o começo abriu as portas do mundo da pesquisa para mim.

Ao Cnpq pela bolsa concedida durante o mestrado.

Aos os professores do programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos do Instituto de Química, representados pelo coordenador Prof<sup>o</sup> Alexandre Guedes.

Aos meus colegas da pós-graduação pela troca de experiências nas aulas e nos laboratórios.

Agradeço a família Embrapa pelos bons momentos vividos em laboratório. Enfim, agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho de pesquisa.

## RESUMO

### **APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA DE MEMBRANAS E MICROENCAPSULAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE PRODUTOS RICOS EM LICOPENO A PARTIR DE SUCO DE MELANCIA**

Cássia Soares de Oliveira

Lourdes Maria Correa Cabral, Flavia dos Santos Gomes

Abstract da Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciências de Alimentos, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências de Alimentos.

A melancia de polpa vermelha (*Citrullus lanatus var lanatus*) é considerada uma das principais fontes de licopeno, um pigmento pertencente à classe dos carotenoides cujo consumo vem sendo associado à diminuição do risco de doenças degenerativas, em especial o câncer de próstata. É um fruto tipicamente apreciado para o consumo *in natura*. Entretanto, a ocorrência de frutos fora do padrão de qualidade, a oferta abundante de frutos durante todo o ano, a nova tendência de mercado por produtos contendo ingredientes naturais são fatores que apontam a melancia como uma importante matéria-prima para a obtenção de produtos e ingredientes ricos em licopeno. Em função do seu alto teor de água, a concentração e a secagem figuram como importantes processos para aumentar o potencial de industrialização do fruto. Os processos de separação por membrana são conduzidos em condições brandas de temperatura, preservando os compostos termosensíveis e, portanto, mantêm a qualidade do produto final. Têm sido apontados para o processamento de sucos, tanto para sua conservação como para a concentração, fracionamento e purificação de compostos específicos. A microencapsulação figura como uma alternativa para aumentar a estabilidade de produtos como o licopeno que, em função do alto número de insaturações em sua molécula, é muito susceptível a reações de isomerização e oxidação. Além disso, a encapsulação facilita questões de transporte, estocagem e incorporação do licopeno em sistemas alimentícios. Este trabalho teve como objetivo avaliar o acoplamento dos processos de microfiltração, diafiltração e osmose inversa visando à concentração do licopeno

e remoção de açúcares, podendo-se efetuar a microencapsulação por spray drying a fim de obter um extrato congelado e um produto em pó com alta concentração de licopeno e baixo teor de açúcares, a partir do suco de melancia. A microfiltração foi realizada com membranas cerâmicas de tamanho médio de poros de 0,2  $\mu\text{m}$  e área de permeação de 0,22  $\text{m}^2$ . O processo foi interrompido quando se atingiu fator de concentração volumétrico (FCV) igual a 6 para, então, conduzir-se o processo em regime de diafiltração. A osmose inversa do extrato obtido foi realizada a 30 °C e 60 bar, com membranas compostas de poliamida em um módulo do tipo quadro e placas. O teor de licopeno e a capacidade antioxidante do extrato concentrado aumentaram, respectivamente, 17,7 e 11,6 vezes em relação ao suco original e o teor de açúcares reduziu em, aproximadamente, 50 %. O extrato microencapsulado em um atomizador de bancada, utilizando-se goma arábica, amido modificado e maltodextrina como agentes encapsulantes. Os produtos microencapsulados apresentaram retenção de licopeno em torno de 30 %. Em relação à capacidade antioxidante, a retenção foi de 25% para o pó produzido com amido modificado e 40% para os pós produzidos com goma arábica e maltodextrina, porém foram susceptíveis à degradação durante o armazenamento. O ingrediente em pó mostrou-se eficiente quando aplicado como corante em produtos alimentícios.

Palavras chaves: melancia, licopeno, membranas, corantes  
Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

Agosto 2015



## ABSTRACT

### MEMBRANE TECHNOLOGY AND MICROENCAPSULATION APPLICATION FOR OBTAINING LYCOPENE RICH PRODUCTS FROM WATERMELON JUICE

Cássia Soares de Oliveira

Lourdes Maria Correa Cabral, Flavia dos Santos Gomes

Resumo da Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciências de Alimentos, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências de Alimentos.

The red flesh of watermelon (*Citrullus lanatus var lanatus*) is considered a major source of lycopene, a pigment belonging to the class of carotenoids whose consumption has been associated with decreased risk of degenerative diseases, particularly prostate cancer. It is a fruit typically appreciated for fresh consumption, however, the occurrence of fruit out of the quality standard, the abundant supply of fruit throughout the year, the new trend of the market for products containing natural ingredients are factors pointing watermelon as an important raw material for obtaining products and ingredients rich in lycopene. Due to its high water content, concentration and drying processes are shown as important processes to increase the fruit industrialization potential. Membrane separation processes are conducted under mild temperature conditions, preserving sensitive compounds and thus maintaining the quality of the final product. They have been indicated to the processing of juices, both for conservation and for the concentration, fractionation and purification of specific compounds. In addition, microencapsulation figure as an alternative to increase product stability such as lycopene that, due to the high number unsaturations in its molecule, is very susceptible to isomerization and

oxidation reactions. Furthermore, it is considered to facilitating transportation, storage and incorporation of compounds in food systems. This work aimed to evaluate the coupling of the microfiltration process, diafiltration and reverse osmosis to obtain an extract concentrate lycopene with low content of sugars. A microencapsulation step was done to obtain a powdered product. The microfiltration was performed with ceramic membrane average pore size of 0.2  $\mu\text{m}$  and 0.22  $\text{m}^2$  of permeation area. The process was interrupted when was reached volumetric concentration factor (VGF) equal to 6 to then drive up the process in diafiltration mode. Reverse osmosis of the extract was performed at 30 ° C and 60 bar, with a composite polyamide membrane in a plate and frame system. Lycopene content and antioxidant capacity of the concentrated extract increased, respectively, 17.7 and 11.6 times the original juice and the sugar content reduced by approximately 50%. The extract was microencapsulated in a bench spray drier using gum arabic, modified starch and maltodextrin as encapsulating agents. The lycopene retention in microencapsulated products was around 30%. In relation to the antioxidant capacity retention, it was 25% for the powder produced with modified starch and 40% for Arabic gum and maltodextrin, but they were susceptible to degradation during storage. The powder ingredient was shown to be effective when applied as dye in food products.

Key words: watermelon, lycopene, membranes, colorants

## FIGURAS

Figura 1 - Principais carotenoides encontrados na natureza. ....	21
Figura 2 - Estrutura da molécula de licopeno .....	22
Figura 3- Isômeros cis do licopeno .....	23
Figura 4 - Representação de um processo de separação por membranas.....	24
Figura 5 - Representação de um processo de diafiltração.....	27
Figura 6 - Comportamento do fluxo de permeado em função do tempo de processo .....	29
Figura 7- Diagrama Esquemático do Processo .....	36
Figura 8 - Despoldamento da melancia .....	37
Figura 9 - Representação esquemática do sistema de microfiltração .....	39
Figura 10 - Representação esquemática do sistema de osmose inversa. ....	40
Figura 11 - Spray Dryer de bancada utilizado nos ensaios.....	42
Figura 12 - Fluxo mássico do processo de diafiltração/microfiltração (DF/MF).....	51
Figura 13 - Fluxo mássico do processo de microfiltração/diafiltração (MF/DF) .....	52
Figura 14 - Fluxo de permeado durante o processo de microfiltração/diafiltração. ...	54
Figura 15 - Comportamento do fluxo de permeado do processo de Osmose Inversa. .....	58
Figura 16 - Diagrama CIELAB com sequência de ângulos e cores e orientação do ângulo de nuances (ângulo Hue).....	74
Figura 17 - Amostras de iogurte com e sem adição de corante .....	75
Figura 18 - Amostra de bolo sem e com adição de corante.....	76

## TABELAS

Tabela 1 - Composição química da melancia <sup>1</sup> .....	20
Tabela 2 - Caracterização físico-química do suco de melancia <i>in natura</i> .....	49
Tabela 3 - Análise cromatográfica do perfil de carotenoides do suco <i>in natura</i> <sup>1,2</sup> . ....	50
Tabela 4 - Comparação de gasto de água nos processos DF/MF e MF/DF. ....	52
Tabela 5 - Análise físico-química das frações de alimentação e retido dos processos de microfiltração/diafiltração <sup>1</sup> . ....	57
Tabela 6 - Resultados do perfil de açúcares das frações geradas no processo de microfiltração/ diafiltração.....	58
Tabela 7 - Caracterização das frações do processo de osmose inversa. ....	60
Tabela 8 - Análise cromatográfica do perfil de carotenoides do suco retido na osmose inversa <sup>1</sup> .....	62
Tabela 9 - Análise de cor do extrato de licopeno da osmose inversa <sup>1</sup> .....	62
Tabela 10 - Caracterização físico-química dos pós obtidos com diferentes agentes encapsulantes. ....	63
Tabela 11 - Análise cromatográfica do perfil de carotenoides dos pós obtidos por spray dryer. ....	64
Tabela 12 - Análise colorimétrica dos pós elaborados com maltodextrina, amido modificado e goma arábica. ....	65
Tabela 13 - Estabilidade do licopeno nos pós obtidos durante o armazenamento....	69
Tabela 14 - Teor de licopeno do pó e dos produtos obtidos após incorporação e processamento dos produtos avaliados. ....	71
Tabela 15 - Análise instrumental de cor das amostras de iogurte e bolo com incorporação do pó de licopeno. ....	73

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>16</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>17</b>
3.1 MELANCIA	17
3.1.1 Cultivo e características da cultura da melancia	18
3.1.2 Composição química	19
3.2 CAROTENOIDES	20
3.2.1 Licopeno	22
3.3 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	24
3.3.1 Tipos e características das membranas	25
3.3.2 Microfiltração	26
3.3.3 Diafiltração	27
3.3.4 Osmose inversa	28
3.3.5 Fatores que podem interferir nos processos de separação por membranas	28
3.4 MICROENCAPSULAÇÃO	29
3.5 CORANTES	31
3.5.1 Corantes naturais	33
4.1. MATERIAL	35
4.1.1 Matéria-prima	35
4.1.2 Membranas	35
4.1.3 Materiais de parede	35
4.2. MÉTODOS	35
4.2.1 Obtenção do suco	37
4.2.2 Testes preliminares de microfiltração/diafiltração para concentração e purificação do extrato de licopeno	38
4.2.3 Osmose inversa (OI)	39
4.2.4 Parâmetros de acompanhamento dos processos com membranas	40

4.3.12 Estudo da estabilidade das microcápsulas de licopeno.....	47
4.3.13 Aplicação do pó obtido como corante .....	47
4.3.14 Análise estatística dos dados.....	48
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>49</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUCO DE MELANCIA.....	49
5.2 TESTES PRELIMINARES.....	50
5.2.1 Avaliação da influência do desenho experimental no teor de sólidos solúveis residual e fator de concentração do processo. ....	50
5.2.2 Processamento contínuo de microfiltração/diafiltração.....	53
5.2.3 Osmose Inversa .....	58
5.3 MICROENCAPSULAÇÃO DO LICOPENO DO SUCO CONCENTRADO DE MELANCIA .....	62
5.3.1 Caracterização morfológica das micropartículas .....	65
5.3.2 Análises do tamanho de partícula .....	67
5.3.3 Estabilidades do licopeno das microcápsulas com os diferentes materiais de parede....	68
5.4 APLICAÇÃO DO INGREDIENTE EM PÓ EM ALIMENTOS .....	71
5.4.1 Avaliação do teor de licopeno dos produtos elaborados .....	71
5.4.2 Avaliação de cor dos produtos elaborados .....	72
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>77</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>78</b>
<b>8. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>80</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A melancia (*Citrullus lanatus* var *lanatus*) pertence à família das cucurbitáceas. É um fruto originário da África que, ao ser introduzido no Brasil, adaptou-se muito bem às condições climáticas do país.

Apresenta uma produção anual de, aproximadamente, 2 milhões de toneladas/ ano (IBGE, 2012) que se destina, principalmente, ao consumo *in natura*. No entanto, fatores como o ataque de fungos e doenças, sazonalidade de consumo e deformidade dos frutos podem atuar para a ocorrência de perdas e queda na produtividade de frutos adequados ao consumo direto, de forma que o aproveitamento desses pode ser relevante do ponto de vista econômico e ambiental.

Apesar de possuir baixo valor nutricional quando comparada a outros frutos tropicais (ALMEIDA, 2003), a polpa de melancia apresenta um elevado teor de licopeno, carotenoide que confere a cor vermelha do fruto, com elevada capacidade antioxidante, cuja ingestão tem sido relacionada à diminuição do risco de diversos tipos de cânceres, como o de próstata e pulmão, assim como de doenças cardiovasculares (QUEK, 2007).

A alta produtividade e composição química específica do fruto tornam a matéria-prima promissora para obtenção de ingredientes, principalmente corantes e antioxidantes naturais, que podem ser utilizados em diversas formulações tanto pelas indústrias de alimentos, medicamentos e cosméticos.

Aliado a isso, a mudança de comportamento do consumidor, cada vez mais preocupado com saúde e bem-estar; representa para a indústria alimentícia o desafio e a oportunidade de colocar no mercado produtos inovadores de alto valor agregado.

Entretanto, devido ao seu alto teor de água, dificilmente são encontrados produtos industrializados a partir da melancia. Nesse sentido, a concentração do suco de melancia é um processo que pode gerar produtos ricos em licopeno. Comparado com os processos convencionais de concentração, os processos de separação por membranas apresentam-se como uma opção para minimizar os efeitos adversos do calor uma vez que operam em condições amenas de temperatura, em geral, não envolvendo mudança de fase e com menor gasto de

energia. Além disso, dependendo da seletividade da membrana, é possível fracionar e/ou concentrar diferentes compostos.

No entanto, apesar de todas as vantagens dos processos com membranas, o alto grau de instauração da molécula de licopeno torna-o muito susceptível à isomerização e/ou oxidação durante o processamento e estocagem, dificultando sua utilização como ingrediente pela indústria. Desta maneira, a microencapsulação figura como uma alternativa interessante para aumentar a estabilidade deste composto, de forma a facilitar questões de transporte, armazenamento e estocagem, assim como sua incorporação em sistemas alimentícios, minimizando a perda de suas propriedades funcionais (XIE et al., 2008; FUCHS et al., 2006).

A secagem por atomização (*spray drying*) é o método de microencapsulação mais comumente utilizado na indústria de alimentos. No entanto, produtos como sucos de fruta podem apresentar problemas de pegajosidade e alta higroscopicidade durante a secagem, devido ao seu alto conteúdo de açúcares e ácidos de baixa massa molecular, promovendo a adesão do pó às paredes do secador, dificuldade de manipulação, empastamento e compactação (BHANDARI et al., 1993). Desta forma, a adição do processo de diafiltração previamente à secagem pode ser sugerida para a prevenção deste tipo de problema. Trata-se de um processo com membranas, no qual ocorre uma “lavagem” de determinada solução, visando à remoção de determinado soluto. No caso do suco de melancia, a diafiltração pode promover a redução do teor de açúcares, facilitando sua posterior passagem pelo *spray dryer*.

Nesse contexto, o presente trabalho apresenta o estudo do acoplamento dos processos de separação por membranas, mais especificamente microfiltração, diafiltração e osmose inversa visando à concentração do licopeno e remoção de açúcares podendo-se efetuar a microencapsulação por *spray drying* a fim de desenvolver um extrato congelado e de um produto em pó com alta concentração de licopeno e baixo teor de açúcares, a partir do suco de melancia.



## 2. OBJETIVOS

Este trabalho teve com objetivo geral a obtenção de um extrato congelado e de um produto em pó com alta concentração de licopeno e baixo teor de açúcares, a partir do suco de melancia, utilizando processos com membranas e microencapsulação por *spray drying*.

Os objetivos específicos foram:

- Obter uma fração de suco de melancia concentrada em licopeno e com baixo teor de açúcares pelos processos de microfiltração e diafiltração;
- Obter um extrato concentrado em licopeno pelo processo de osmose inversa;
- Obter um pó estável rico em licopeno pelo processo de microencapsulação por *spray drying*;
- Caracterizar o pó obtido em relação à sua composição química e capacidade antioxidante;
- Avaliar a estabilidade do extrato concentrado obtido durante o armazenamento sob congelamento;
- Avaliar a estabilidade do pó obtido durante o armazenamento à temperatura ambiente;
- Aplicar o pó obtido como corante natural em dois tipos de alimentos: bolo e iogurte.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 MELANCIA

A melancia é uma planta originária das regiões tropicais da África Equatorial, sendo também encontrada em grande diversidade na Índia. Pertence à família Curcubitaceae, gênero *Citrullus* e espécie *Citrullus lanatus* variedade *lanatus* (ALMEIDA, 2003).

A introdução do plantio de melancia no Brasil ocorreu no século XVII por escravos africanos, oriundos principalmente das tribos Sudaneses e Banto, que habitavam as áreas de origem da melancia na África. Devido a excelentes condições climáticas para o seu desenvolvimento as mesmas entraram no Brasil desde o Rio de Janeiro até o Maranhão e, em seguida, avançaram para o interior do nordeste brasileiro à medida que o território iria sendo ocupado (SALDANHA, 1989).

Segundo a FAO, em 2009 a produção mundial de melancia foi de cerca de 98,2 milhões de toneladas, representando um total de 13,7% da produção de frutas no mundo. A China é, atualmente, o maior produtor, seguida pela Turquia, Irã e Brasil.

Atualmente, é uma das mais importantes oleráceas produzidas e comercializadas no Brasil, sendo superada apenas pelas culturas do tomate, batata e cebola (EMBRAPA, 2007). Desde 1990, a produção brasileira aumentou, aproximadamente, 13 vezes, passando de 146 mil toneladas em para 2 milhões de toneladas em 2011. De acordo com o IBGE (2012), 28 estados brasileiros produzem melancia, sendo dez destes responsáveis por 85% do volume produzido, sendo o Rio Grande do Sul, Goiás, Bahia, São Paulo e Rio Grande do Norte os principais produtores. Alguns estados, como Espírito Santo e Distrito Federal são produtores recentes do fruto.

### 3.1.1 Cultivo e características da cultura da melancia

No Brasil, a atividade produtiva de melancia ocorre tanto nas grandes empresas produtoras de frutas quanto em grupos familiares. Entretanto, devido a características da cultura, como sua rusticidade, menor investimento de capital e rápido retorno em relação às outras oleráceas, os agricultores familiares representam a maioria dos envolvidos na produção do fruto (EMBRAPA, 2007).

O cultivo pode ser realizado sob irrigação ou em condições de sequeiro. Diferentemente do cultivo irrigado, que pode ocorrer durante todo o ano onde se utiliza cultivares comerciais, a produção em regime de sequeiro, onde se utiliza as variedades locais apenas uma vez por ano, durante o período chuvoso, apresentam grande variabilidade quanto às características de aparência externa, cor da polpa, teor de açúcar, conservação pós-colheita, entre outras.

Segundo Castellani e Cortez (1995), a temperatura é considerada o fator climático mais importante para a cultura, influenciando diretamente nos processos de germinação, no desenvolvimento vegetativo, na abertura das flores e no sabor dos frutos de forma que temperaturas entre 20 e 30 °C são consideradas ótimas para cada uma dessas fases.

A melancia é uma planta anual, herbácea, de hábito de crescimento rasteiro, com ramificações sarmentosas e pubescentes. O caule é constituído de ramos primários e secundários, que podem assumir disposição radial. As folhas têm disposição alternada e, geralmente, apresentam limbo com contorno triangular, recortado em três ou quatro pares de lóbulos, de 15 - 20 cm de comprimento e de margens arredondadas. Possuem gavinhas — folhas modificadas — que auxiliam na fixação da planta ao solo. A partir de cada nó se origina uma folha e uma gavinha, sendo que a partir do terceiro, cada nó também dá origem a flores.

As variedades de melancia cultivadas possuem frutos de diversos tamanhos — 1 kg a mais de 30 kg —; formas — circular, elíptica - larga e alongada —; cores da superfície externa — verde cana, verde-claro, verde-escuro, amarelo, com ou sem listras — e interna —vermelho, rosa, amarelo e branco — e inúmeros sabores.

A polpa é formada de tecido placentar, que é a principal parte comestível do fruto. Este tecido tem a coloração vermelha por causa da presença de licopeno ou amarelada em consequência da presença de carotenos e xantofilas. Frutos de

materiais silvestres possuem amargor acentuado da polpa — “flesh bitterness” — que é atribuído à presença de cucurbitacina, um triterpenoide tetracíclico oxigenado, que é raro nas atuais variedades cultivadas (EMBRAPA, 2009).

### 3.1.2 Composição química

Em comparação com os frutos tropicais, a melancia de polpa vermelha destaca-se pelo agradável sabor doce, porém é considerada uma fruta de valor nutritivo reduzido pelo conteúdo vitamínico mediano (ALMEIDA, 2003).

Assim como outros frutos da família *Curcubitaceae*, a melancia é rica em água e açúcares.

Aproximadamente, 90% de sua composição é constituída de água. Os principais açúcares presentes são glicose, frutose, sacarose e maltose, sendo os teores de glicose e frutose mais altos que os teores de sacaroses e maltose. Possui, ainda, pequena quantidade de vitamina C e sais minerais como ferro, cálcio e fósforo (MIRANDA, 2005).

A melancia se encontra entre as oleráceas mais pobres em proteína e riboflavina, porém é rica em citrulina (precursor do aminoácido arginina) (EMBRAPA, 2009).

A cor vermelha da polpa da melancia é devida ao licopeno, um pigmento da classe dos carotenoides. Este não é precursor da vitamina A, entretanto possui importantes propriedades antioxidantes.

A Tabela 1 apresenta a composição química média da melancia.

Tabela 1 - Composição química da melancia<sup>1</sup>.

Constituinte	Teor (%)	Vitaminas	Teor	Minerais	Teor
Água	93	Vitamina A (UI)	590	Cálcio (mg)	7
Gordura	0,5	Tiamina (mg)	0,03	Fósforo (mg)	10
Proteína	0,2	Riboflavina (mg)	0,03	Sódio (mg)	1
Carboidrato	6,4	Niacina (mg)	0,2	Potássio (mg)	100
Fibra	0,3	Ácido ascórbico (mg)	7	Magnésio (mg)	10,2
		Vitamina B6 (mg)	0,07	Ferro (mg)	0,5
		Àc. Pantotênico (mg)	0,03	Zinco (mg)	0,09
		Ácido fólico (mcg)	8	Cobre (mg)	0,2
		Biotina (mcg)	3,6		

Fonte: Almeida (2003).

<sup>1</sup> = valores expressos por 100g de parte comestível.

### 3.2 CAROTENOIDES

Os carotenoides são substâncias tetraterpênicas, formadas por oito unidades de isopreno, de tal modo que a ligação isoprênica sofre reversão na parte central da molécula, e dessa maneira os dois grupos metílicos centrais ficam separados por três carbonos (BOOBIO, 1989).

Compreendem o maior grupo de pigmentos naturais distribuído na natureza. Eles são sintetizados através de um sistema de defesa aos processos de agressão ambiental sofrido pelas plantas e microrganismos (UENOJO *et al*, 2007).

Segundo RODRIGUEZ- AMAYA (2001), os carotenoides são divididos em dois grupos: os carotenos que são os formados apenas por carbono e hidrogênio e as xantofilas que, além de serem formados por carbono e hidrogênio, apresentam um derivado oxigenado.

A Figura 1 apresenta a estrutura dos principais carotenoides encontrados na natureza.

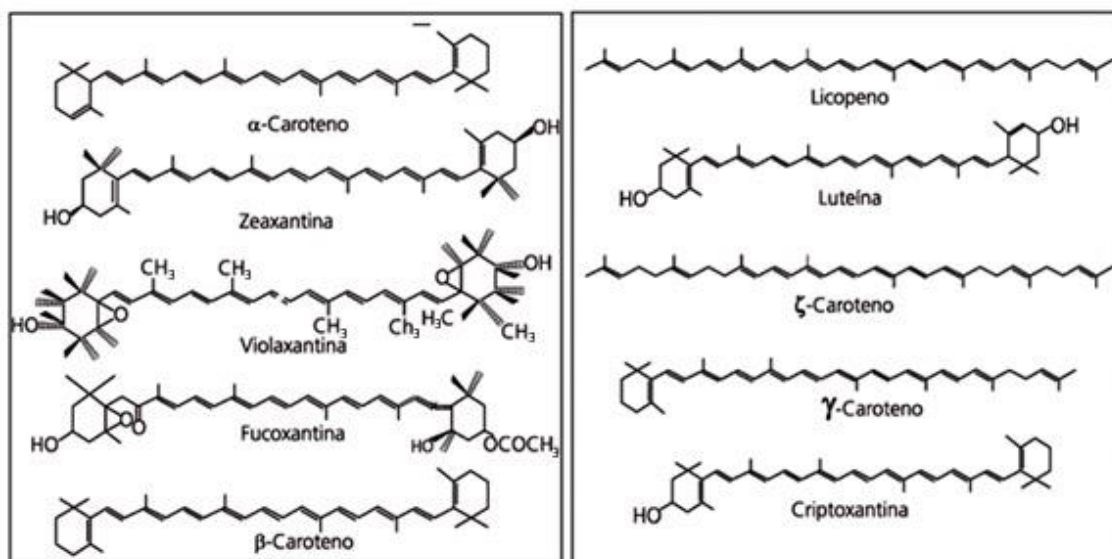


Figura 1 - Principais carotenoides encontrados na natureza.

Fonte: Gomes, 2010.

São antioxidantes naturais, hidrofóbicos, solúveis em solvente orgânico e sensíveis a temperaturas, ácidos, luz e em contato com ar sofrem degradação.

Em geral, possuem cor intensa em função do grande número de insaturações conjugadas presentes em suas moléculas. Quanto maior o número dessas insaturações, mais intensa será a cor do composto. A posição das bandas de comprimento de onda de carotenoides é afetada pela natureza do cromóforo, ou seja, pelo número de duplas ligações conjugadas da molécula e pela natureza da dupla ligação (na cadeia ou em anel), por exemplo. A adição de uma dupla ligação carbono-carbono a um composto, sem outras modificações na sua molécula, desloca a absorvância máxima desse composto para um comprimento de onda maior (BOOBIO, 1989).

A relevância dos estudos que tem ocorrido sobre carotenoides se deve as inúmeras funções que desempenham na natureza e na saúde humana. Em humanos, participam da modulação imunológica, protegem contra o câncer e doenças cardiovasculares, previnem catarata e melhoram a acuidade visual, além da reconhecida ação como agentes precursores de vitamina A e atividade

antioxidante (RODRIGUEZ-AMAYA e KIMURA, 2004; DAVIES e MORELAND, 2004).

### 3.2.1 Licopeno

O licopeno (Figura 2) é um tetraterpeno acíclico (C<sub>40</sub>), sendo esse constituído por oito unidades isoprenoides de cinco carbono (C<sub>5</sub>).

A biossíntese dos carotenoides é, de certa forma, um processo complexo. Entretanto, de uma forma simplificada, diz-se que o licopeno é formado a partir do fitoeno, considerado o carotenoide precursor dos demais, por meio de reações de ciclização, hidrogenação, desidrogenação, migração de dupla ligação, oxidação ou por uma combinação desses processos (GOODWIN, 1980, GROSS, 1987).

Apresenta onze duplas ligações conjugadas e duas não conjugadas ao longo de sua cadeia poliênica e possui massa molecular igual a 536,85 Da.

Como ocorre na maioria dos carotenoides, o espectro de absorção do licopeno apresenta um valor máximo em três comprimentos de onda ( $\lambda$ ) diferentes, resultando em um espectro com três picos de absorção. Com sua estrutura acíclica e onze duplas conjugadas, o licopeno é vermelho e absorve em comprimentos de maiores (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001). Bindl e colaboradores (1970) citado por Goodwin (1980b) reportaram valores de absorção máxima de licopeno, em hexano, iguais a 448 nm, 473 nm e 504 nm.

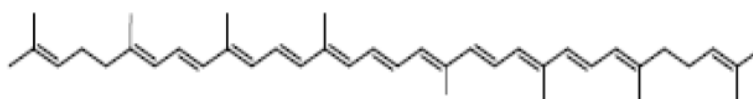


Figura 2 - Estrutura da molécula de licopeno

O licopeno não apresenta o anel  $\beta$ -ionona como outros carotenoides, sendo assim não apresenta atividade pró-vitamina A (AGARWAL E RAO, 2000).

Entretanto, o mesmo apresenta uma considerável atividade antioxidante que se dá pela capacidade de sequestrar o oxigênio singlete e desativar radicais livres provenientes de processos metabólicos oxidativos. Sendo considerado por Di

Mascio e colaboradores (1989) como o antioxidante mais potente entre os carotenoides.

As onze duplas ligações do licopeno podem fazer com que ocorram outras formas geométricas, ou seja, seus isômeros. Contudo, devido a impedimentos estéricos, apenas 72 isômeros *cis* são encontrados na natureza (NGUYEN ESCHWARTZ, 1999). A Figura 3 apresenta os isômeros *cis* frequentemente encontrados.

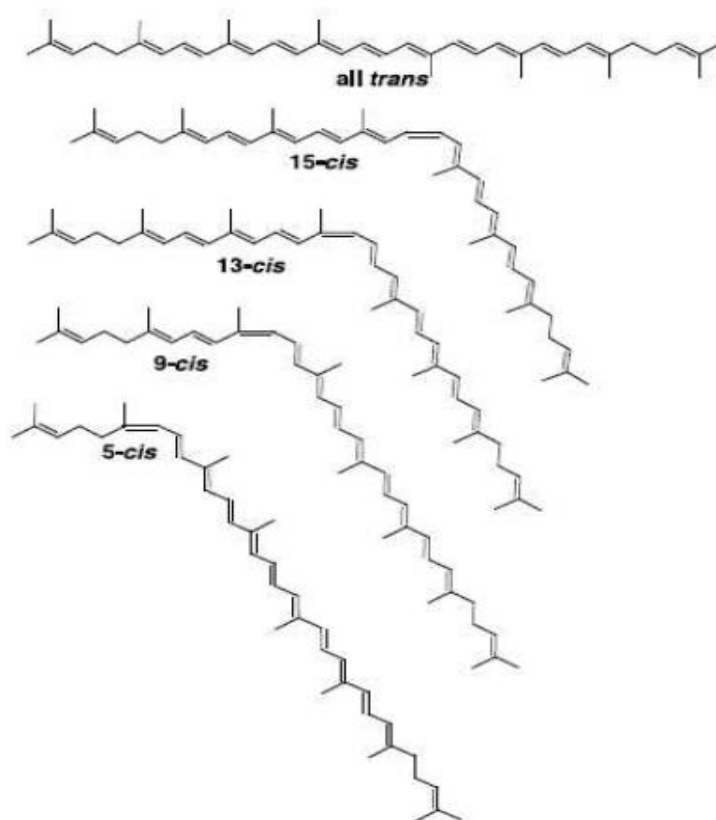


Figura 3 – Isômeros de Cis do Licopeno



### 3.3 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

O primeiro estudo que se tem notícia utilizando membranas data de 1748, realizado por um francês chamado Abade Nollet, no qual, emergiu em água pura um copo contendo destilado de vinho e vedado com uma bexiga de origem animal. Após certo tempo, observou-se o estufamento e, em alguns casos, o rompimento da membrana, evidenciando, com esta experiência, a permeabilidade e a seletividade da mesma.

Na década de 30, os processos de separação por membranas (PSM) como diálise e a microfiltração já eram utilizados em pequena escala, mas somente no final da década de 50 os PSM deixaram de ser uma curiosidade científica e de laboratório (HABERT *et al.*, 2006).

A membrana é definida como uma barreira seletiva no qual separa duas fases, total ou parcialmente, de espécies químicas que serão transportadas por essa barreira por meio de uma força motriz (HABERT *et al.*, 2006). A Figura 4 representa um processo de separação por membranas.

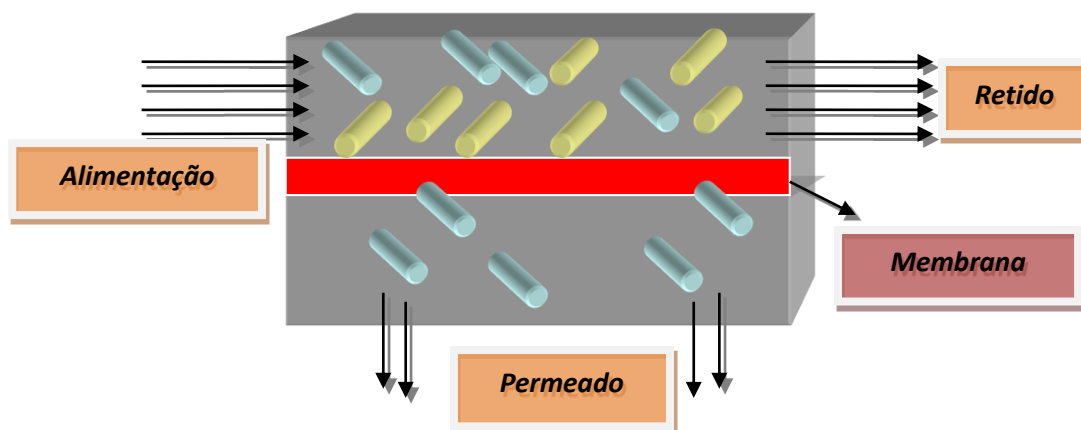


Figura 4 - Representação de um processo de separação por membranas

O que define os diferentes processos por membrana são o tipo da membrana e a força motriz utilizada em cada um deles: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, diálise, osmose inversa, evaporação osmótica, pervaporação são diferentes processos que utilizam membranas (PORTER, 1990).

A força motriz atuante sobre os componentes individuais da alimentação realiza o transporte através da membrana devido a uma relação direta entre essa mesma força e a taxa de permeação, que pode ser apresentado pela equação fenomenológica 1.

$$J = -A \cdot dX/dx \quad \text{Eq. 1}$$

Onde: A = coeficiente fenomenológico que relaciona fluxo e força motriz e pode ser expresso como: coeficiente de difusão (D, lei de Fick), coeficiente de permeabilidade ( $L_p$ , lei de Darcy), difusividade térmica ( $\alpha$ , lei de Fourier), viscosidade cinemática ( $\nu$ , lei de Newton) e condutividade elétrica ( $1/R$ , lei de Ohm) ( Mulder,1991).

$dX/dx$  = força motriz, expressa como gradiente de X (temperatura, concentração ou pressão).

### 3.3.1 Tipos e características das membranas

As membranas apresentam diferença na morfologia, isso dependendo da sua aplicação, e são classificadas em duas categorias: porosas e densas. Ambas podem apresentar-se como isotrópicas, quando apresentam as mesmas características morfológicas ao longo da sua espessura ou anisotrópicas, quando não apresentam as mesmas características morfológicas ao longo da sua espessura (HABERT,2006).

De acordo com Mulder (1991), as membranas porosas apresentam poros. O solvente e as partículas de baixa massa molar passam através da membrana enquanto solutos com tamanhos maiores do que os poros da membrana são retidos.

As membranas porosas são utilizadas em processos de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração, cuja seletividade é caracterizada pelo tamanho das moléculas da solução e os poros da membrana. Por apresentarem poros maiores que o tamanho médio das moléculas a serem permeados; o solvente passa junto com as partículas de baixa massa molar, enquanto o soluto de maior tamanho fica retido na membrana (MULDER,1991).

Nas membranas densas não há poros e o transporte ocorre por sorção e difusão ativa (MULDER, 1991).

As membranas densas são utilizadas no PSM de osmose inversa no qual tem como característica a aplicação de uma força motriz fazendo com que a seletividade se dê pela diferença de pressão aplicado no sistema. Isso ocorre devido inexistência de poros na membrana levando a um transporte através da membrana de sorção e difusão ativa.

As membranas compostas são membranas heterogênicas, com uma camada fina chamada de pele posicionada em cima de um suporte poroso.

### 3.3.2 Microfiltração

A microfiltração (MF) aparece como o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica. Utiliza membranas com poros na faixa entre 0,1 e 10  $\mu\text{m}$  (100 e 10.000 nm) e, portanto, é indicada para a retenção de materiais em suspensão. Como apresentam poros, são consideradas relativamente abertas e as pressões empregadas como força motriz para o transporte são pequenas, dificilmente ultrapassam 3 bar. Na microfiltração o solvente e todo o material solúvel permeia a membrana. Apenas o material em suspensão é retido (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006).

A principal desvantagem da aplicação dos processos que utilizam membranas porosas é a diminuição do fluxo de permeado em função de diversos fatores como a polarização de concentração e ao *fouling*, representado pela formação de camada gel, adsorção e entupimento dos poros da membrana. Esses fatores podem ser minimizados por meio de pré-tratamentos que promovam uma diminuição dos sólidos em suspensão presentes na polpa como a centrifugação, tratamento enzimático ou o refino, ou ainda através de alterações das condições de processamento (VAILLANT et al., 1999, MATTA et al., 2004, CRUZ, 2008).

### 3.3.3 Diafiltração

A diafiltração é uma maneira diferente de operar os processos de membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz. Consiste basicamente em operar os processos de MF ou de UF com uma alimentação contínua de solvente em vazão igual de permeado, realizando-se, na realidade, uma “lavagem” da solução problema. Ela é utilizada quando se deseja purificar um determinado soluto de uma solução, em que os componentes são compostos de dimensões menores do que as do soluto de interesse. Uma vez alcançada a pureza desejada, interrompe-se a adição de solvente e, se necessário, pode-se efetuar a concentração do soluto purificado (HABERT,2006). A representação de um processo de diafiltração está apresentada na Figura 5.

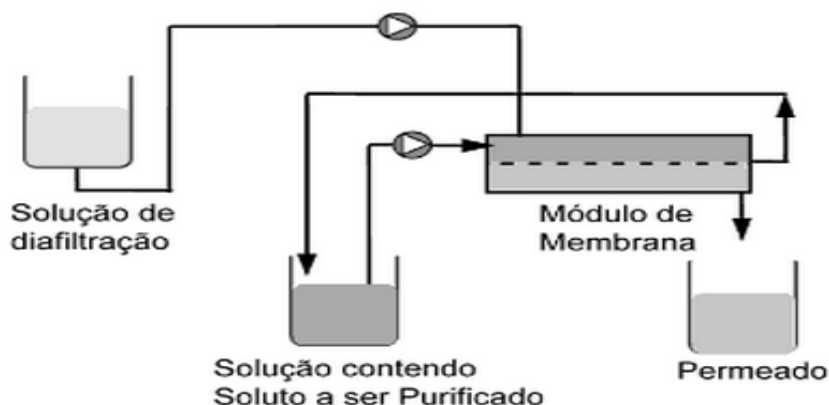


Figura 5 - Representação de um processo de diafiltração.

A diafiltração vem sendo utilizada como uma técnica de purificação de macro microsolutos com fluxo de permeado economicamente aceitável por diversos autores em diferentes áreas.

Foi inicialmente introduzida por Blatt et al (1968). Simon et al (2002) utilizaram a técnica para dessalinizar gelatina de peixe previamente concentrada por ultrafiltração. Em outro estudo, Hammady e colaboradores (2006) adotaram a diafiltração como processo de lavagem e recuperação para a conservação das características de tamanho de partícula de nanoesferas de DNA carregado.

### 3.3.4 Osmose inversa

No processo de osmose inversa o solvente passa através de uma membrana densa semipermeável, da região de maior concentração para a de menor concentração de soluto. Para que ocorra essa permeação é aplicada uma pressão na solução concentrada superior à pressão osmótica da mesma (MULDER,1991).

O solvente é constituído basicamente de água, pois as membranas densas retêm solutos de muito baixa massa molecular como sais, açúcares simples ou demais moléculas com massa molecular acima de 50 Daltons (HABERT et al., 2006).

O fluxo efetivo da água pode ser representado pela equação 2.

$$J=A (\Delta P-\Delta \pi) \quad \text{Eq. 2}$$

Em que:

A = coeficiente de permeabilidade (função da solubilidade e da difusividade)

$\Delta P$  = diferença de pressão aplicada

$\Delta \pi$  = diferença de pressão osmótica

### 3.3.5 Fatores que podem interferir nos processos de separação por membranas

A polarização de concentração e *fouling* são os principais fatores que podem interferir o escoamento do permeado.

A polarização por concentração caracteriza-se pelo acúmulo de soluto na superfície da membrana que promove um aumento da concentração e, como consequência, um fluxo difusivo em direção à corrente de alimentação.

O *fouling* é caracterizado pela diminuição do fluxo de permeado ao longo do tempo do processamento. Esse fenômeno se deve pelo acúmulo de solutos da alimentação que não permeiam a membrana, ou mesmo componentes permeáveis que podem promover a formação de camada gel, adsorção e o entupimento dos poros da membrana. Esses fatores comportam-se como resistências ao transporte

através da membrana com consequente diminuição do fluxo de permeado (CHERYAN, 1998).

Nos processos que empregam membranas porosas e a pressão como força motriz, o fluxo de permeado será convectivo, e nestes casos, os efeitos de entupimento podem ocorrer, o que não ocorre em membranas densas.

Como o fluxo de permeado é influenciado pela pressão e temperatura, essas variáveis podem ser ajustadas de modo a favorecer o escoamento e modificar as propriedades reológicas do fluido, minimizando os efeitos de tais fatores e, com isso, garantir maiores rendimentos operacionais (CRUZ,2013). A Figura 6 apresenta o comportamento típico do fluxo de permeado em processos de separação por membranas.

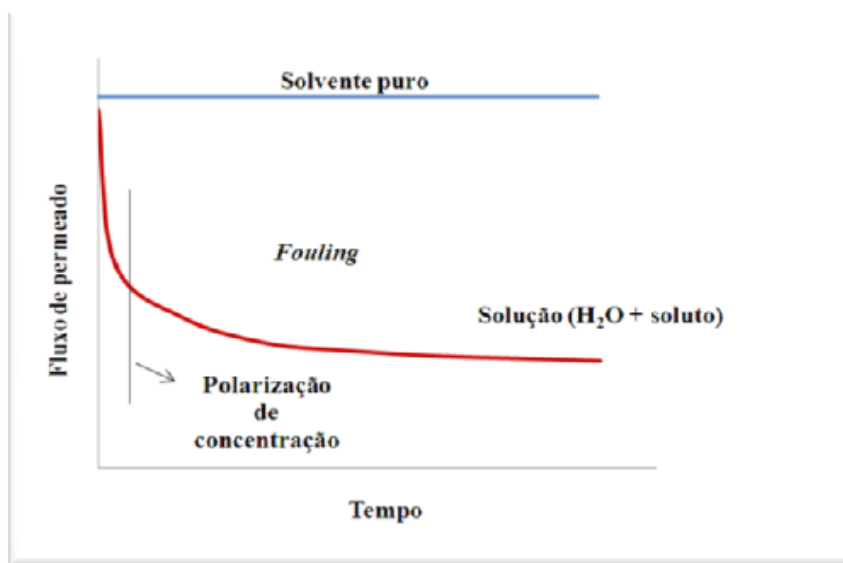


Figura 6 - Comportamento do fluxo de permeado em função do tempo de processo

Fonte: HABERT et al., 2006.

### 3.4 MICROENCAPSULAÇÃO

A secagem por atomização ou *spray drying* data do século XVIII, mas somente na década de 1920 passou a ser aplicada em nível industrial. Por essa técnica, o líquido que alimenta o sistema é aspergido finamente, entrando em

contato com uma corrente de gás aquecido a temperaturas superiores a 100°C e dessa forma, ele é instantaneamente evaporado, formando o produto em pó (GHARSALLAOUI et al., 2007). Os líquidos a serem processados podem ser emulsões, soluções ou suspensões, sendo que em algumas situações, dependendo da composição da alimentação, o processo de secagem pode vir a ser um processo de microencapsulação, no qual alguns compostos são protegidos por matrizes poliméricas.

A microencapsulação é um processo pelo qual partículas ou gotículas são revestidas por um material de parede, formando as microcápsulas. A matriz que constitui o material de parede pode ser homogênea ou heterogênea e as propriedades requeridas das cápsulas como proteção química e mecânica, liberação controlada, ou outras, podem ser atingidas manipulando-se a composição da matriz. Por outro lado, o material a ser revestido pode ser composto por sólidos, líquidos ou gases (GHARSALLAOUI et al., 2007). Os primeiros produtos encapsulados foram obtidos em meados de 1950, embora os estudos tenham sido iniciados na década de 1930. Por muito tempo, a microencapsulação ficou restrita às indústrias farmacêuticas, principalmente por permitir a liberação controlada do princípio ativo, mascarar sabores indesejáveis e aumentar a estabilidade de formulações (GIBBS et al., 1999). Em alimentos, os estudos sobre microencapsulação se iniciaram na década de 1960, com óleos essenciais, visando evitar a perda de voláteis, promover liberação controlada de aromas e reduzir a oxidação (RÉ, 1998).

Para os compostos bioativos, como os compostos fenólicos, a microencapsulação vem sendo largamente avaliada e testada devido aos ganhos efetivos com a estabilidade, aumento da meia-vida e, redução dos sabores desagradáveis, quando comparado ao uso dos mesmos compostos na forma livre. Os agentes de parede mais utilizados são amidos, amidos modificados, maltodextrinas, goma arábica, misturas destes agentes (FANG e BHANDARI, 2010), mas também quitosana (KOSARAJU et al., 2006), fibra de frutas (CHIOU e LANGRISH, 2007) e emulsão lipoproteica de lecitina de soja e caseinato de sódio (KOSARAJU et al., 2008).

As microcápsulas podem ser formadas por diversas técnicas como a secagem por atomização, coacervação, aprisionamento em lipossomas,

revestimento em leite fluidizado, revestimento por extrusão, dentre outros. A microencapsulação por *spray drying*, por sua vez, vem sendo mais largamente empregada pela indústria alimentícia pelo baixo custo relativo aos demais processos como liofilização que chega a ser 30 a 50 vezes superior (GHARSALLAOUI et al., 2007). Outra característica importante da microencapsulação por *spray drying*, que tem favorecido sua disseminação em alimentos, é que a rápida formação das cápsulas protege o material do núcleo mesmo sob as condições de temperatura elevada, permitindo assim poucas perdas e preservação, inclusive, de compostos termo sensíveis, como os compostos fenólicos (FANG E BHANDARI, 2010).

Ferrari *et. al* (2012) avaliando a influência da temperatura do ar de secagem e a concentração de maltodextrina no encapsulamento de polpa de amora-preta verificaram a redução da umidade, da atividade de água e do conteúdo de antocianinas, além da formação de partículas maiores e mais higroscópica quando utilizaram as temperaturas mais altas.

Janiszewska *et. al* (2014) obtiveram maior estabilidade do pigmento amarelo da beterraba e menor no pigmento violeta quando utilizaram maltodextrina como agente carreador.

Shishir *et. al* (2014) verificaram que a atomização de polpa de goiaba rosa produziu um pó de qualidade em termos de teor de umidade final, tamanho de partícula, densidade, recuperação de pó, fluidez e cor utilizando-se temperatura de entrada de 150 °C com 15% de maltodextrina.

### 3.5 CORANTES

Dentre a larga gama de aditivos atualmente utilizados pela indústria de alimentos, os corantes desempenham um importante papel para a aparência de produtos processados de forma a torna-los mais atrativos.

Por definição, corantes alimentícios são aditivos alimentares adicionados intencionalmente nos alimentos com a finalidade de proporcionar e/ou intensificar sua coloração tornando a aparência sensorial do produto mais agradável aos olhos do consumidor final (ANVISA, 2007).



Existem três categorias de corantes permitidos pela legislação para uso em alimentos: os corantes artificiais, o corante caramelo e os corantes naturais. Corante artificial é a substância obtida por processo de síntese cuja composição química é definida. O corante caramelo, por sua vez, é o produto obtido a partir de açúcares pelo aquecimento em temperatura superior ao seu ponto de fusão. Já o corante natural, é o pigmento ou corante inócuo extraído de substância vegetal ou animal (ANVISA,2007).

Há muito tempo, os corantes sintéticos vêm sendo amplamente utilizados em diversos tipos de produtos, desde alimentos e bebidas a fármacos e tecidos. Estes vêm sendo preferidos não somente função do seu baixo custo e uniformidade na cor conferida, mas, principalmente, devido à sua estabilidade frente às diversas condições de processamento (ADITIVOS & INGREDIENTES, 2009).

Entretanto, a opção por alimentos que contribuam para uma alimentação mais equilibrada vem sendo um fator importante nas decisões de compra do consumidor. Essas novas escolhas têm levado também a preferências instintivas em relação ao consumo de produtos que contenham ingredientes naturais em sua composição.

Em consequência, a indústria vem se mostrando atenta às novas tendências de mercado de forma que os corantes sintéticos vêm sendo gradativamente substituídos em uma grande variedade de produtos, como, por exemplo, recheios de biscoitos, salsichas, iogurtes, entre outros.

Os pigmentos naturais em alimentos, em sua maioria compostos bioativos, servem primariamente para o propósito de cor, mas também promovem saúde e bem-estar. Evidências científicas a respeito das atividades biológicas destes foram verificadas em *in vitro* (HASLER,2000; LAJOLO,2002).

No âmbito mundial, a dieta segura de produtos que contenham corantes é baseada no controle do IDA (Ingestão Diária Aceitável), desenvolvida pelo JECFA (*Joint Committee on Food Additives*) que é ligado a FAO (*Food and Agriculture Organization*).

No Brasil, o órgão que controla e fiscaliza o uso de corantes em alimentos é a Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) que, em 1999, publicou Resoluções estabelecendo os limites máximos permitidos de aditivos para as diferentes categorias de alimentos, com a finalidade de minimizar os riscos à saúde

pública. A legislação preconiza que o uso de aditivos seja utilizado ao menor nível para alcançar o efeito desejado, assim, não superando os valores da IDA.

### 3.5.1 Corantes naturais

Carotenoides, antocianinas e betalaínas são as principais classes de pigmentos naturais encontrados em alimentos.

Os carotenoides oxidam com muita facilidade na presença de luz, calor, metais, enzimas, devido à presença do grande número de ligações duplas conjugadas e, a partir de reações, ocasionam perdas da sua coloração em alimentos, sendo seus principais mecanismos de degradação.

A estabilidade à oxidação de um pigmento em particular é dependente do seu ambiente. Em seu ambiente natural, os carotenoides são relativamente estáveis, mas tornam-se sensíveis à luz e temperatura, sendo facilmente decompostos após trituração do vegetal e extração com solventes, respectivamente. A cadeia de polienos é o grande responsável pela instabilidade dos carotenoides, ou seja, a sua susceptibilidade à oxidação por oxigênio ou peróxidos e isomerização causados pelo calor, luz ou químicos (GOMES, 2009).

A baixa utilização dos corantes naturais é devido à baixa solubilidade em água; instabilidade à luz solar (facilidade de descoloração); dificuldade de obtenção; alto custo e necessidade de maiores concentrações para obter o mesmo efeito que os corantes artificiais (VENTURINI FILHO, 2005; FENNEMA, 2010).

Apesar das limitações impostas pela instabilidade química (como por exemplo, oxidação e isomerização), os carotenoides possuem muitas vantagens, incluindo toxicidade baixa, cores altamente desejáveis e de alta resistência tintorial, estabilidade na presença de agentes redutores (ácido ascórbico) e, em alguns casos, atividade de pró-vitamina A (GOMES, 2009).

Eles têm sido usados há anos sem evidências de danos à saúde. Portanto, apesar das desvantagens, a substituição por corantes naturais é gradativa na indústria alimentícia, pois conferem ao produto aspecto natural, o que aumenta a aceitação pelo consumidor (GOMES, 2009).

O licopeno, extraído do tomate, é autorizado como agente corante alimentar na EU (E160d) (Directiva 94/36/CE) e EUA (CDR 21 73,295). O licopeno sintético é

reconhecido como seguro (GRAS) para uso como ingrediente alimentar nos EUA (GRAN Aviso nº000119 GRN). Em julho de 2006, o Comitê Misto FAO/OMS de Peritos em Aditivos alimentares (JECFA,2006) indicou uma DDA de 0 – 0,5 mg/kg de peso corporal/ dia para licopeno sintético. Em 2008, a EFSA avaliou os novos dados toxicológicos de licopeno a partir de todas as fontes e manteve uma DDA de 0,5 mg/kg de peso corporal/ dia. Em 2009, a Comissão Europeia reconheceu a aprovação de várias formas de licopeno para uso em alimentos (SIVEELE,2014).

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. MATERIAL

#### 4.1.1 Matéria-prima

Foram utilizadas melancias adquiridas no comércio local do Estado do Rio de Janeiro.

#### 4.1.2 Membranas

As membranas utilizadas nos processos de microfiltração/diafiltração e osmose inversa foram, respectivamente:

- Membrana tubular de  $\alpha$ -alumina ( $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), T1-70 (Pall Corporation: Membralox® Ceramic Membrane Products, EUA), com diâmetro médio de poros de 0,2  $\mu\text{m}$ .

- Membrana HR 98PP (DSS, Dinamarca). Trata-se de uma membrana anisotrópica composta, constituída por um suporte poroso de polissulfona e camada seletiva de poli(amida), com rejeição nominal de 98% a uma solução de 0,25% de NaCl, a 25 °C e 42 bar.

#### 4.1.3 Materiais de parede

Os polímeros utilizados como materiais de parede na microencapsulação por *spray drying* foram:

- Amido modificado Capsul® (National Starch, Brasil)
- Maltodextrina 10 DE (MOR-REX 1910, Corn products Brasil)
- Goma Arábica P.A. (Vetec)

### 4.2. MÉTODOS

Todos os experimentos foram realizados na planta-piloto de operações unitárias da Embrapa Agroindústria de Alimentos. O diagrama esquemático

apresentado na Figura 7 resume as etapas envolvidas no processamento de concentração e microencapsulação de licopeno da melancia.

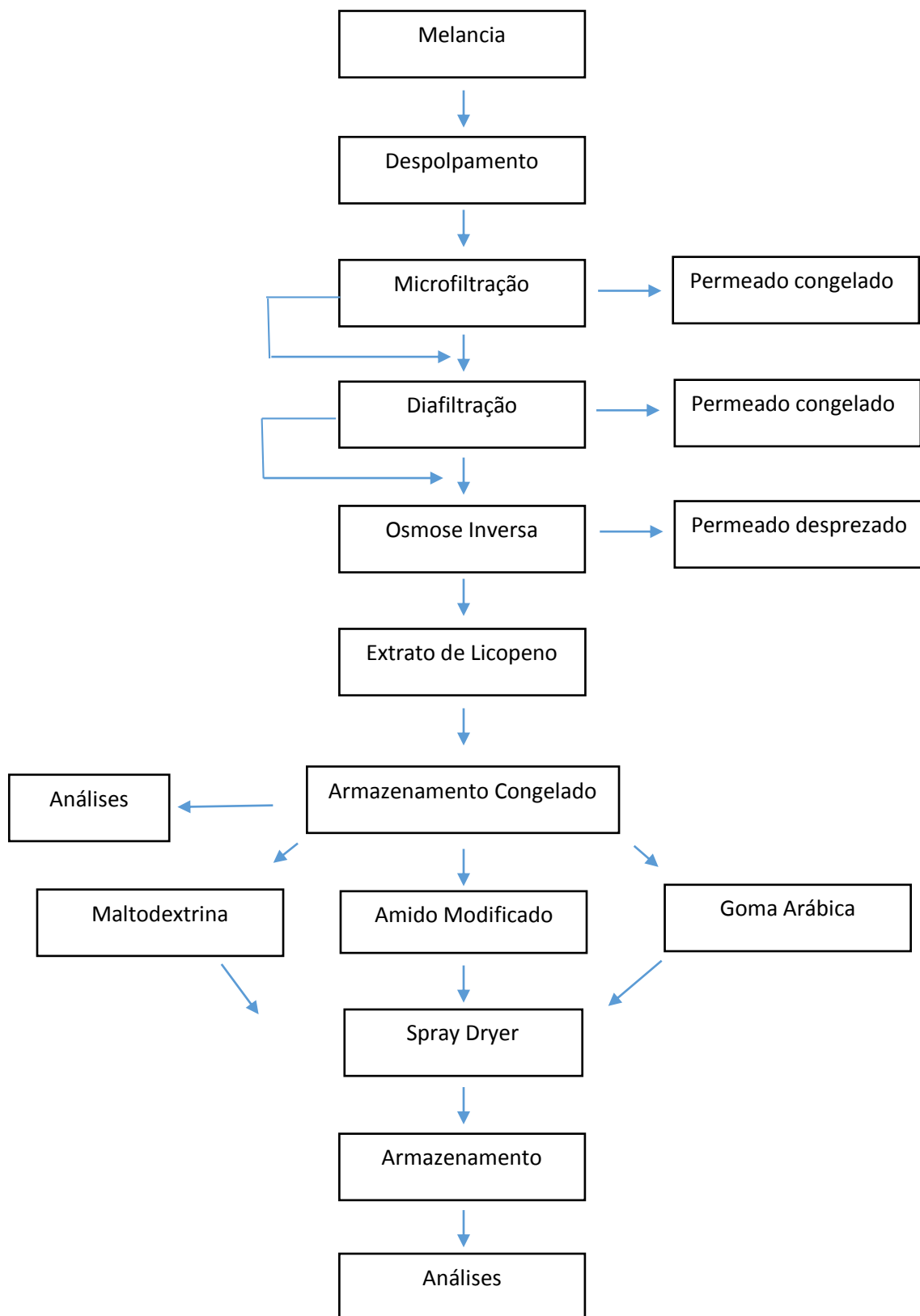


Figura 7- Diagrama Esquemático do Processo

#### 4.2.1 Obtenção do suco

Para obtenção do suco de melancia, os frutos foram previamente higienizados com uma pré-lavagem em água corrente para remoção das sujidades. A sanitização foi realizada pela imersão dos mesmos em água com 200 ppm de cloro livre por 15 min. Os frutos foram, então, manualmente cortados e descascados e, em seguida, submetidos ao despulpamento em despulpadeira horizontal da marca Itametal, modelo Bonina 0,25 df, previamente sanificada com solução de hipoclorito de sódio a 0,01% e equipada com peneira de 0,6 mm (Figura 8). O suco obtido foi acondicionado em embalagens de polietileno e armazenado a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  até o momento de sua utilização.



Figura 8 - Despulpamento da melancia

#### **4.2.2 Testes preliminares de microfiltração/diafiltração para concentração e purificação do extrato de licopeno**

Testes preliminares foram conduzidos para avaliar a influência do desenho experimental no fator de concentração final obtido no processo e no volume de água gasto para redução do teor de sólidos solúveis do extrato concentrado.

No primeiro desenho utilizado foi realizado um teste contínuo de diafiltração seguido da microfiltração. Neste teste, iniciou-se o processo em regime de diafiltração, que ocorreu pela alimentação de água em quantidade igual à saída de permeado. O processo foi realizado de acordo com as condições definidas por Gomes et al. (2013), isto é, a 35°C em sistema de membranas tubulares de  $\alpha$ -alumina com diâmetro médio de poros igual a 0,2  $\mu\text{m}$ , pressão transmembrana 2 bar e área de permeação igual a 0,022 m<sup>2</sup>, sendo finalizado quando o teor de sólidos solúveis se tornou o menor possível.

Em seguida, o suco foi submetido à concentração por microfiltração, utilizando-se as mesmas condições operacionais, com retirada de permeado ao longo do processo e recirculação da fração de alimentação. O processo foi finalizado quando o fluxo tornou-se muito baixo não permitindo sua continuação.

No segundo desenho experimental, a ordem dos processos foi invertida, ou seja, primeiramente realizou-se a microfiltração para concentração do suco, seguida pela diafiltração para remoção parcial de açúcares. Os parâmetros utilizados para definir o final dos processos foram os mesmos utilizados no primeiro desenho experimental.

A fração retida de ambos os processos foi avaliada quanto ao teor de licopeno, teor de açúcares (glicose, frutose e sacarose) e capacidade antioxidante. A Figura 9 representa o sistema de membranas utilizado nos processos de microfiltração e diafiltração.

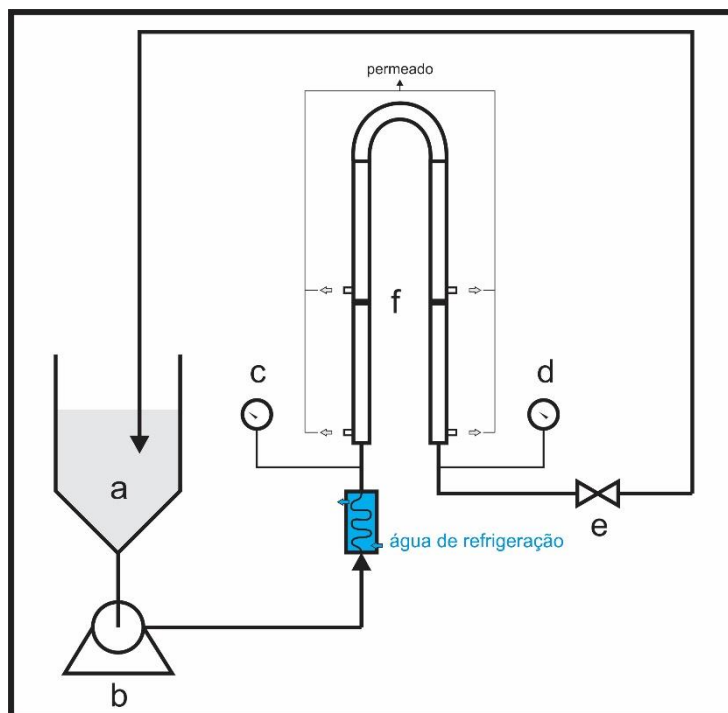


Figura 9 - Representação esquemática do sistema de microfiltração

A partir dos resultados obtidos (mostrados mais adiante), o segundo desenho experimental (microfiltração seguida de diafiltração) foi selecionado para continuação do trabalho.

#### 4.2.3 Osmose inversa (OI)

A concentração por osmose inversa do suco pré-concentrado foi realizada em um sistema de configuração plana do tipo quadro e placa, modelo Lab Unit M20 (DSS – *Danish Separation System*, Dinamarca). O módulo era constituído por 20 membranas planas com área total de permeação igual a  $0,72 \text{ m}^2$ . A Figura 10 representa um esquema do sistema de osmose inversa composto por um tanque de alimentação em aço inox; por uma bomba de recirculação, válvula para ajuste de pressão e manômetros para controle das pressões de entrada e saída da membrana.



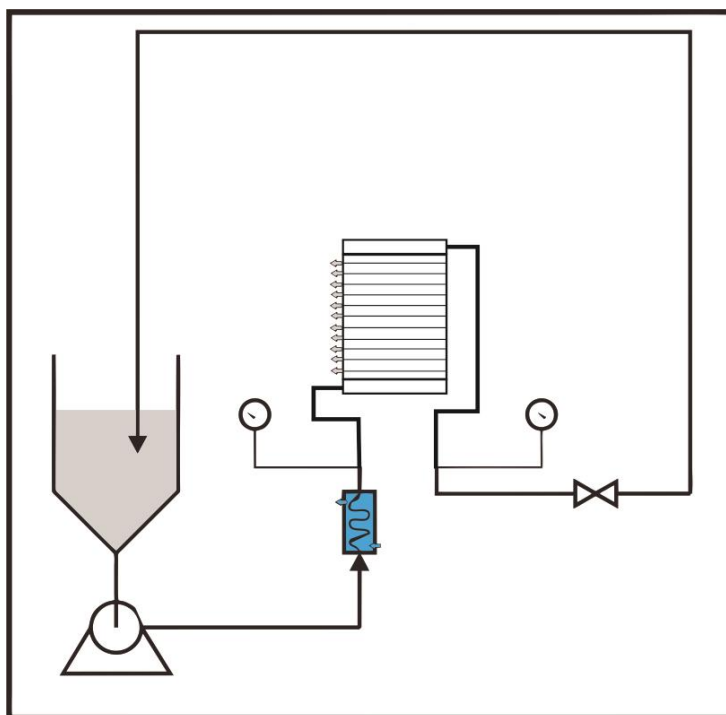


Figura 10 - Representação esquemática do sistema de osmose inversa.

O processo de concentração por osmose inversa foi finalizado quando o volume de suco no tanque do sistema tornou-se muito baixo.

#### 4.2.4 Parâmetros de acompanhamento dos processos com membranas

##### 4.2.4.1 Fluxo mássico de permeado

Utilizou-se esse parâmetro para avaliar a eficiência dos processos, onde o fluxo mássico ( $J$ ) foi determinado pela medida do tempo necessário ( $t$ ) para recolher uma determinada massa de permeado ( $M$ ) através de uma área específica de membrana ( $A$ ):

$$J = \frac{M}{A \times t}$$

Equação 3

#### 4.2.4.2 Teor de sólidos solúveis

A verificação do teor de sólidos solúveis durante os processos foi realizada em refratômetro digital portátil modelo Pal-1 da marca Atago.

#### 4.2.4.3 Fator de concentração volumétrico

O fator de concentração volumétrico foi determinado pela relação entre o volume de alimentação inicial e o volume da fração retida (Equações 4 e 5).

$$FCV = \frac{V_a}{V_r} \quad \text{Equação 4}$$

$$V_r = V_a - V_p \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

FCV – Fator de concentração volumétrico

V<sub>a</sub> – volume de alimentação inicial

V<sub>r</sub> – volume de fração retida

V<sub>p</sub> – volume da fração permeada

#### 4.2.4 Microencapsulação

A microencapsulação do extrato rico em licopeno foi realizada em um mini spray dryer Buchi Modelo B-190 (Figura 11). As variáveis operacionais de secagem foram: vazão de ar de 700 L/h, pressão de ar igual 8,3 bar, temperaturas de entrada de 170 °C , respectivamente. Nestas condições a temperatura de saída foi cerca de 90 °C.



Figura 11 - Spray Dryer de bancada utilizado nos ensaios.

Foram realizados três testes distintos utilizando diferentes materiais de parede como: maltodextrina 10 DE (MOR-REX 1910), amido modificado Capsul<sup>®</sup> (National Starch) e Goma arábica P.A (Vetec) na proporção sólidos do extrato: material de parede de 1:2. As amostras foram homogeneizadas durante 3 min. em 8000 rpm, utilizando-se um homogeneizador Ultra –Turrax IKA T18 basic, até a completa dissolução dos polissacarídeos.

O material seco obtido foi acondicionado em embalagem de polietileno laminada e, posteriormente pesado e acondicionado em dessecadores em temperatura ambiente. O mesmo foi avaliado quanto ao teor de licopeno, capacidade antioxidante, atividade de água e distribuição de tamanho de partícula.

## 4.3 DETERMINAÇÕES ANALÍTICA

### 4.3.1 Teor de licopeno

A concentração de licopeno foi baseada no procedimento descrito por Sadler *et al.* (1990) modificado por Fish *et al.* (2002). A solução de extração utilizada foi uma mistura dos solventes hexano: acetona: etanol na proporção (2:1:1, v/v/v), tomando-se o cuidado do hexano ser medido com uma vidraria volumétrica. Foram pesados 0,2 g de amostra em balão volumétrico de cor âmbar de 25 mL. Com auxílio de um pipetador automático, adicionaram 10 mL da solução extratora (hexano:acetona:etanol) e, em seguida, efetuou-se a agitação mecânica com o auxílio de barras magnéticas por 15 min. Adicionou-se, então, 1,5 mL de água destilada e agitou-se por mais 5 min. Os balões foram deixados em repouso após a extração para que ocorresse a separação de fases. A leitura de absorvância foi realizada na fase hexânica e medida em espectrofotométrico da marca Bioespectro Modelo SP, utilizando-se o hexano como o branco. O comprimento de onda utilizado foi 503 nm a fim de minimizar a interferência de outros carotenoides presentes na melancia.

Para a realização da análise de licopeno nas amostras dos pós, foi pesado, aproximadamente, 0,05 g de amostra, seguindo-se o procedimento descrito anteriormente.

### 4.3.2 Capacidade Antioxidante

A determinação da capacidade antioxidante *in vitro* das amostras foi realizada com os extratos provenientes da fase hexânica. A reação foi feita adicionando-se 200 µL de amostra e 1,8 mL da solução etanólica de ABTS+ (ácido 2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico) sal diamônio 98% pureza - Sigma-Aldrich® Brasil, São Paulo), em temperatura ambiente, sendo a leitura realizada após 6 min da reação em espectrofotômetro da marca Bioespectro Modelo SP. O comprimento de onda utilizado foi 734nm.

Para a quantificação da capacidade antioxidante foi construída uma curva de calibração utilizando o Trolox (6-hidroxi – 2,5,7,8 – tetrametilcromo – 2 – ácido carboxílico 97% de pureza, Sigma-Aldrich® Brasil, São Paulo) como padrão em concentrações diferentes, variado na faixa de 500 - 2000 $\mu$ M em solução de etanol 95%. Toda reação foi realizada ao abrigo da luz e em temperatura ambiente.

Em cada ensaio com amostra ou com a solução padrão de antioxidante, foi realizada uma corrida com o branco, utilizando-se o hexano em substituição à amostra.

Os resultados foram expressos como capacidade antioxidante equivalente ao Trolox (TEAC) em  $\mu$ mol/g de amostra.

#### **4.3.3 Teor de sólidos solúveis**

O teor de sólido solúveis foi determinado pela leitura direta em refratômetro do tipo Abbé, modelo Bellingham + Stanley Limited, com escala em graus Brix, segundo método 932.14 da A.O.A.C (2000).

#### **4.3.4 Sólidos totais**

O teor de sólidos totais foi determinado por metodologia que se baseia na determinação do peso seco obtido pela secagem em estufa a vácuo a 60°C até obtenção de peso constante (ADOLFO LUTZ, 1985).

#### **4.3.5 pH**

O pH foi determinado em pHmetro Metrohm modelo 785 DMP Titrimo, com leitura direta a 25°C, segundo método 973.41, A.O.A.C (2000).

#### 4.3.6 Acidez total titulável

A determinação da acidez titulável foi realizada pelo método potenciométrico em titulador automático Metrohm modelo 785 DMP Titrino, com solução de NaOH na concentração de 0,1 M segundo o método 942.15 da A.O.A.C (2000).

#### 4.3.7 Atividade de água ( $A_w$ )

Foi realizada, em triplicada, no medidor de atividade de água da marca Aqualab modelo 3TE, Decagon Devices, Inc.

#### 4.3.8 Distribuição do tamanho de partícula

A distribuição do tamanho de partícula dos pós foi determinada em equipamento de difração de luz a laser, da marca Microtec modelo 3500. As amostras foram sonicadas em álcool isopropílico. Os dados de distribuição foram fornecidos pelo software do equipamento.

#### 4.3.9 Análise instrumental de cor

A análise instrumental de cor foi realizada por transmitância no aparelho Color Quest XE, escala CIELAB e CIELCh, com abertura de 0,375mm de diâmetro, com iluminante D65/10.

Os parâmetros de cor medidos foram:

- $L^*$  = luminosidade (0 = preto e 100 = branco)
- $a^*$  (-80 até zero = verde, do zero ao +100 = vermelho)
- $b^*$  (-100 até zero = azul, do zero ao +70 = amarelo)
- $C^*$  chroma=  $(a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$  em um sistema de coordenadas polares
- $h^\circ$  ângulo hue =  $\arctan(b^*/a^*)$  em um sistema de coordenadas polares

A amostra foi disposta em cubeta de Quartzo de 10 mm para a realização do teste. Foram realizadas 4 repetições.

#### **4.3.10 Perfil de carotenoides por Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).**

Os carotenoides foram extraídos utilizando a metodologia proposta por Rodriguez-Amaya (1999) e quantificados por método espectrofotométrico a 453 nm. O perfil de carotenoides foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência com separação em fase reversa conforme metodologia proposta por Pacheco (2009).

Foi realizada uma extração em microescala a qual foi realizada sob condições de luz limitada e temperatura controlada para minimizar a degradação e isomerização dos carotenoides. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Aproximadamente 30 µg de amostra foram pesados em tubo de microcentrífuga de 2 mL. Adicionou-se 1 mL de acetona e a mistura foi triturada com um microturrax durante 30 s. A mistura foi centrifugada a 6.339 x g durante 1 min e o sobrenadante foi transferido para um funil de separação de 25 mL contendo 5 mL de solução a 5% de éter etílico em éter de petróleo. O sobrenadante (extrato acetona) resultante foi transferido, quantitativamente, para um funil de separação. Acetona (500 µL) foram adicionados ao resíduo do tubo de centrifugação e o procedimento de extração foi repetido três ou quatro vezes até que o extrato não exibisse a cor característica de carotenoides. Em seguida, o extrato foi lavado três vezes com água ultrapura. O extrato foi deixado a repousar durante 3 min para que houvesse a separação das fases. A determinação do conteúdo de carotenoides totais foi feita por espectrofotometria, como descrita acima. O perfil de carotenoides foi realizado por CLAE. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

A corrida cromatográfica foi realizada em cromatógrafo líquido Alliance 2695 da Waters®, com detector de arranjo de diodos (DAD) 2996 da Waters® a 450 nm, coluna YCM Carotenoid S-3® (4,6 x 250 mm); fase móvel (A) metanol e (B) éter metil-terc-butílico em eluição gradiente; fluxo 0,8 mL min<sup>-1</sup>, temperatura da coluna de 33 °C e volume de injeção igual a 15 µL. A quantificação foi realizada por comparação do tempo de retenção e espectro de absorção. Para uma melhor resolução do cromatograma, os extratos contendo os carotenoides foram saponificados com auxílio de solução metanólica de hidróxido de potássio a 10%.

#### **4.3.11 Análise do Açúcares por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)**

A etapa de extração dos açúcares (frutose, glicose e sacarose) foi realizada segundo metodologia descrita por Macrae (1998). Utilizou-se 1 g de amostra em balão volumétrico de 20,00 mL, adicionou-se 10 mL de água ultrapurificada (Milli-Q) e submeteu-se a mistura a banho de ultrassom por 20 minutos. Em seguida, adicionou-se 5 mL de acetonitrila e avolumou-se com água ultrapurificada (Milli-Q). Por último, filtrou-se a solução em papel de filtro diretamente para o *vial* de 1,5 mL do injetor automático.

A análise por CLAE foi realizada utilizando-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência Waters® Alliance 2695, detector de índice de refração Waters® 2410 com sensibilidade 4 na escala 8, coluna amino 30 X 4,6 mm (High Performance Carbohydrate), fluxo de 1,4 mL/min, volume de injeção de 20 µL e modo de eluição isocrático com solução 75 % acetonitrila em água, com tempo aproximado decorrida de 20 min. Apresentando uma ordem de eluição: frutose, glicose, maltose.

A quantificação dos açúcares foi realizada por padronização externa através da construção de uma curva analítica a partir de diluições da solução padrão preparada.

#### **4.3.12 Estudo da estabilidade das microcápsulas de licopeno**

As amostras de licopeno encapsuladas foram armazenadas em embalagens de polietileno laminadas, em dessecador em temperatura ambiente. Foram realizadas análises de teor de licopeno e capacidade antioxidante nos tempos 0, 30, 45 e 60 dias.

#### **4.3.13 Aplicação do pó obtido como corante**

Por apresentar boa retenção e estabilidade do licopeno e por ser economicamente mais viável, o pó obtido com maltodextrina foi escolhido dentre os demais para ser utilizado como corante em dois produtos alimentícios. Esse pó,



recém preparado, foi incorporado à formulação de um bolo e adicionado a um iogurte comercial do tipo natural batido, conforme descrito a seguir.

#### 4.3.13.1 Incorporação do pó ao bolo

Adicionou-se 0,5 % (p/p) do pó à massa do bolo. O mesmo foi preparado conforme procedimento apresentado no Anexo 1. O bolo foi assado à temperatura de 180°C durante 45 minutos.

#### 4.3.13.2 Incorporação do pó ao iogurte

Foi utilizada um iogurte comercial do tipo natural batido. Ao mesmo, foi adicionado o pó de licopeno nas concentrações de 0,2, 0,3 e 0,4% (p/p). A mistura foi homogeneizada em Ultra Turrax T18 basic durante 3 minutos, a 8000 rpm.

Os produtos obtidos após a incorporação do corante foram submetidos à análise de cor e teor de licopeno.

#### **4.3.14 Análise estatística dos dados**

Os resultados das análises químicas e físico-químicas foram avaliados pela análise de variância (ANOVA), teste de *Tukey* com significância de 0,05, por meio do software XLSTAT 7,5.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUCO DE MELANCIA

Considerando a massa inicial dos frutos, o rendimento médio obtido no despolpamento foi de 49,8%.

Os resultados da caracterização do suco de melancia *in natura* estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Caracterização físico-química do suco de melancia *in natura*

Análises	Valores
Licopeno ( $\mu\text{g/g}$ ) <sup>2</sup>	41,15 $\pm$ 0,78
Capacidade antioxidante ( $\mu\text{mol Trolox/g}$ )	0,43 $\pm$ 0,02
Sólidos solúveis ( $^{\circ}\text{Brix}$ )	8,6 $\pm$ 0,4
Sólidos totais (g/100g)	8,47 $\pm$ 0,47
Acidez Total Titulável (g/100g)	2,16 $\pm$ 0,14
pH	5,62 $\pm$ 0,02

<sup>1</sup> = valores médios de 3 determinações com seus respectivos desvios.

<sup>2</sup> = determinação espectrofotométrica

Os resultados teor de licopeno e capacidade antioxidante encontrados no suco de melancia foram muito próximos aos reportados por Gomes (2009), que observou teor médio de licopeno igual a 39,55  $\mu\text{g/g}$  e capacidade antioxidante de 0,47  $\mu\text{mol Trolox/g}$  de suco. Perkins-Veazie e colaboradores (2001), estudando diferentes variedades de melancia, encontraram valores na faixa de 37 a 122  $\mu\text{g/g}$ . Em outro estudo, Pinto et al (2011) reportaram de capacidade antioxidante de cinco acessos de melancia provenientes do Banco de Germoplasma Português na faixa de 0,6 a 1,2 mmol Trolox/g de fruto.

As variações observadas podem ter ocorrido devido a fatores como a variedade do fruto e as condições climáticas de cultivo dos mesmos (CHITARRA e CHITARRA, 2006).

Com relação aos resultados encontrados de sólidos solúveis, sólidos totais, acidez total e pH, estes estão de acordo com os valores encontrados na literatura,

onde a maioria dos trabalhos reporta uma elevada quantidade de água, doce e baixa acidez do suco (Gomes, 2009; Resende e Dias, 2009; Miranda, 2005).

Os principais carotenoides encontrados no suco *in natura* estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Análise cromatográfica do perfil de carotenoides do suco *in natura* <sup>1,2</sup>.

Carotenoides	Quantidade (µg/g)
Carotenoides totais	40,18 ± 0,85
β-caroteno	2,20 ± 0,23
Licopeno	36,16 ± 1,52

<sup>1</sup>=Análise realizada por CLAE.

<sup>2</sup>= valores médios de 2 determinações.

Os resultados encontrados mostram que o licopeno é o carotenoide majoritário no suco de melancia. Na amostra analisada, este representou aproximadamente 90% dos carotenoides presentes no suco perante, aproximadamente, 5% de β-caroteno. Estes resultados corroboram para a afirmação de que o licopeno é o principal carotenoide responsável pela capacidade antioxidante da melancia e estão muito próximos aos encontrados por Niizu e Rodriguez-Amaya (2003) quando avaliaram o perfil de carotenoides em amostras de melancia provenientes de diferentes estados do Brasil. Estes autores verificaram que as amostras procedentes dos estados de São Paulo e Goiás apresentaram, respectivamente, 36 µg/g de licopeno e 4,7 µg/g de β-caroteno e 35 µg/g licopeno e 2,6 µg/g de β-caroteno.

## 5.2 TESTES PRELIMINARES

### 5.2.1 Avaliação da influência do desenho experimental no teor de sólidos solúveis residual e fator de concentração do processo.

A Figura 12 apresenta o fluxo mássico de permeado do processo no qual se realizou a diafiltração seguida da microfiltração (DF/MF).

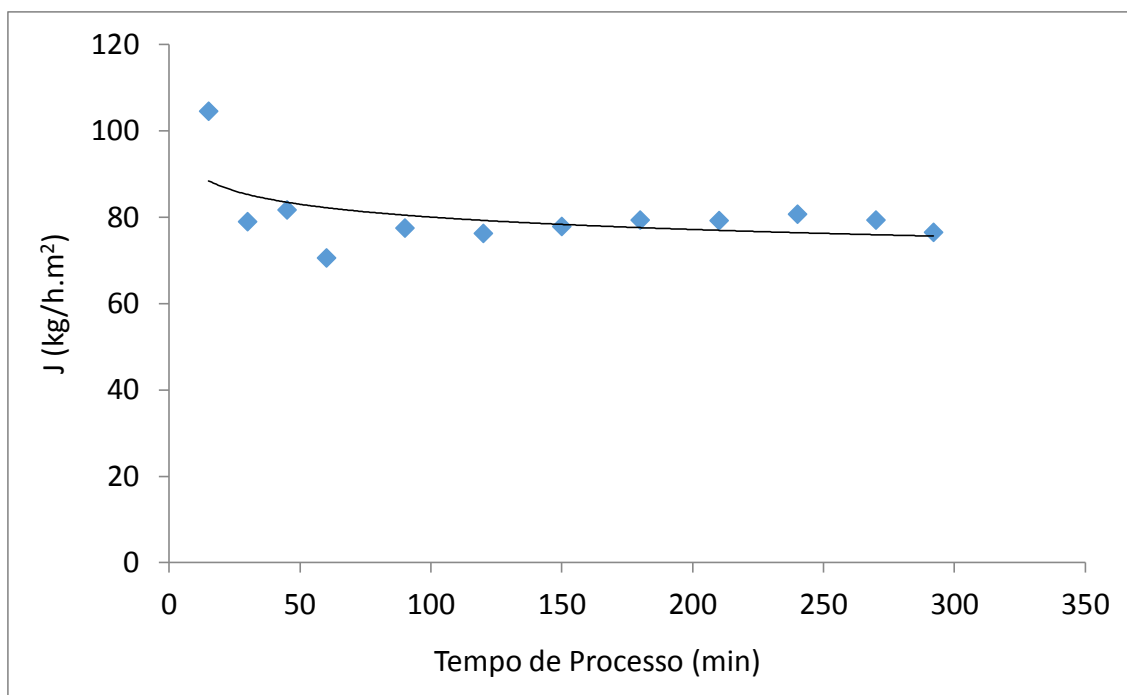


Figura 12 - Fluxo mássico do processo de diafiltração/microfiltração (DF/MF).

O fluxo inicial do processo foi de  $104,7 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ . Conforme esperado em processos com membranas, observou-se uma pequena diminuição do mesmo ao longo do processamento. Após 30 min, o fluxo atingiu um valor em torno de  $79,6 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ , mantendo-se estável durante o tempo total do processo. Iniciou-se com, aproximadamente, 1,6 L de suco de melancia. A fim de reduzir o teor de sólidos solúveis do suco ao máximo, foram adicionados em torno de 6 L de água ao mesmo, logo no início da diafiltração. No sistema de membranas utilizado, foram necessários 270 minutos de processo para que a água adicionada fosse removida e, a partir desse momento, fosse iniciada a microfiltração. O processo foi interrompido aos 300 minutos, atingindo-se um fator de concentração volumétrico de 3,5 e teor de sólidos solúveis igual a 1,4%.

O valor elevado do fluxo mássico inicial pode ser atribuído ao volume de água adicionado ao suco para realização da diafiltração, o que provavelmente diminuiu a viscosidade do suco, facilitando o escoamento do permeado.

O processo no qual a microfiltração foi seguida da diafiltração (MF/DF) também foi testado. A Figura 13 apresenta o fluxo mássico de permeado no processamento realizado dessa forma.

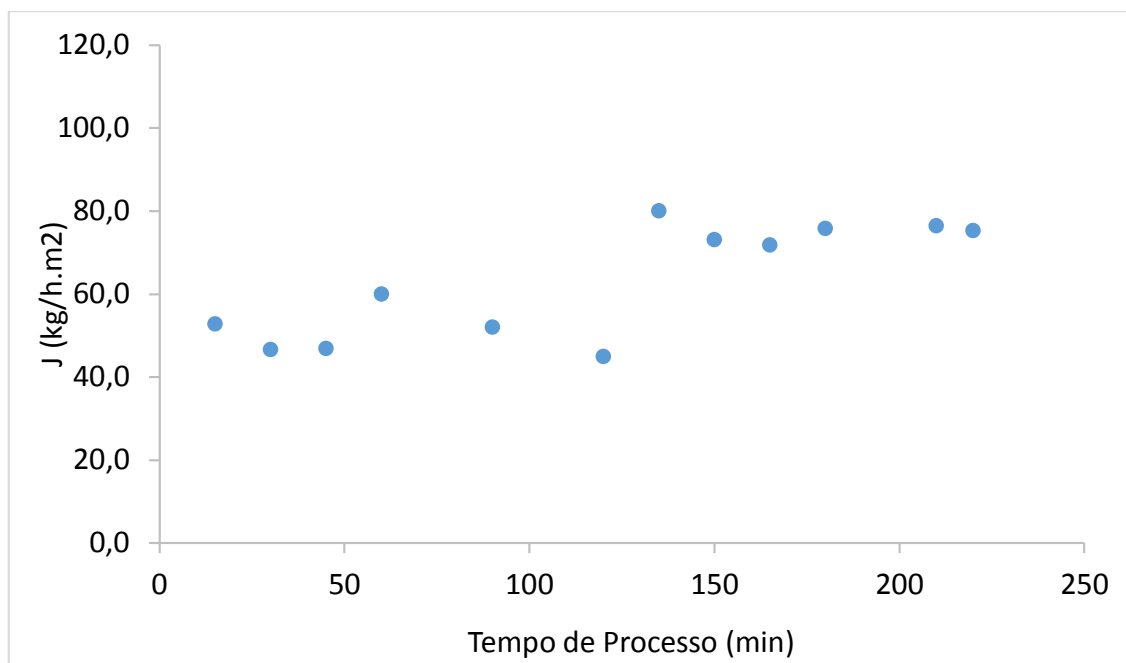


Figura 13 - Fluxo mássico do processo de microfiltração/diafiltração (MF/DF)

O fluxo mássico inicial neste esquema experimental foi de  $50,0 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ , aumentando para a faixa de  $75,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  após 120 min de processo, quando adicionou-se 1 litro de água para o início da diafiltração. O processo foi repetido até o concentrado atingir 1 °Brix. Neste esquema experimental, atingiu-se um fator de concentração volumétrico igual a 2,8 em 220 minutos.

A Tabela 4 apresenta uma comparação entre os volumes de água gastos para realização de cada processo, o fator de concentração volumétrico e o teor de sólidos solúveis residual das frações retidas.

Tabela 4 - Comparação de gasto de água nos processos DF/MF e MF/DF.

	Consumo de água (L água/kg de amostra)	Fator de Concentração	Teor de sólidos solúveis residual (° Brix)
DF/MF	3,7	3,5	1,9
MF/DF	1,4	2,8	1,4

Foi possível verificar um consumo de água muito menor no processo de microfiltração seguido de diafiltração. Isso, provavelmente, ocorreu devido a uma perda de açúcares na fração retida após a etapa de microfiltração. Uma vez que a membrana utilizada se mostrou não seletiva a esses compostos, os mesmos foram capazes de permeá-la, passando para a fração permeada. Hakimzadeha et al. (2006), quando estudaram o processo de purificação de suco de beterraba, verificaram que o teor de sólidos solúveis dos sucos clarificados reduziu em apenas 4% e 17%, respectivamente, quando utilizaram membranas de microfiltração e ultrafiltração para a realização dos processos.

Os resultados obtidos em relação ao consumo de água e teor de sólidos solúveis residual na fração retida foram determinantes para a escolha da microfiltração seguida da diafiltração como esquema para realização dos processos seguintes.

### **5.2.2 Processamento contínuo de microfiltração/diafiltração**

Após a seleção do processo de microfiltração seguido de diafiltração, foram realizados ensaios com o suco de melancia. O fluxo médio de permeado está apresentado na Figura 14.

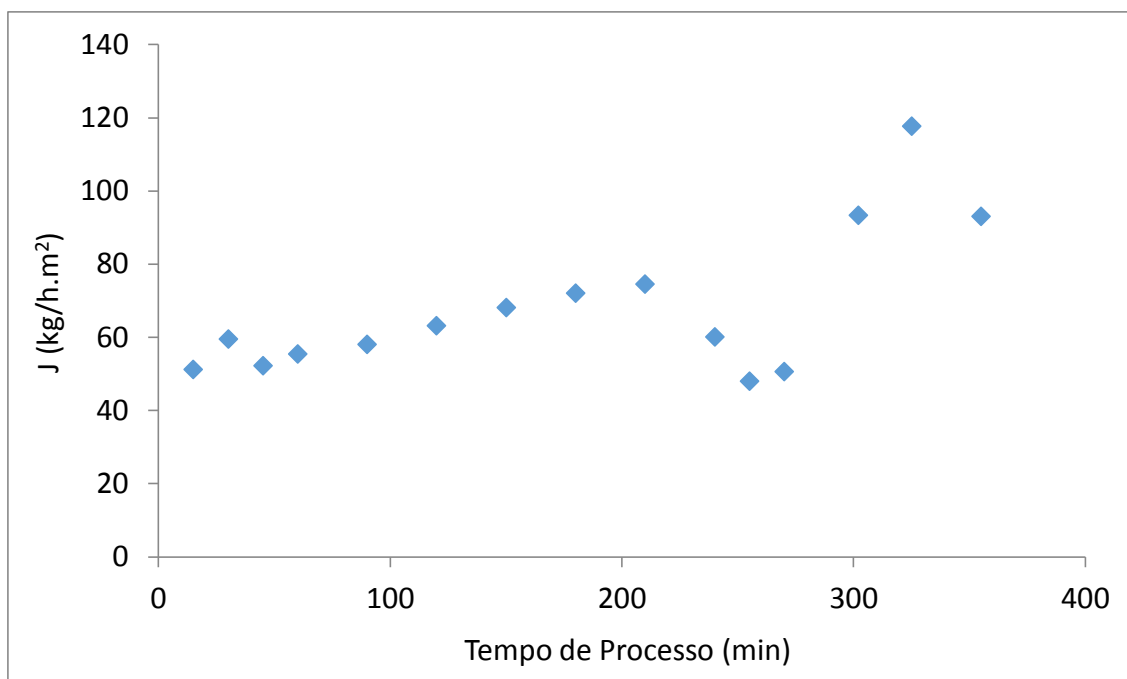


Figura 14 - Fluxo de permeado durante o processo de microfiltração/diafiltração.

Observou-se que o fluxo de permeado apresentou pequenas variações durante o processo de microfiltração, mantendo uma média de  $69,6 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ . O fator de concentração volumétrica (FCV) observado neste processo foi de 5,7.

O aumento de fluxo observado após 300 minutos refere-se ao início do regime de diafiltração. Tal comportamento ocorreu devido à adição de água ao suco que resultou no aumento do volume e na diminuição da viscosidade e, conseqüentemente, aumento do fluxo.

A viscosidade é um parâmetro que depende de variáveis como a pressão, a temperatura e a estrutura molecular (Chasqueweb, 2015). Barros e colaboradores (2004) verificaram o aumento de fluxo de permeado em sucos de abacaxi e acerola, em relação ao suco *in natura*, quando tratados enzimaticamente com uma mistura de pectinase, celulase e hemicelulase para redução da viscosidade.

A Tabela 5 apresenta a caracterização físico-química das frações obtidas no processo de microfiltração/diafiltração do suco.

Ao final do processo de diafiltração foi possível obter um extrato rico em licopeno e com baixo teor de açúcares. Esta fração apresentou um teor de licopeno 5,6 vezes maior do que o suco *in natura*, sendo este muito próximo ao fator de concentração obtido no processo, mostrando que o composto não permeia a

membrana de microfiltração. Resultados semelhantes também foram observados por Gomes (2009) quando microfiltrou suco de melancia com membranas cerâmicas de tamanho médio de poros igual a 0,1  $\mu\text{m}$ . Entretanto, ao comparar-se a fração retida no processo de diafiltração com o suco retido na microfiltração, observa-se um aumento de 6,6 vezes no teor de licopeno. Isto pode ser justificado pela maior retirada de água em relação ao que foi adicionado no processo.

No que diz respeito à capacidade antioxidante, observou-se um aumento de 4,4 vezes da fração retida no processo de microfiltração quando comparada ao suco utilizado como alimentação do processo. Esta perda em relação ao FCV (Fator de Concentração Volumétrica) do processo pode ser explicada em decorrência de possíveis reações de oxidação e isomerização durante o processamento que se realizado em nível industrial poderia ser minimizado pelo processamento em regime contínuo e pelo desenho adequado dos equipamentos. O efeito de concentração mencionado para o teor de licopeno no processo de diafiltração também foi observado para a capacidade antioxidante.

Diferentemente da concentração observada para o licopeno, em relação à caracterização físico-química, as frações obtidas não apresentaram grandes variações de pH, sólidos totais, sólidos solúveis e acidez total nas amostras do suco *in natura* e de suco concentrado por microfiltração. Entretanto, observou-se uma drástica redução no teor de sólidos totais e sólidos solúveis do suco diafiltrado.

Em relação ao teor de sólidos solúveis, a diafiltração reduziu, aproximadamente, 8,5 vezes em relação ao suco de melancia, mostrando que o processo foi eficiente para eliminação de compostos solúveis, neste caso, representados, principalmente, por ácidos orgânicos e pelos açúcares glicose, frutose e sacarose que apresentaram uma redução, em relação ao suco *in natura*, de 71%, 40% e 54%, respectivamente. Os resultados mostram, ainda, que o processo de microfiltração foi eficiente em eliminar parte dos açúcares presentes no suco. Embora se tenha observado concentrações relativas de 1,5 vezes, 2,2 vezes e 1,4 vezes nos teores de frutose, glicose e sacarose, respectivamente, elas foram bem menores que o FCV do processo (5,7 vezes). Esse resultado evidencia a microfiltração como um processo interessante para concentrar o licopeno sem



umentar o teor de açúcares na mesma proporção, facilitando a etapa subsequente de purificação do extrato.

Simon *et al.* (2002) realizaram estudo para concentrar gelatina de peixe por ultrafiltração (UF), bem como purificá-la por meio da técnica de diafiltração (DF). Os mesmos concluíram que, sob as condições apropriadas, foi possível alcançar a concentração da solução de gelatina em até 12% em peso de proteína, com um rendimento de 98%. Ao mesmo tempo, a diafiltração contínua mostrou-se útil para reduzir o teor de sal das soluções a uma velocidade média de dessalinização de 185 g/hm<sup>2</sup> com um pouco de perda de proteína no lado do permeado.

Em outro trabalho, Wang *et al.*(2002) trabalharam na separação de sacarídeos a partir de uma solução de NaCl utilizando a nanofiltração no modo diafiltração. O processo geral de diafiltração foi simulado para uma solução modelo de águas residuais de soro de leite de soja contendo alguns sacarídeos e seus sais (tais como NaCl), em que a viabilidade da concentração de oligossacarídeos e a remoção de sais foi avaliada. A diafiltração utilizando membrana NF45 mostrou-se ser um processo viável para concentrar a glicose e oligossacarídeos e remover o cloreto de sódio do resíduo de soro de soja.

Tabela 5 - Análise físico-química das frações de alimentação e retido dos processos de microfiltração/diafiltração<sup>1</sup>.

	Licopeno ( $\mu\text{g/g}$ )	Capacidade antioxidante ( $\mu\text{mol Trolox/100g}$ )	Sólidos Solúveis ( $^{\circ}\text{Brix}$ )	Sólidos Totais ( $\text{g/100g}$ )	pH	Acidez Total Titulável ( $\text{g/100g}$ )
MFA	$40,76 \pm 0,17^c$	$0,49 \pm 0,06^b$	$8,5 \pm 0,06^b$	$8,31 \pm 0,01^a$	$5,59 \pm 0,01^a$	$1,60 \pm 0,19^b$
MFR	$229,77 \pm 6,86^b$	$2,16 \pm 0,22^a$	$9,1 \pm 0,06^a$	$8,46 \pm 0,01^a$	$5,64 \pm 0,01^a$	$1,71 \pm 0,03^a$
DFR	$273,03 \pm 11,87^a$	$2,27 \pm 0,09^a$	$1,0 \pm 0,10^c$	$1,35 \pm 0,02^b$	$5,62 \pm 0,02^a$	$1,54 \pm 0,08^b$

Letras iguais na mesma coluna, são consideradas iguais com significância de 95% pelo teste de Tukey.

<sup>1</sup> = Determinação espectrofotométrica,

MFA: alimentação da microfiltração, MFR: retido da microfiltração (foi utilizado como Alimentação da diafiltração), MFP: permeado da microfiltração, DFR: retido da diafiltração

Tabela 6 - Resultados do perfil de açúcares das frações geradas no processo de microfiltração/ diafiltração.

	Frutose	Glicose	Sacarose
MFA (g/100g)	2,77±0,01 <sup>b</sup>	1,07±0,00 <sup>b</sup>	1,13±0,02 <sup>b</sup>
MFR (g/100g)	4,05±0,06 <sup>a</sup>	2,39±0,18 <sup>a</sup>	1,63±0,08 <sup>a</sup>
DFR (g/100g)	0,80±0,01 <sup>c</sup>	0,64±0,01 <sup>c</sup>	0,52±0,01 <sup>c</sup>

Letras iguais na mesma coluna são consideradas iguais com significância de 95% pelo teste de Tukey.

MFA: Alimentação da microfiltração, MFR: retido da microfiltração (foi utilizado como Alimentação da diafiltração), DFR: retido da diafiltração.

### 5.2.3 Osmose Inversa

A Figura 15 apresenta o comportamento do fluxo de permeado ao longo do processo de concentração do extrato por osmose inversa, conduzido em sistema de batelada a uma temperatura média de 35 °C.

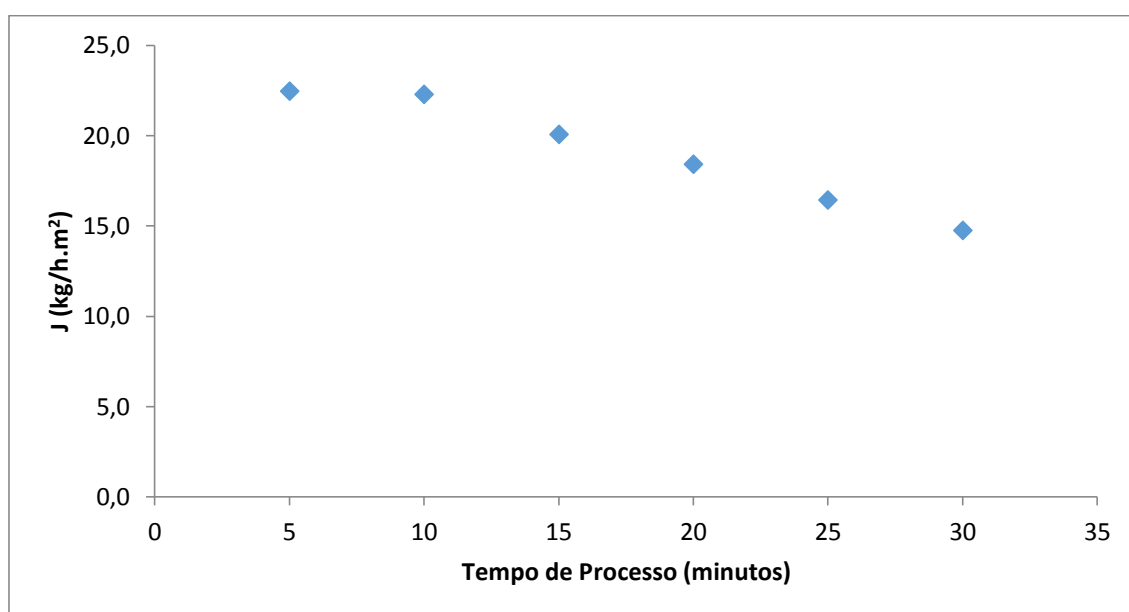


Figura 15 - Comportamento do fluxo de permeado do processo de Osmose Inversa.

O fator de concentração volumétrica do processo foi de 4,7 e o fluxo mássico médio foi igual a 19,1 kg h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>, superior ao reportado por Gomes (2012) que obteve 13,5 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> ao concentrar suco de melancia *in natura*. Este maior valor de fluxo obtido no presente trabalho pode ser devido ao menor teor de açúcares, obtida em função do processo de diafiltração previamente

realizado. Isto, provavelmente, resultou em uma menor pressão osmótica do extrato quando comparado com o suco *in natura*. Dessa forma, uma vez que o processo de osmose inversa utiliza a diferença de pressão como força motriz e consiste em aplicar sobre a solução uma pressão hidráulica maior que a pressão osmótica, a menor pressão osmótica do produto promoveu um aumento da força motriz do processo, tendo como consequência o maior fluxo de permeado (MULDER, 1991)

Ao longo do tempo de processo, observou-se uma diminuição de, aproximadamente, 34% no fluxo de permeado. Embora este seja um comportamento característico dos processos de separação por membranas, observou-se que seria possível concentrar ainda mais o extrato. Entretanto, o processo teve que ser interrompido não em função de um fluxo de permeado muito baixo, mas sim devido à diminuição do volume de material no tanque do sistema, o que inviabilizou a continuidade do processo. A diminuição de fluxo observada pode ser explicada pelos fenômenos de polarização de concentração e *fouling*. A polarização de concentração ocorre nos instantes iniciais do processo. Devido às condições operacionais utilizadas, esse comportamento não pode ser avaliado. Por outro lado, o fenômeno conhecido como *fouling* tem como principais fatores o aumento de sólidos sobre a superfície da membrana, a adsorção e o entupimento dos poros. Entretanto, neste caso, como foram utilizadas membranas densas, apenas o aumento de sólidos sobre a superfície da membrana deve ser considerado. Desta forma, foi considerado que as principais resistências à permeação se devem à própria membrana como limitadora do processo, ao aumento da pressão osmótica e da viscosidade do suco. Tais fatores contribuem para a diminuição da força motriz e diminuição da transferência de massa com consequente diminuição do fluxo de permeado (HABERT, 2006).

A Tabela 7 apresenta a caracterização das frações da alimentação e do retido obtidas no processo de osmose inversa.

Tabela 7 - Caracterização das frações do processo de osmose inversa.

Análises	Alimentação OI	Retido OI
Licopeno ( $\mu\text{g/g}$ ) base úmida	$264,80 \pm 9,31^a$	$723,45 \pm 38,33^b$
( $\mu\text{g/g}$ ) base seca	$19.614,81 \pm 689,63^a$	$14.556,33 \pm 771,23^b$
CA ( $\mu\text{mol Trolox/100g}$ ) base úmida	$2,68 \pm 0,12^a$	$5,66 \pm 0,13^b$
base seca	$198,52 \pm 8,88^a$	$113,88 \pm 2,62^b$
Frutose (g/100g)	$0,67 \pm 0,04^a$	$1,36 \pm 0,05^b$
Glicose (g/100g)	$0,57 \pm 0,03^a$	$0,79 \pm 0,06^b$
Sacarose (g/100g)	n.d	n.d
Sólidos Solúveis ( $^{\circ}\text{Brix}$ )	$1,3 \pm 0,10^a$	$3,9b \pm 0,1^b$
Sólidos Totais (g/100g)	$1,35 \pm 0,02^a$	$4,97 \pm 0,59^b$
pH	$5,25 \pm 0,02^a$	$5,30 \pm 0,02^b$
Acidez Total Titulável (g/100g) <sup>2</sup>	$2,15 \pm 0,30^a$	$2,88 \pm 0,68^a$

Letras iguais na mesma linha são consideradas iguais com significância de 95% pelo teste de Tukey

OI= osmose inversa; CA = capacidade antioxidante

O teor de licopeno e a capacidade antioxidante apresentaram um aumento de aproximadamente de 2,7 e 2,1 vezes, respectivamente, em relação ao suco utilizado como alimentação da osmose inversa, não acompanhando o fator de concentração do processo que foi de 4,7. Os valores observados representam uma retenção de, aproximadamente, 74,2% do licopeno e 57,36% da capacidade antioxidante. Segundo Gomes (2009), a perda observada no teor de licopeno e atividade antioxidante com relação ao fator de concentração do processo pode ser explicada com a possível ocorrência de reações de isomerização e/ ou oxidação do pigmento durante o processo.

Conforme esperado, o extrato concentrado apresentou valores de sólidos solúveis, sólidos totais, acidez total titulável e pH maiores que o extrato pré-concentrado utilizado como alimentação do processo. Na Figura 16 (a e b), é possível observar o extrato de licopeno e o permeado após a osmose inversa.



Figura 16 a: Extrato concentrado de licopeno



Figura 16 b: Extrato concentrado em licopeno e permeado obtidos no processo de osmose inversa.

A Tabela 8 apresenta o perfil de carotenoides da fração concentrada obtida no processo. É possível observar que o licopeno representa, aproximadamente, 89,5% da composição dos carotenoides presente na melancia. Tal fato demonstra que a melancia é um fruto promissor para obtenção de um extrato rico nesse composto.

Tabela 8 - Análise cromatográfica do perfil de carotenoides do suco retido na osmose inversa<sup>1</sup>.

	Retido
Carotenoides totais (µg/g)	808,07 ± 39,89
β-caroteno (µg/g)	50,69 ± 0,01
Licopeno (µg/g)	723,45 ± 38,33

<sup>1</sup> = valores médios de 2 determinações com seus respectivos desvios.

Em relação à avaliação da cor do extrato concentrado (Tabela 9), o produto obtido apresentou-se vermelho escuro, conforme indicado pelo baixo valor de luminosidade ( $L^*$ ). Avaliação desse parâmetro é um importante indicador de qualidade, uma vez que reflete atratividade visual e estão diretamente relacionada à qualidade dos produtos obtidos a partir deste.

Tabela 9 - Análise de cor do extrato de licopeno da osmose inversa<sup>1</sup>.

AMOSTRA	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h^\circ$
OIR	37,09±0,17	21,14±0,26	7,72±0,15	22,50±0,30	20,06±0,14

\* $L^*$  = luminosidade (0 = preto e 100 = branco),  $a^*$  (-80 até zero = verde, do zero ao +100 = vermelho),  $b^*$  (-100 até zero = azul, do zero ao +70 = amarelo),  $C^*$  chroma=  $(a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$  em um sistema de coordenadas polares e  $h^\circ$  ângulo hue =  $\arctan(b^*/a^*)$  em um sistema de coordenadas polares.

<sup>1</sup> = valores médios de 2 determinações com seus respectivos desvios.

### 5.3 MICROENCAPSULAÇÃO DO LICOPENO DO SUCO CONCENTRADO DE MELANCIA

A Tabela 10 apresenta a caracterização físico-químicas dos pós obtidos por *spray – dryer*.

Tabela 10 - Caracterização físico-química dos pós obtidos com diferentes agentes encapsulantes.

	<b>Amido Modificado</b>	<b>Maltodextrina</b>	<b>Goma Arábica</b>
Licopeno ( $\mu\text{g/g}$ ) <sup>1</sup> base úmida	1077,07 $\pm$ 22,74 <sup>c</sup>	1410,40 $\pm$ 3,87 <sup>b</sup>	1781,23 $\pm$ 20,83 <sup>a</sup>
base seca	1163,14 $\pm$ 24,56	1495,65 $\pm$ 4,10	1911,19 $\pm$ 22,35
Capacidade Antioxidante ( $\mu\text{mol Trolox/100g}$ )	8,91 $\pm$ 1,27 <sup>c</sup>	14,90 $\pm$ 0,94 <sup>b</sup>	15,12 $\pm$ 0,60 <sup>a</sup>
base seca	9,62 $\pm$ 1,37	15,80 $\pm$ 1,00	16,22 $\pm$ 0,64
Umidade (%)	7,4 $\pm$ 0,04 <sup>a</sup>	5,7 $\pm$ 1,07 <sup>c</sup>	6,8 $\pm$ 1,10 <sup>b</sup>
Atividade de Água ( $A_w$ )	0,356 $\pm$ 0,06 <sup>a</sup>	0,300 $\pm$ 0,00 <sup>b</sup>	0,357 $\pm$ 0,00 <sup>a</sup>

Letras iguais na mesma linha são consideradas iguais com significância de 95% pelo teste de Tukey.

<sup>1</sup> = análise cromatográfica

Considerando-se a adição do material de parede ao extrato concentrado, o teor estimado de licopeno e a capacidade antioxidante dos mesmos anteriormente ao processo de encapsulação foi de 4823  $\mu\text{g/g}$  e 37,73  $\mu\text{mol Trolox/100g}$  de matéria seca.

A retenção de licopeno dos pós produzidos com amido modificado, maltodextrina e goma arábica foi, respectivamente, 24,1 %, 31,0 % e 39,6 %. Uma vez que o licopeno é um composto muito instável, a baixa retenção deste pode ser explicada em função das elevadas temperaturas de entrada e de saída utilizadas no *spray dryer*. Resultados semelhantes foram obtidos por Queck *et al* (2007) e Goula *et al.* (2004) quando atomizaram suco de melancia e polpa de tomate, respectivamente.

Com exceção do pó produzido com maltodextrina, a retenção da capacidade antioxidante dos pós foi proporcional à retenção obtida para o licopeno, indicando-o como o principal composto antioxidante no suco de melancia. Os resultados obtidos foram 25,50 %, 41,90 % e 42,99 % de retenção para as microcápsulas produzidas com amido modificado, maltodextrina e goma arábica, respectivamente.

O teor de umidade dos pós variou de 5,72 a 7,38%. Embora um elevado gradiente de temperatura tenha sido utilizado no processo de



secagem, o que implica em uma transferência rápida de calor entre o produto e o ar de secagem, e, conseqüentemente, na obtenção de pós com baixo teor de umidade, os resultados obtidos foram mais altos que os encontrados por Tonon *et al.* (2009) quando atomizou suco de açaí e obteve microcápsulas com umidade que variou de 0,66 a 2,56%. Isto sugere que o produto pode ter absorvido umidade durante o manuseio após a secagem.

A atividade de água é um importante parâmetro relacionado à vida de prateleira dos alimentos. Produtos com atividade de água menor que 0,60 são considerados microbiologicamente estáveis. Os valores médios observados para os diferentes pós variaram de 0,291 a 0,357, indicando a possibilidade de deterioração por reações químicas como o escurecimento não enzimático (FENNEMA, 2010).

A Tabela 11 apresenta os resultados do perfil de carotenoides nos pós obtidos pela secagem em *spray dryer*. Conforme esperado, é possível observar que o licopeno predomina na composição de carotenoides nos pós obtidos por atomização.

Tabela 11 - Análise cromatográfica do perfil de carotenoides dos pós obtidos por *spray dryer*.

	AM	MA	GA
Carotenoides totais (µg/g)	1167,24 ± 29,30 <sup>c</sup>	1548,36 ± 3,76 <sup>b</sup>	2008,83 ± 54,91 <sup>a</sup>
β-caroteno (µg/g)	43,22 ± 3,39 <sup>c</sup>	84,07 ± 1,77 <sup>b</sup>	118,48 ± 14,37 <sup>a</sup>
Licopeno (µg/g)	1077,07 ± 22,74 <sup>c</sup>	1410,40 ± 25,87 <sup>b</sup>	1781,23±20,83 <sup>a</sup>

Letras iguais na mesma linha são consideradas iguais com significância de 95% pelo teste de Tukey.

AM= amido modificado; MA= maltodextrina; GA= goma arábica

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados obtidos na avaliação de cor dos pós.

Tabela 12 - Análise colorimétrica dos pós elaborados com maltodextrina, amido modificado e goma arábica.

AMOSTRA	L*	a*	b*	C*	h°
AM	73,88±0,2 <sup>a</sup>	14,47±0,1 <sup>c</sup>	17,77±0,1 <sup>a</sup>	22,92±0,2 <sup>b</sup>	50,83±0,2 <sup>a</sup>
MA	68,70±0,3 <sup>c</sup>	18,59±0,1 <sup>a</sup>	13,74±0,1 <sup>b</sup>	23,12±0,1 <sup>a</sup>	36,48±0,1 <sup>c</sup>
GA	70,61±0,3 <sup>b</sup>	16,61±0,1 <sup>b</sup>	13,05±0,1 <sup>c</sup>	21,13±0,1 <sup>c</sup>	38,15±0,2 <sup>b</sup>

Letras iguais na mesma coluna são consideradas iguais com significância de 95% pelo teste de Tukey.

\*L\* = luminosidade (0 = preto e 100 = branco), a\* (-80 até zero = verde, do zero ao +100 = vermelho), b\* (-100 até zero = azul, do zero ao +70 = amarelo), C\* chroma=  $(a^2 + b^2)^{1/2}$  em um sistema de coordenadas polares e h° ângulo hue =  $\arctan(b^*/a^*)$  em um sistema de coordenadas polares.

AM= amido modificado; MA= maltodextrina; GA= goma arábica

Os três diferentes pós apresentaram parâmetros de cor muito semelhantes. O elevado valor do parâmetro L\* e o baixo valor do parâmetro a\* podem ser atribuídos à adição dos agentes encapsulantes uma vez que a adição dos mesmos ao suco diminui a intensidade de sua cor vermelha. Resultados semelhantes foram observados por Tonon et al (2009) quando microencapsulou suco de açaí por *spray drying* utilizando maltodextrina como agente encapsulante.

### 5.3.1 Caracterização morfológica das micropartículas

Por meio da microscopia eletrônica de varredura foram realizadas observações nas características morfológicas das micropartículas produzidas com os diferentes agentes encapsulantes. As Figuras 17,18 e 19 apresentam as micrografias das formulações obtidas com maltodextrina, amido modificado e goma arábica.

Independente do material de parede utilizado foi possível observar a predominância de formação de partículas arredondadas e rugosas, embora uma menor quantidade de partículas com superfície lisa também tenha sido obtida. Esse comportamento, já esperado em função da contração das partículas durante o rápido processo de secagem e resfriamento que ocorre no secador, também foi observado por Pagani (2010) quando atomizou suco de acerola por *spray drying*. Segundo Thies (2001), a extensão das depressões

observadas em microcápsulas produzidas por *spray drying* é função da natureza do agente carreador utilizado, sendo significativa naquelas que possuem cobertura de polissacarídeos.

Em outro trabalho, quando estudou a retenção do bioaroma do queijo por *spray drying*, utilizando maltodextrina e amido modificado como material de parede, Costa *et al* (2013) obteve formas esféricas ocas com a formação de vacúolos que podem ter sido originados a partir de um processo de encolhimento ocorrido logo após o endurecimento da superfície.

Outra característica importante das partículas foi a ausência de rupturas ou quebra na superfície o que pode ser importante para a boa proteção e estabilidade do material ativo. Da mesma forma, observou-se a formação de aglomerados, ou seja, a ocorrência de pequenas partículas sobre a superfície das partículas maiores.

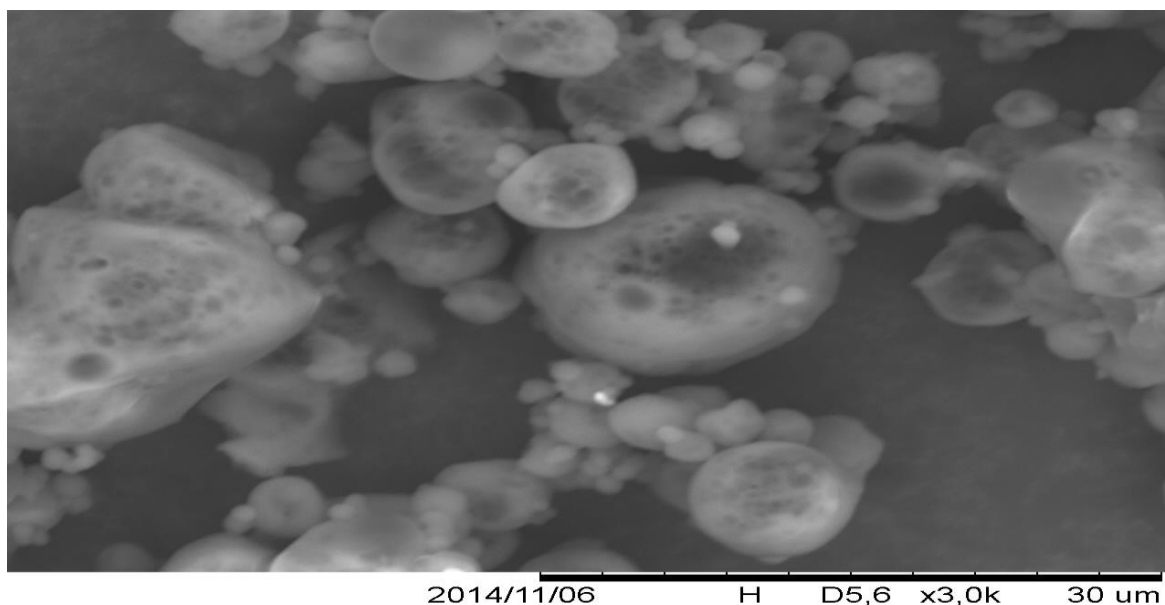


Figura 17 - Morfologia das microcápsulas de licopeno com maltodextrina.

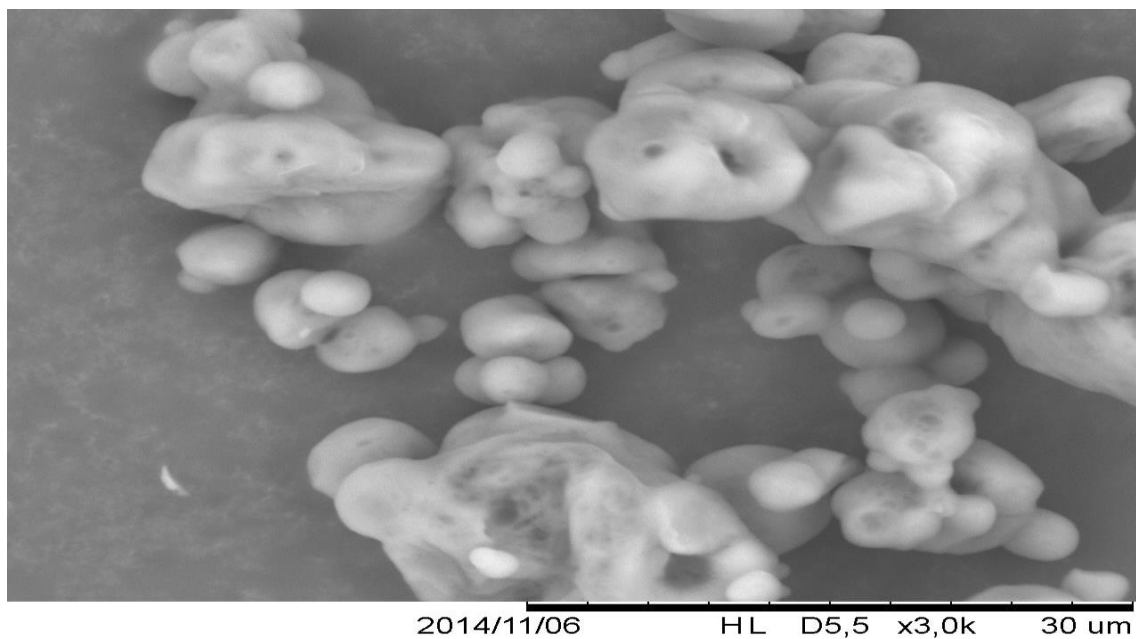


Figura 18 - Morfologia das microcápsulas de licopeno com amido modificado.

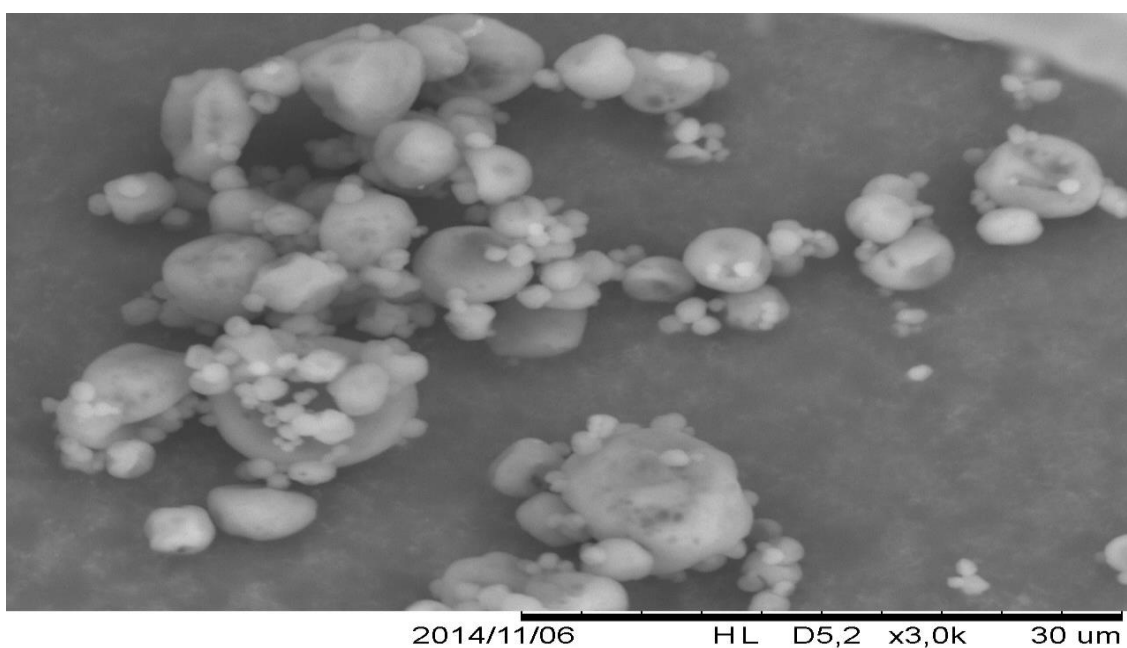


Figura 19 - Morfologia das microcápsulas de licopeno com goma arábica.

### 5.3.2 Análises do tamanho de partícula

O diâmetro das microcápsulas variou na faixa de 0,4 a 300  $\mu\text{m}$ . Esses resultados estão de acordo com os encontrados na literatura. Tonon et al

(2009) obteve partículas variando na faixa de 0,11 a 301,68  $\mu\text{m}$  quando atomizou suco de açaí por *spray drying*. Entretanto, Sillick & Gragson (2012) e Pelissari et al (2014), obtiveram partículas com diâmetro na faixa de 40 a 300  $\mu\text{m}$  e 60 a 110  $\mu\text{m}$  quando microencapsularam aromas por *spray chilling* e licopeno utilizando *spray congealing*, respectivamente.

O diâmetro médio das partículas,  $D_{43}$  (diâmetro médio de De Brouckere), do pó produzido com amido modificado foi de 24,11 $\mu\text{m}$ , enquanto que, aqueles produzidos com goma arábica e maltodextrina, apresentaram 34,30 e 44,41  $\mu\text{m}$  de diâmetro, respectivamente.

### **5.3.3 Estabilidades do licopeno das microcápsulas com os diferentes materiais de parede**

Os resultados obtidos para o teor de licopeno durante o armazenamento dos pós em dessecador em temperatura ambiente estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Estabilidade do licopeno nos pós obtidos durante o armazenamento.

T (dias)	Teor de licopeno ( $\mu\text{g/g}$ ) <sup>1</sup>			% remanescente de licopeno		
	MA	AM	GA	MA	AM	GA
2	1138,00 $\pm$ 7,38 <sup>a</sup>	1110,61 $\pm$ 3,49 <sup>a</sup>	1156,44 $\pm$ 1,77 <sup>a</sup>	100	100	100
22	594,38 $\pm$ 3,45 <sup>b</sup>	636,35 $\pm$ 4,00 <sup>b</sup>	639,97 $\pm$ 5,71 <sup>b</sup>	52,34	57,32	55,29
35	373,52 $\pm$ 7,94 <sup>b</sup>	359,94 $\pm$ 1,83 <sup>c</sup>	421,68 $\pm$ 1,03 <sup>a</sup>	32,89	32,40	36,43
60	201,27 $\pm$ 8,30 <sup>d</sup>	202,36 $\pm$ 7,13 <sup>d</sup>	197,48 $\pm$ 3,85 <sup>d</sup>	17,72	18,22	17,06

Letras iguais na mesma linha são consideradas iguais com significância de 95% pelo teste de Tukey.

T= tempo de armazenamento em dessecador em temperatura ambiente; MA= maltodextrina; AM= amido modificado, GA= goma arábica  
 1 = determinação espectrofotométrica, resultados expressos em base seca

A Figura 20 apresenta o decaimento do teor de licopeno das amostras durante os 60 dias de armazenamento.

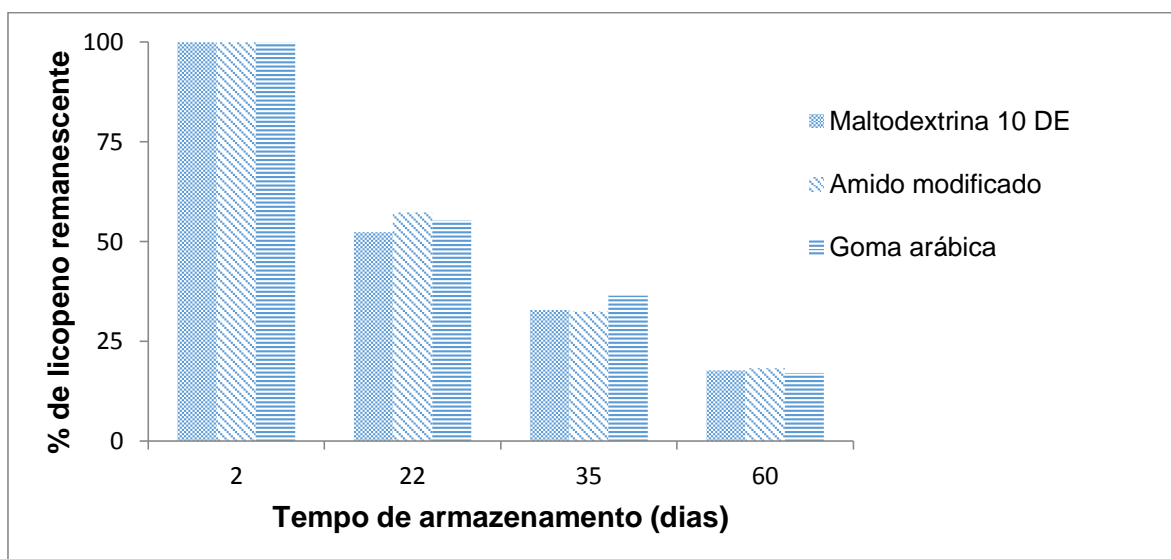


Figura 20 - Decaimento do teor de licopeno durante o armazenamento à temperatura ambiente.

Foi possível observar uma redução no teor de licopeno em torno de 50% após 22 dias de armazenamento para os três pós obtidos. Ao final de 60 dias, o teor de licopeno remanescente estava em torno de 18%. Os resultados obtidos mostraram que os materiais de parede utilizados não foram eficientes em proteger o licopeno e, ainda, não foi observada diferença estatística entre os materiais de parede utilizados ao longo do armazenamento. Resultados semelhantes obtiveram Gomes et al (2009), quando avaliaram a estabilidade do licopeno de suco de melancia encapsulado com a mistura goma arábica e maltodextrina. Neste, observou-se uma redução de 41,9% no teor de licopeno durante os primeiros 15 dias armazenamento à temperatura ambiente. Em outro estudo, Matioli e Rodriguez-Amaya (2002), analisando a estabilidade do licopeno encapsulado com goma arábica, também à temperatura ambiente, obteve um resultado similar, com uma redução em torno de 50% do composto após 18 dias de armazenamento.

## 5.4 APLICAÇÃO DO INGREDIENTE EM PÓ EM ALIMENTOS

### 5.4.1 Avaliação do teor de licopeno dos produtos elaborados

Como os materiais de parede utilizados não apresentaram diferença significativa na estabilidade do licopeno, devido ao seu menor custo, optou-se pela formulação contendo maltodextrina para realizar a avaliação do ingrediente desenvolvido como corante em alimentos.

O teor de licopeno do pó logo após o processo de microencapsulação, assim como o teor conferido aos produtos processados estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Teor de licopeno do pó e dos produtos obtidos após incorporação e processamento dos produtos avaliados.

AMOSTRA	Teor de licopeno ( $\mu\text{g/g}$ )	% Licopeno residual
Ingrediente em pó	2968,90 $\pm$ 12,97	100
iogurte 0,2%	5,64 $\pm$ 0,04	95,0
iogurte 0,3 %	10,13 $\pm$ 0,42	97,3
iogurte 0,4%	8,67 $\pm$ 0,23	85,1
Bolo	10,25 $\pm$ 0,59	69,1

Letras iguais na mesma coluna são consideradas iguais com significância de 95% pelo teste de Tukey.

Conforme esperado, para o iogurte, onde o ingrediente em pó foi incorporado ao produto sem a aplicação de nenhum tratamento térmico, o teor de licopeno residual foi elevado, superior a 85% nas formulações avaliadas.

Em relação ao bolo, os resultados obtidos mostraram que, mesmo após o assamento, o teor de licopeno residual foi de, aproximadamente, 70 %. Levando-se em consideração as condições de processamento do bolo (180 °C por 45 minutos), a perda de 30% no teor de licopeno pode ter ocorrido devido a reações de oxidação do mesmo. Embora os resultados sejam bastante promissores, uma melhor avaliação de possíveis reações de isomerização do licopeno deve ser realizada.



#### **5.4.2 Avaliação de cor dos produtos elaborados**

Na Tabela 15 encontram-se os valores dos parâmetros de cor das amostras de iogurte e de bolo.

Tabela 15 - Análise instrumental de cor das amostras de iogurte e bolo com incorporação do pó de licopeno.

	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>c*</b>	<b>h°</b>
logurte 0%	81,99 ± 0,27	-1,03 ± 0,02	5,56 ± 0,05	5,66 ± 0,05	100,47 ± 0,19
logurte 0,2%	77,11 ± 0,18	4,10 ± 0,01	5,41 ± 0,01	6,79 ± 0,02	52,88 ± 0,08
logurte 0,3%	75,86 ± 0,32	5,52 ± 0,01	5,47 ± 0,13	7,77 ± 0,10	44,74 ± 0,64
logurte 0,4%	74,46 ± 0,56	6,62 ± 0,03	5,72 ± 0,06	8,75 ± 0,06	40,80 ± 0,18 <sup>f</sup>
Bolo 0%	63,26 ± 1,90	1,36 ± 0,61	22,53 ± 1,62	22,57 ± 1,65	86,61 ± 1,30
Bolo + corante	60,38 ± 3,84	19,93 ± 0,74	42,61 ± 1,96	47,04 ± 2,05	64,93 ± 0,55

Letras iguais na mesma coluna são consideradas iguais com significância de 95% pelo teste de Tukey.

\***L\*** = luminosidade (0 = preto e 100 = branco), **a\*** (-80 até zero = verde, do zero ao +100 = vermelho), **b\*** (-100 até zero = azul, do zero ao +70 = amarelo), **C\*** chroma=  $(a^*2 + b^*2)^{1/2}$  em um sistema de coordenadas polares e **h°** ângulo hue =  $\arctan(b^*/a^*)$  em um sistema de coordenadas polares.

AM= amido modificado; MA= maltodextrina; GA= goma arábica

Para o iogurte, observa-se que a luminosidade ( $L^*$ ) das amostras variou de  $81,99 \pm 0,27$  na amostra sem corante a  $74,46 \pm 0,56$  na amostra com maior teor de corante adicionado. Os valores observados caracterizam cores claras por estarem próximos ao branco puro ( $L^*=100$ ). Observou-se, ainda, que os valores de  $a^*$  aumentaram conforme o aumento da quantidade de corante adicionado, significando uma tendência ao aumento da intensidade de vermelho das amostras. Além disso, os valores médios de ângulo Hue diminuíram em função do aumento da quantidade de corante, indicando que a tonalidade das amostras variou do amarelo ao laranja avermelhado (Figura 17). Em relação ao bolo, a quantidade de corante adicionado provocou uma leve diminuição na luminosidade ( $L^*$ ) do mesmo. No bolo com o corante, os valores do índice  $b^*$  foram maiores que os valores encontrados para o índice  $a^*$ , demonstrando maior intensidade de cor amarela que de cor vermelha. O que pode ser confirmado pelo valor médio obtido para o ângulo hue ( $h^*= 64,16 \pm 0,70$ ) que indica uma tonalidade alaranjada (Figura 18).

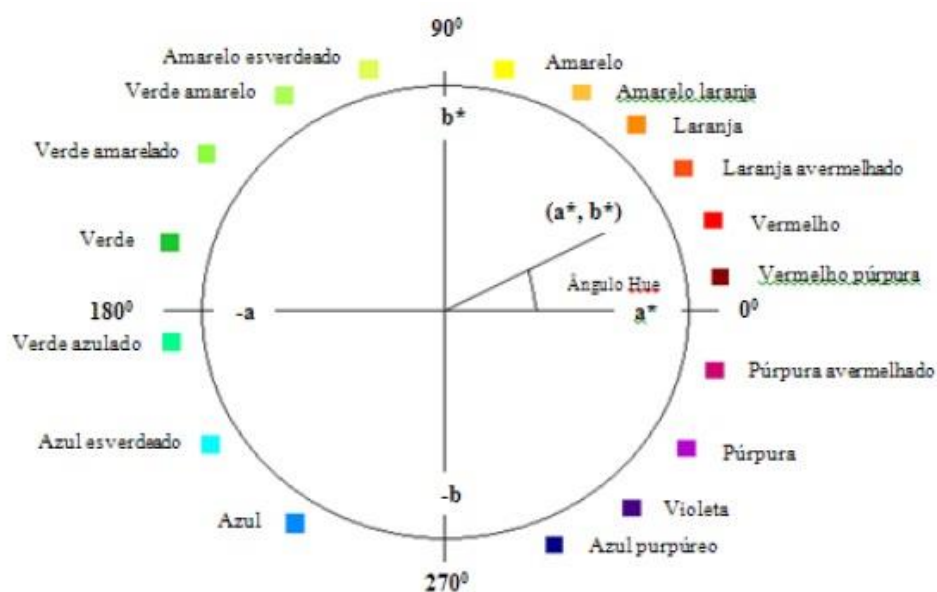


Figura 16 - Diagrama CIELAB com sequência de ângulos e cores e orientação do ângulo de nuances (ângulo Hue).

Fonte: Adriano, et al (2011).

A Resolução RDC nº 34 de 2001 estabelece limites máximos para utilização de licopeno como corante em alimentos. Embora os produtos

avaliados nesse trabalho não estejam especificados nesta Resolução, os mesmos podem ser enquadrados em uma categoria geral que estabelece em 0,005% o limite máximo permitido. Levando-se em consideração a quantidade de pó adicionado, o teor de licopeno em cada formulação foi de 0,0006%, 0,0009%, 0,0012% e 0,0015% para as amostras de iogurte com 0,2%, 0,3% e 0,4% e bolo com 0,5% de corante adicionado, respectivamente. Estes valores estão bem abaixo do limite máximo permitido, significando a possibilidade de adição de quantidades maiores do mesmo caso haja interesse por colorações mais próximas do vermelho.

As Figuras 17 e 18, respectivamente, apresentam as amostras de iogurte e bolo com ou sem o corante de licopeno.



Figura 17 - Amostras de iogurte com e sem adição de corante

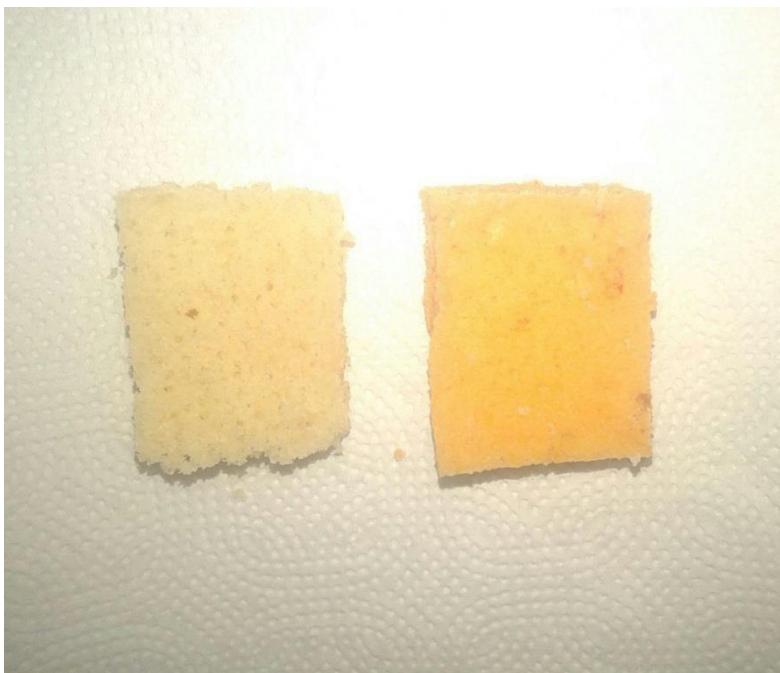


Figura 18 - Amostra de bolo sem e com adição de corante

## 6. CONCLUSÃO

O processo de microfiltração/diafiltração foi o melhor para a concentração de licopeno da melancia, pois a diminuição do teor de açúcar da amostra levou à diminuição na pressão osmótica na osmose inversa, o que poderia ser uma barreira durante o processo.

Foram obtidos dois produtos com alto teor de licopeno e baixo teor de açúcares; sendo um líquido e outros em pó, podendo ser sugerido seu uso pela indústria alimentícia como corante natural ou pela indústria farmacêutica.

Os produtos microencapsulados tiveram alto teor de licopeno e baixo teor de açúcares, e capacidade antioxidante.

Os agentes carreadores utilizados não se mostraram eficazes para proteção do licopeno durante o armazenamento nas condições estudadas.

Foi possível obter um extrato concentrado em licopeno com baixo teor de açúcares e elevada capacidade antioxidante por meio dos processos de microfiltração, diafiltração e osmose inversa do suco de melancia.

Foi possível obter um pó rico em licopeno pelo processo de microencapsulação por *spray drying*.

Os agentes carreadores, maltodextrina, goma arábica e amido modificado, não se mostraram eficientes na proteção do licopeno durante o armazenamento nas formulações estudadas.

O produto em pó obtido mostrou-se eficiente para aplicação como corante natural em alimentos.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a utilização de outros materiais de parede, assim como novas condições de secagem para produção de um produto em pó com maior estabilidade.

Verificar a bioacessibilidade do licopeno no produto obtido.

Avaliação da estabilidade da cor durante o armazenamento dos produtos desenvolvidos.

Realizar avaliação sensorial dos produtos a fim de verificar a aceitação da cor obtida com a utilização do corante de licopeno.

Avaliar o efeito da concentração osmótica em comparação com a concentração após a microfiltração e diafiltração.

Realizar avaliação da influência da estabilidade das configurações isoméricas do licopeno.

Verificar a relação dos perfis dos isômeros de licopeno com a capacidade antioxidante.

Avaliar a viabilidade econômica do processo realizado.

Realizar teste do permeado da microfiltração/diafiltração como possível adoçante natural em alimentos.

Testar a possível reutilização do permeado da osmose inversa no processo de diafiltração.

## Anexo 1

Formulação base do bolo:

165g de iogurte natural

130g de óleo de soja

295g de farinha de trigo 2 copos

365g de açúcar

230g de ovos

10g de fermento em pó

Modo de preparo:

Em um liquidificador doméstico, adicionou-se o iogurte, o óleo, os ovos e o açúcar. Misturou-se os ingredientes na velocidade mais alta por 5 minutos. Em seguida, adicionou-se a farinha de trigo e o produto em pó rico em licopeno, na proporção de 0,5% (p/p de massa). Agitou-se por mais 5 minutos e juntou-se o fermento delicadamente à mistura com o auxílio de uma espátula. Levou-se para assar em forma untada com margarina e enfarinhada em forno pré aquecido a 180 °C por, aproximadamente, 45 minutos.



## 8. REFERÊNCIAS

ADITIVOS & INGREDIENTES, São Paulo, v. 62. Disponível em [http://www.insumos.com.br/aditivos\\_e\\_ingredientes/materias/119.pdf](http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/119.pdf). Acesso em: 10/06/2015.

AGARWAL, S.; RAO, A. V. Tomato lycopene and its role in human health and chronic diseases. **Canadian Medical Association Journal**, v. 163, n. 6, 2000.

ALMEIDA, D. P. F. A Cultura da melancia. Porto: Universidade do Porto, 2003. Disponível em: <<http://dalmeida.com/hortnet/melancia.pdf>>. Acesso em: 15 de outubro de 2014.

ANVISA (Agencia Nacional de virgilancia Santitári) Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/edbef8804745959d9d90dd3fbc4c6735/RDC\\_20\\_2007.pdf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/edbef8804745959d9d90dd3fbc4c6735/RDC_20_2007.pdf?MOD=AJPERES). Acesso em: 10/06/2015.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. 17<sup>th</sup>. v. II., 2000.

CASTELLANE, P. D.; CORTEZ, G. E. P. **A cultura da melancia**. Jaboticabal. Funep, 1995.64 p.

COSTA, J.M.G.; SILVA, E.K.; HIJO, A.A.C.T.; AZEVEDO, V.M.; MALTA, M.R.; ALVES, J.G.L.F.; BORGES, S.V. Microencapsulação de queijo suíço bioaroma por secagem por pulverização: Otimização de processos e caracterização de partículas. **Powder Technolog**, v. 274, abril de 2015, p. 296 – 304.

CHASQUEWEB Disponível em:

<https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/reologia/P%C3%A1ginas/9.%20Outros%20Fatores.html>. Acesso em: 23 de março 2015.

CHERYAN, M. Ultrafiltration and microfiltration hanbook. USA: **Technomic Pilblishing**. 1998. 517p.

CHIOU, D., e T. A. G. LANGRISH. "Development and characterisation of novel nutraceuticals with spray drying technology." **Journal of Food Engineering**, 2007: 84-91.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-Colheita de Frutas e Hortaliças: glossário**. 1. ed. Lavras: Editora de UFLA, 2006. v. 1000. 256 p.

CRUZ, A.P.G. **Recuperação de compostos bioativos a partir de resíduos da indústria vitivinícola**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Ciências dos Alimentos, Rio de Janeiro, 2013.

CRUZ, A. P. G. **Avaliação da influência da extração e microfiltração do açaí sobre sua composição e atividade antioxidante**. 2008. 88 f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) – IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

DI MASCIO, P.; KAISER, S.; SIES, H. (1989) Lycopene as the most efficient biological carotenoid singlet oxygen quencher. **Arch Biochem Biophys** 274: 532–538

EMBRAPA (2006). **Cultivo da melancia: composição química**. Embrapa Semiárido. Disponível em:  
<[http://www.cpatsa.embrapa.br/sistema\\_producao/spmelancia/quimica.htm](http://www.cpatsa.embrapa.br/sistema_producao/spmelancia/quimica.htm)>  
Acesso em: 20 de maio de 2014.

EMBRAPA. (1998). **A cultura da melancia**. 2. ed. rev. e ampl. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2007, 85 p. (Coleção Plantar, v.57).

FANG, Z.; BHANDARI, B., 2010. Encapsulation of polyphenols - a review. **Trends in Food Science & Technology**, Volume/n.º 21, Páginas 510-523.

FAO faostat. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/faostat/servlet/XteServle3>>. Acesso em: 22 de maio 2014.

FENNEMA. **Química de Alimento** – 2010. Artmed; Porto Alegre, Brasil, 586-588.

FISH, W. W.; PERKINS-VEAZIE, P.; COLLINS, J.K. A quantitative assay for lycopene that utilizes reduced volumes of organic solvents. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 15, p. 309-317, 2002.

FUCHS, M.; TURCHIULI, C., BOHIN, M.; CUVELIER, M E.; ORDONNAUD, C.; PEYRAT-MAILLARD, M.N.; DUMOULIN, E. Encapsulation of oil in power using spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 1,p. 27-35, 2006.

GHARSALLAOUI, A. et al. Applications of spray drying in microencapsulation of food ingredients: an overview. **Food Research International**, Amsterdam, v. 40, n. 9, p.1107-1121, nov. 2007.

GIBBS, BERNARD F., SELIM KERMASHA, INTEAZ ALLI, e CATHERINE N. MULLIGAN. “Encapsulation in the food industry: a review.” **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, 1999: 213-224.

GOMES, F.S. **Concentração de licopeno de suco de melancia através de processos de separação de membranas**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Ciências e Tecnologia de Alimentos, Rio de Janeiro, 2009.

GOODWIN, C. Restarts, Pauses, and the Achievement of Mutual Gaze at Turn Beginning. **Sociological Inquiry** 50(3-4): 272-302, 1980.

GROSS, J. (1987) **Pigments in fruits**. Academic Press, London.

GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. Spray drying of tomato pulp in dehumidified air: I. The effect on product recovery. **Journal of Food Engineering**, v.66, p.25-34, 2005.

KOSARAJU,S.L., LABBETT,D., EMIN,M., KONCZAK,I., and Lundin, L. 2008. Delivering polyphenols for healthy ageing. **Nutrition and Dietetics** 65, S48-S52.

KOSARAJU, SL, L. D`ATH e A. LAWRENCE, de 2006. A microencapsulação de bactérias probióticas: Tecnologia e potenciais aplicações. **Microbiology.**, 3: 39-48.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro, e-papers, 2006.

HAKIMZADEH, V.,RAZAVI,S.M.A., PORROZIFARD,M.K.,SHAHIDI,M. 2006. The potencial of microfiltration and ultrafiltration process in purification of raw sugar beet juice.**Desalination**, p.520-522.

HAMMADY, T.; NADEAU,V.; HILDGEN,P. Microemulsion and diafiltration approaches: na attempt to maximize the global yield of DNA-loaded nanospheres. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v.62, 143-154p, 2006.

HASLER, C.M. The changing face of functional foods. **Journal. American. College Nutrition.**, v.19, n.5, p.499S-506S, 2000.

IBGE. **Produção agrícola municipal – Rio de Janeiro** – Sistema IBGE de recuperação automática – SIDRA. Disponível em: <<http://sidra.ibge.gov.br>>. Acesso em 06 de outubro de 2014.

IBGE - **A melancia e as estatísticas agrícolas**. Disponível em: [http://hortibrasil.org.br/jnw/index.php?option=com\\_content&view=article&id=1152:a-melancia-e-as-estatisticas-agricolas&catid=64:frutas-e-hortalicas-frescas&Itemid=82](http://hortibrasil.org.br/jnw/index.php?option=com_content&view=article&id=1152:a-melancia-e-as-estatisticas-agricolas&catid=64:frutas-e-hortalicas-frescas&Itemid=82) . Acesso em: 10 de março 2013.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.

LAJOLO, F. **Alimentos funcionais: aspectos científicos e normativos, dieta e saúde**. p. 8. 2002.

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

MATIOLI, G.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Licopeno encapsulado em goma arábica e maltodextrina: estudo da estabilidade. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 5, p. 197- 203, 2002.

MULDER, M. Basic principles of membrane technology. **Kluwer Academic Publishers**,1991. 363 p.

MIRANDA, K. F. **Estudo da concentração de licopeno por ultrafiltração a partir de suco de melancia**. 2005. 149 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, Campinas. 2005.

NGUYNEN, M.L., and SCHWARTZ, S.J., 1999. Lycopene: Chemical and biological properties. **Food Technology**, 53, 38-45.

NIIZU, P. Y.; RODRIGUEZ- AMAYA, D. B. A melancia como fonte de licopeno. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 62, n. 3, p. 195-199, 2003.

PACHECO, S. **Validação da metodologia de determinação de carotenoides por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência e tecnologia de Alimentos, Rio de Janeiro, 2009.

PAGANI, M.M. **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.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Ciências e Tecnologia de Alimentos, Rio de Janeiro, 2010.

PELISSARI, J.R. **Efeito da encapsulação de licopeno na sua estabilidade e biodisponibilidade.** Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, Pirassununga – São Paulo, 2014.

PERKINS-VEAZIE, P.; COLLINS, J.K.; PAIR, S.D.; ROBERTS, W. Lycopene content differs among red-fleshed watermelon cultivars. **Journal of Science and Food Agriculture**, v.81, n.10, p. 983-987, 2001.

PINTO, M.P., SANTOS, C.N., HENRIQUES, C., LIMA, G., QUEDAS, F. Lycopene content and antioxidant capacity of portuguese watermelon fruits. *EJEAFChe*, v. 10, n.4, p. 2090-2097, 2011.

PORTER, M. C. Microfiltration In: PORTER, M. C (Ed) **Handbook of industrial membrane technology**. New Jersey, Noyes Publications, 1990, p. 62 – 135.

QUEK, S. T.; CHOK, N. K.; SWEDLUND, P. *The physicochemical properties of spray-dried watermelon powder.* **Chemical engineering and Processing**, 46, 386-392. 2007.

RE, R., PELLEGRINI, N., PROTEGGENTE, A., PANNALA, A. YANG, M., RICE-EVANS, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, v, 26, n.9/10, p. 1231-1237.

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

RESENDE, G. M.; DIAS, R. C. S. Cultivo da melancia: composição química. Disponível em: [http://www.cpatsa.embrapa.br/sistema\\_producao/spmelancia/quimica.htm](http://www.cpatsa.embrapa.br/sistema_producao/spmelancia/quimica.htm). Acesso em 21 de janeiro de 2009.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in foods**. Washington: Ilsi, 1999. 119p.

RODRIGUES-AMAYA *et al.* (2002). *Effects of processing and storage on food carotenoids*. Sight Life Newslett. 3, 25–35.

RODRIGUES-AMAYA, M. KIMURA **Harvest Plus manual para análise de carotenóides** (Primeira ed.) IFPRI e CIAT, Washington, DC e Cali (2004) (Chapther 2), 58 pp.

SADLER, G.; DAVIS, J.; DEZMAN, D. Rapid extraction of lycopene and b carotene from reconstituted tomato paste and pink grapefruit homogenates. **Journal of Food Science**, v. 55, n.5, 1990.

SALDANHA, P. H. Mistura de raças mistura de genes. **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v. 9, n.50, p. 48-53,1989.

SIMON, A.;VANDANJON, L.; LEVESQUE. G.; BOURSEAU, P. Concentration and dasalination of fish gelatina by ultrafiltration and contínuos diafiltration processes.*Desalination*, v. 155, 313-31p, 2002.

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

SILLICK,M.; GREGSON,C.M.; 2012.spra chill encapsulation of flavonars with in anhdrous erythritol Crystals. **LWT- Food Science Technology**.48. 107-113.

SIVEELE, disponível em: <http://www.siveele.com/pt-pt/produtos/antioxidantes/licopeno/>. Acesso em:10/06/2015.

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

TONON, R. V. **Secagem por atomização do suco de açaí: Influência das variáveis de processo, qualidade e estabilidade do produto**. Campinas: UNICAMP - (Tese em Engenharia de Alimentos), 2009.

UENOJO, M.; MARÓSTICA JÚNIOR, M. R.; PASTORE, G. M. 2007. Carotenoides: Propriedades, Aplicações e Biotransformação para Formação de Compostos de Aroma. **Química Nova**, 30 (3): 616-622.

VAILLANT, F.; MILLAN, A.; DORNIER, M.; DECLOUX, M. e REYNES, M. Strategy for economical optimization of clarification of pulpy fruit juices using cross flow microfiltration. **Journal of Food Engineering**, v. 48, p. 83-90, 2001.

VAILLANT, F.; MILLAN, P.; O'BRIEN, G.; DORNIER, M.; DECLOUX, M.; REYNES, M. Crossflow microfiltration of passion fruit juice after partial enzymatic liquefaction. **Journal of Food Engineering**, v. 42, p. 215-224, 1999.

VENTURINI FILHO, W.G., NOGUEIRA, A.M.P. Ultra e Microfiltração de Licor de Acerola. **Brazilian Journal Food Technology**, v.8, n.4, p. 305-311, out./dez. 2005.

XIE, J.; WEI, NG, W. J.; LEE, L. Y.; WANG, C. Encapsulation of protein drugs in biodegradable microparticles by co-axial electrospray. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 317, n. 2, p. 469-476, 2008.