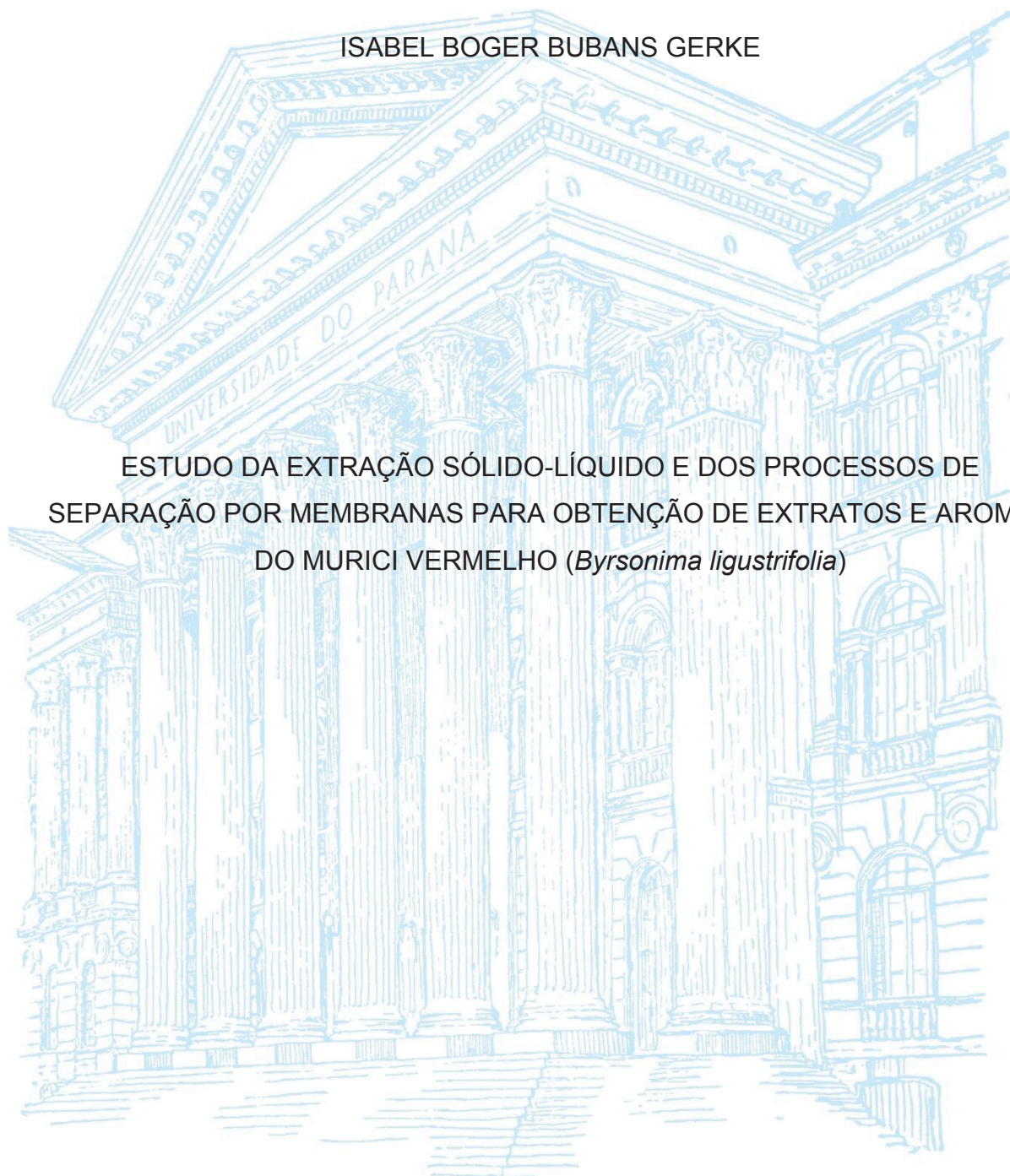


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ISABEL BOGER BUBANS GERKE

ESTUDO DA EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO E DOS PROCESSOS DE  
SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA OBTENÇÃO DE EXTRATOS E AROMAS  
DO MURICI VERMELHO (*Byrsonima ligustrifolia*)



CURITIBA

2020

ISABEL BOGER BUBANS GERKE

ESTUDO DA EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO E DOS PROCESSOS DE  
SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA OBTENÇÃO DE EXTRATOS E  
AROMAS DO MURICI VERMELHO (*Byrsonima ligustrifolia*)

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação  
em Engenharia de Alimentos, Setor de  
Tecnologia, Universidade Federal do Paraná,  
como requisito parcial à obtenção do título de  
Doutor em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Vitor Renan da Silva  
Co-orientador(a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camila Ramos  
Pinto Sampaio

CURITIBA

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

---

G369e

Gerke, Isabel Boger Bubans

Estudo da extração sólido-líquido e dos processos de separação por membranas para obtenção de extratos e aromas do murici vermelho (*Byrsonima ligustrifolia*) [recurso eletrônico]/ Isabel Boger bubans Gerke, 2020.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná

Orientador: Prof. Dr. Vitor Renan da Silva

Coorientador(a): Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Camila Ramos Pinto Sampaio

1. Tecnologia de alimentos. 2. Engenharia de alimento. I. Silva, Vitor Renan da. II. Sampaio, Camila Ramos Pinto. III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDD 664.804

---

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA  
DE ALIMENTOS - 40001016019P6

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ISABEL BOGER BUBANS GERKE** intitulada: **ESTUDO DA EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO E DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA OBTENÇÃO DE EXTRATOS E AROMAS DO MURICI VERMELHO (*Byrsonima ligustrifolia*)**, sob orientação do Prof. Dr. VITOR RENAN DA SILVA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 24 de Junho de 2020.

Assinatura Eletrônica  
26/06/2020 16:49:40.0  
VITOR RENAN DA SILVA  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica  
27/06/2020 11:04:27.0  
AGNES DE PAULA SCHEER  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO  
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica  
26/06/2020 16:36:15.0  
CHARLES WINDSON ISIDORO HAMINIUK  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO  
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica  
26/06/2020 17:19:33.0  
MARIA CAROLINA SERGI GOMES  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA  
FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica  
26/06/2020 16:49:22.0  
MARCELO KAMINSKI LENZI  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO  
PARANÁ)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, autor e consumidor da minha fé, pela vida, por me capacitar e dar forças em todo o tempo. A Ele toda Honra e toda a Glória!

Aos meus pais, Horst e Cristiane, por todo o sacrifício feito para que hoje pudesse estar aqui e pelo apoio em todos os momentos. Aos meus irmãos, Guilherme e Augusto, por sempre torcerem por mim e proporcionarem momentos tão agradáveis em família.

Ao meu esposo Tiago por me incentivar e lutar comigo a cada dia, aguentando a distância e as dificuldades desse caminho, essa conquista é nossa!

Ao meu orientador, Vítor Renan da Silva, exemplo de pessoa e profissional, pelo apoio, ensino e auxílio durante toda a pesquisa. Por acreditar em mim e por não medir esforços para que o trabalho fosse aprimorado ao longo do tempo, aprendi muito.

À minha co-orientadora, Camila Ramos Pinto Sampaio, por compartilhar a experiência de trabalho com o murici vermelho e auxílio no fornecimento das amostras, permitindo que esse trabalho fosse realizado.

À minha amiga e colega Danielli por me acolher e proporcionar momentos tão agradáveis durante todos esses anos. Aos amigos do EMULTEC: Aline, Geovana, Giovana, Luiza, Madeline, meu sincero agradecimento por todo o convívio e auxílio durante a caminhada. Aos demais colegas da pós-graduação, muito obrigada por tudo.

Aos técnicos de laboratório Danielle Wisniewski Zelinski, Jorge, Sheila Slobodzian, Thiago Jose dos Santos pelo apoio durante os experimentos. À Fabiane Hamerski pelo convívio e por toda ajuda na análise das amostras, muito obrigada.

Aos laboratórios EMULTEC, CEPPA, LATOS, CME, LPE I e Multiusuário do Departamento de Química pela estrutura disponível para o desenvolvimento da pesquisa. Ao PPGEAL pela oportunidade de aprender, realizar a pesquisa e aprimorar minha formação. À UFPR por toda estrutura que auxilia o ensino e a pesquisa.

*“Confie no Senhor de todo o coração  
e não se apoie na sua própria inteligência.”*

Provérbios 3:5

## RESUMO

O murici vermelho (*Byrsonima ligustrifolia*) é um fruto nativo da Mata Atlântica com características sensoriais peculiares e altas concentrações de compostos bioativos. Estes compostos auxiliam na prevenção de doenças, porém podem ser degradados durante o processamento dos alimentos. Este trabalho apresenta o estudo da obtenção de extrato aquoso de murici vermelho bruto e clarificado por membranas e da recuperação de aromas do extrato via pervaporação. Os processos de extração sólido-líquido em batelada foram conduzidos variando tempo (1 – 120 min), temperatura (25, 35, 45, 55 °C), proporção líquido:sólido (100:1, 150:1, 200:1 g de solvente: g de sólido) e tamanho de partícula ( $D = 1,59; 0,725; 0,3625; 0,15$  mm). De maneira adicional, foram avaliados processos assistidos (solvente acidificado, ultrassom e enzimas). Foram avaliadas as concentrações de antocianinas e fenólicos totais nos extratos. O extrato bruto foi submetido à clarificação com membranas comerciais de microfiltração (MF-PEI: polieterimida, MF-AI:  $\alpha$ -alumina) e ultrafiltração (UF-PES: polietersulfona). Foram avaliadas a retenção de sólidos suspensos (turbidez) e a rejeição de compostos bioativos. Ensaios de estabilidade de cor e de antocianinas foram realizados com amostras de extrato bruto e clarificado em diferentes condições de armazenamento (4 °C, 20 °C, 20 °C + luz e 35 °C). O extrato clarificado foi submetido à pervaporação com membrana de PDMS para recuperação de aromas em diferentes pressões (1,5 e 3,0 kPa) e temperaturas (20, 30, 40 e 50 °C). As variáveis de processo mensuradas foram o fluxo de permeado e o fator de enriquecimento de compostos aromáticos identificados por CG-MS. A condição de extração mais adequada, visando rendimento e concentração de bioativos no extrato, foi de: 50 °C, 30 min, 100 g de solvente acidificado (ácido cítrico 0,3 % m/m): 1 g de sólido; diâmetro médio de partícula  $\geq 0,72$  mm, sem a necessidade de emprego de ultrassom ou enzimas. A clarificação do extrato por MF e UF removeu quase 100 % da turbidez inicial (aproximadamente 300 NTU). A membrana MF-PEI apresentou coeficientes de rejeição de compostos bioativos (entre 0,3 e 6,7 %) significativamente menores que os obtidos pela MF-AI e UF-PES (entre 13,3 e 49,1 %) e foi capaz de manter o fluxo de permeado praticamente constante durante 75 min de operação em batelada, mesmo atingindo fator de concentração acima de 10. A maior resistência do processo é a resistência intrínseca da membrana, polarização por concentração e *fouling* pouco influenciaram o fluxo de permeado. A MF-PEI foi considerada uma boa alternativa para clarificação do extrato de murici vermelho, gerando um produto com altas concentrações de bioativos e com capacidade de operar por longos períodos sem perder a produtividade. De acordo com os ensaios de estabilidade, os extratos devem ser armazenados sob refrigeração (4 °C) e ao abrigo de luz. A clarificação e adição de ácido cítrico reduziram a taxa de degradação de antocianinas. Por meio da recuperação de aromas via pervaporação foi possível identificar os compostos aromáticos presentes no extrato, destacando-se o hexanol, nonanal, decanal e geranyl acetona. Considerando a recuperação de aromas e a produtividade, o extrato deve ser processado em temperaturas intermediárias (30 – 40 °C) e não necessita de alto vácuo. Conclui-se que, o uso do murici vermelho como matéria-prima na fabricação de extratos aquosos e aromas apresenta potencial de uso pela indústria de alimentos, incentiva a sua produção e valoriza a biodiversidade brasileira.

Palavras-chave: Antocianinas. Fenólicos. Extração aquosa. Microfiltração. Ultrafiltração. Pervaporação.

## ABSTRACT

Red murici (*Byrsonima ligustrifolia*) is a fruit native to the Atlantic Forest with peculiar sensory characteristics and high levels of bioactive compounds. These compounds are related to diseases prevention, but can be degraded during food processing. The objective of this study was to obtain a red murici extract crude and clarified by membranes and to recover extract aromas via pervaporation. Batch solid-liquid extraction processes were carried out varying time (1 - 120 min), temperature (25, 35, 45, 55 °C), liquid:solid ratio (100:1, 150:1, 200:1 g of solvent: g of solid) and particle size ( $D = 1.59; 0.725; 0.3625; 0.15$  mm). In addition, assisted batch extraction processes (acidified solvent, ultrasound and enzymes) were evaluated. Anthocyanin and total phenolics concentration in extracts were determined. The crude extract was clarified with commercial microfiltration (MF-PEI: polyetherimide, MF-AI:  $\alpha$ -alumina) and ultrafiltration (UF-PES: polyethersulfone) membranes. The retention of suspended solids (turbidity) and the rejection of bioactive compounds were evaluated. Color and anthocyanin stability of crude and clarified extracts were evaluated under different storage conditions (4 °C, 20 °C, 20 °C + light and 35 °C). The clarified extract was subjected to pervaporation with a PDMS membrane to recover aromas at different pressures (1.5 and 3.0 kPa) and temperatures (20, 30, 40 and 50 °C). The process was evaluated by the permeate flux and the enrichment factor of aromatic compounds identified by CG-MS. The condition that allowed better extraction of bioactive compounds was: 50 °C, 30 min, 100 g of acidified solvent (citric acid 0.3 % w/w): 1 g of solid; average particle diameter  $\geq 0.72$  mm, without ultrasound or enzymes. Extract clarification by MF and UF removed almost 100 % of the initial turbidity (about 300 NTU). The MF-PEI membrane showed lower rejection coefficients of bioactive compounds (between 0.3 and 6.7 %) than those obtained by MF-AI and UF-PES (between 13.3 and 49.1%) and was able to maintain the permeate flux practically constant during 75 min of operation, even reaching a concentration factor above 10. The greatest resistance of the process is the membrane, polarized layer and fouling hardly affected the permeate flux. The MF-PEI was considered a good alternative for clarifying red murici extract, generating a product rich in bioactive compounds and capable of operating for long periods without losing productivity. According to the stability tests, the extracts must be stored under refrigeration (4 °C) and protected from light. The clarification and addition of citric acid reduced the rate of anthocyanin degradation. The recovery of aromas via pervaporation allowed the aromatic compounds identification, highlighting: hexanol, nonanal, decanal and geranyl acetone. Considering aroma recovery and productivity, the extract must be processed at mild temperatures (30 – 40 °C) and does not require a high vacuum. The use of red murici as a feedstock in obtaining of aqueous extracts and aromas has a potential use by the food industry, encourages its production and values Brazilian biodiversity.

Keywords: Anthocyanins. Phenolics. Aqueous extraction. Microfiltration. Ultrafiltration. Pervaporation.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 — FLORES E FRUTOS MADUROS DE MURICI VERMELHO ( <i>Byrsonima ligustrifolia</i> ).....	22
FIGURA 3.2 — ESTRUTURA DAS PRINCIPAIS ANTOCIANIDINAS. ....	25
FIGURA 3.3 — ESQUEMA GERAL DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	29
FIGURA 3.4 — CARACTERÍSTICAS DOS PROCESSOS QUE UTILIZAM DIFERENÇA DE PRESSÃO COMO FORÇA MOTRIZ.....	30
FIGURA 3.5 — QUEDA DO FLUXO DE PERMEADO AO LONGO DO TEMPO DEVIDO À POLARIZAÇÃO POR CONCENTRAÇÃO E <i>FOULING</i> . ....	34
FIGURA 3.6 — ETAPAS DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA MEMBRANA DURANTE A PERVAPORAÇÃO. ....	36
FIGURA 4.1 — ESQUEMA GERAL DAS PRINCIPAIS ETAPAS DO PROJETO DE PESQUISA.....	39
FIGURA 4.2 — UNIDADES EXPERIMENTAIS DE MICRO E ULTRAFILTRAÇÃO COM MEMBRANAS POLIMÉRICAS (ESQUERDA) E MICROFILTRAÇÃO COM MEMBRANA CERÂMICA (DIREITA).....	48
FIGURA 4.3 — MODO DE OPERAÇÃO EM SISTEMA FECHADO DAS UNIDADES DE MICRO E ULTRAFILTRAÇÃO.....	49
FIGURA 4.4 — MODO DE OPERAÇÃO DO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO EM BATELADA. ....	50
FIGURA 4.5 — ESQUEMA DA DISPOSIÇÃO DOS COMPONENTES DA UNIDADE DE PERVAPORAÇÃO.....	54
FIGURA 4.6 — UNIDADE EXPERIMENTAL DE PERVAPORAÇÃO.....	54
FIGURA 5.1 — MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO CORTE TRANSVERSAL (A), DA POLPA (B), DA CASCA (C) E DO ESTÔMATO (D) DO MURICI VERMELHO ( <i>Byrsonima Ligustrifolia</i> ). .....	62
FIGURA 5.2 — CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS (ESQUERDA) E COMPOSTOS FENÓLICOS (DIREITA) DO MURICI VERMELHO A 25 °C <sup>1</sup> .....	64

FIGURA 5.3 — RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS E FENÓLICOS DO MURICI VERMELHO AO LONGO DO TEMPO EM DIFERENTES TEMPERATURAS <sup>1</sup> .....	65
FIGURA 5.4 — RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS E FENÓLICOS DO MURICI VERMELHO AO LONGO DO TEMPO EM DIFERENTES PROPORÇÕES SÓLIDO:LÍQUIDO <sup>1</sup> . ....	67
FIGURA 5.5 — RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS E FENÓLICOS DO MURICI VERMELHO AO LONGO DO TEMPO UTILIZANDO DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULA <sup>1</sup> .....	69
FIGURA 5.6 — CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS (ESQUERDA) E FENÓLICOS (DIREITA) DO MURICI VERMELHO UTILIZANDO DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULA <sup>1</sup> .....	70
FIGURA 5.7 — CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS E FENÓLICOS TOTAIS DO MURICI VERMELHO ( <i>Byrsonima ligustrifolia</i> ) EM DIFERENTES CONDIÇÕES <sup>1</sup> . ....	72
FIGURA 5.8 — AJUSTE DOS MODELOS DE PELEG (a, b, c, d) E DA DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA (e, f, g, h) PARA EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS E FENÓLICOS TOTAIS DO MURICI VERMELHO EM DIFERENTES TEMPERATURAS <sup>1</sup> . ....	77
FIGURA 5.9 — AJUSTE DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS AOS VALORES DE COEFICIENTES DE DIFUSÃO OBTIDOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE EXTRAÇÃO <sup>1</sup> .....	78
FIGURA 5.10 — AJUSTE DO MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA AOS DADOS EXPERIMENTAIS INDEPENDENTES OBTIDOS A 40 °C <sup>1</sup> . ....	79
FIGURA 5.11 — AMOSTRAS DA ALIMENTAÇÃO (ESQUERDA) E DO PERMEADO (DIREITA) DA CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO DE MURICI VERMELHO. ....	81
FIGURA 5.12 — FLUXO DE PERMEADO DAS MEMBRANAS (a) POLIMÉRICAS E (b) CERÂMICA EM DIFERENTES PRESSÕES DE OPERAÇÃO. (●) MF-PEI; (▲) UF-PES; (□) MF-AI <sup>1</sup> . ....	82
FIGURA 5.13 — FLUXO DE PERMEADO E FATOR DE CONCENTRAÇÃO DURANTE A CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO DE MURICI VERMELHO EM BATELADA COM MF-PEI <sup>1</sup> . ....	86

FIGURA 5.14 — FLUXO DE PERMEADO PARA ÁGUA ANTES E APÓS A CLARIFICAÇÃO EM BATELADA COM MF-PEI <sup>1</sup> .....	87
FIGURA 5.15 — VALORES DE L* E a* PARA OS EXTRATOS COM ADIÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO (0,3 %) BRUTO (ESQUERDA) E CLARIFICADO (DIREITA) OBTIDOS DURANTE ARMAZENAMENTO A 4, 20 E 35 °C <sup>1</sup> .....	89
FIGURA 5.16 — ALTERAÇÃO DA COR DOS EXTRATOS DE MURICI VERMELHO AO LONGO DE 60 DIAS DE ARMAZENAMENTO EM DIFERENTES CONDIÇÕES. ....	90
FIGURA 5.17 — COR DOS EXTRATOS CLARIFICADOS APÓS 60 DIAS DE ARMAZENAMENTO NAS CONDIÇÕES DE 4°C, 20 °C, 20 °C + LUZ E 35 °C (ESQUERDA PARA DIREITA). ....	90
FIGURA 5.18 — CONCENTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS NOS EXTRATOS DE MURICI VERMELHO DURANTE ARMAZENAMENTO EM DIFERENTES CONDIÇÕES. A) E B) EXTRATOS BRUTO E CLARIFICADO SEM ÁCIDO; C) E D) EXTRATOS BRUTO E CLARIFICADO COM ÁCIDO. <sup>1</sup> .....	92
FIGURA 5.19 — CROMATOGRAMA DAS AMOSTRAS DE ALIMENTAÇÃO (a) E PERMEADO (b) OBTIDO NO ENSAIO DE PERVAPORAÇÃO A 20 °C E 1,5 kPa <sup>1</sup> . ....	95
FIGURA 5.20 — FLUXO DE PERMEADO DA PERVAPORAÇÃO DO EXTRATO DE MURICI VERMELHO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PRESSÃO E TEMPERATURA <sup>1</sup> .....	97
FIGURA 5.21 — FLUXO MOLAR DE HEXANOL EM DIFERENTES PRESSÕES E TEMPERATURAS.....	99
FIGURA 5.22 — FATOR DE ENRIQUECIMENTO ( $\beta$ ) DO HEXANOL EM DIFERENTES PRESSÕES E TEMPERATURAS.....	100
FIGURA 5.23 — FATOR DE ENRIQUECIMENTO ( $\beta$ ) DO (a) NONANAL, (b) DECANAL, (c) GERANIL ACETONA E (d) AROMÁTICOS TOTAIS EM DIFERENTES TEMPERATURAS E PRESSÕES.....	101
FIGURA 5.24 — FATOR DE SEPARAÇÃO ( $\alpha$ ) (o) E FLUXO MOLAR (●) DO HEXANOL NA PRESSÃO DE 1,5 kPa (a) E 3,0 kPa (b). ....	102
FIGURA 5.25 — GRÁFICO DE CONTORNO PARA O FATOR DE ENRIQUECIMENTO ( $\beta$ ) DOS AROMÁTICOS TOTAIS E FLUXO DE	

PERMEADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS E PRESSÕES.

.....103

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 — CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM FRUTOS MADUROS DE MURICI VERMELHO ( <i>Byrsonima ligustrigolia</i> ).....	24
TABELA 3.2 — ESTUDOS DE PROCESSAMENTO DE SUCOS DE FRUTAS POR MF E UF.....	32
TABELA 4.1 — DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO MURICI VERMELHO LIOFILIZADO.....	40
TABELA 5.1 — CONCENTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS E FENÓLICOS NA POLPA DE MURICI VERMELHO LIOFILIZADO EM DIFERENTES TAMANHO DE PARTÍCULA.....	63
TABELA 5.2 — PARÂMETROS DA MODELAGEM DA EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS DO MURICI VERMELHO EM DIFERENTES TEMPERATURAS <sup>1</sup> .....	74
TABELA 5.3 — PARÂMETROS DA MODELAGEM DA EXTRAÇÃO DE FENÓLICOS DO MURICI VERMELHO EM DIFERENTES TEMPERATURAS <sup>1</sup> ...	75
TABELA 5.4 — TURBIDEZ, CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DO EXTRATO BRUTO DE MURICI VERMELHO E COEFICIENTES DE REJEIÇÃO OBTIDOS PARA CADA MEMBRANA AVALIADA <sup>1</sup> .....	80
TABELA 5.5 — PERMEABILIDADE HIDRÁULICA (PH) ANTES E DEPOIS DA CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO DE MURICI VERMELHO <sup>1</sup> .....	82
TABELA 5.6 — COMPOSTOS BIOATIVOS E PARÂMETROS DE COR DA ALIMENTAÇÃO E PERMEADO DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO EM BATELADA <sup>1</sup> .....	85
TABELA 5.7 — VALORES DAS RESISTÊNCIAS DURANTE A CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO COM MF-PEI <sup>1</sup> .....	88
TABELA 5.8 — CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS E OS PARÂMETROS DE COR DOS EXTRATOS DE MURICI VERMELHO.....	91
TABELA 5.9 — EFEITO DA TEMPERATURA NA CONSTANTE DE PRIMEIRA-ORDEM (k) E TEMPO DE MEIA VIDA ( $t_{1/2}$ ) DA DEGRADAÇÃO DAS ANTOCIANINAS DOS EXTRATOS DE MURICI VERMELHO <sup>1</sup> .....	93

TABELA 5.10 — COMPOSTOS AROMÁTICOS IDENTIFICADOS NO EXTRATO AQUOSO DO MURICI VERMELHO POR CG-MS.....	96
---	----

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta E$	—	diferença total de cor
$\Delta m$	—	massa de permeado coletada durante o tempo (kg)
$\Delta P$	—	pressão transmembrana aplicada (MPa)
$\alpha$	—	seletividade
$\beta$	—	fator de enriquecimento
$\varepsilon$	—	coeficiente de extinção molar (26900 L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
$\mu$	—	viscosidade da solução que permeia a membrana (Pa s)
$\mu_W$	—	viscosidade da água (Pa s)
$a^*$	—	tonalidade vermelha (+) ou verde (-) no sistema CIE
$A$	—	absorbância
$b^*$	—	tonalidade amarela (+) ou azul (-) no sistema CIE
$C$	—	concentração do soluto na fase líquida (mg L <sup>-1</sup> )
$C^*$	—	croma ou saturação da cor
$C_0$	—	concentração do soluto na fase líquida no tempo zero (mg L <sup>-1</sup> )
$C_B$	—	concentração do soluto na corrente de alimentação (mg L <sup>-1</sup> )
$C_{eq}$	—	concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio (mg L <sup>-1</sup> )
$C_P$	—	concentração do soluto na corrente de permeado (mg L <sup>-1</sup> )
$CR$	—	coeficiente de rejeição (%)
$D$	—	coeficiente de difusão (mm <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> )
$D_{ref}$	—	coeficiente de difusão na temperatura de referência (mm <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> )
$E_a$	—	energia de ativação (kJ mol <sup>-1</sup> )
$EM$	—	erro médio paramétrico
$FC$	—	fator de concentração
$FD$	—	fator de diluição
$H^*$	—	ângulo Hue ou tonalidade da cor
$J_p$	—	fluxo de permeado (kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
$J_W$	—	fluxo de permeado com água microfiltrada para a membrana limpa (kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
$J'_W$	—	fluxo de permeado com água microfiltrada para a membrana suja (kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
$k$	—	constante cinética de primeira ordem (min <sup>-1</sup> )
$k_d$	—	constante cinética de degradação (dias <sup>-1</sup> )
$K_1$	—	taxa constante de Peleg (min L mg <sup>-1</sup> )

$K_2$	—	constante de capacidade de Peleg ( $L\ mg^{-1}$ )
$L$	—	comprimento do caminho óptico (cm)
$L^*$	—	luminosidade no sistema CIE
$m$	—	massa de murici vermelho submetida à extração (g)
$m_I$	—	massa de extrato alimentada no início do processo (kg)
$m_p$	—	massa de permeado acumulada durante um tempo (kg)
$M$	—	massa molar da cianidina-3-glicosídeo ( $449,2\ g\ mol^{-1}$ )
$n$	—	número de observações
$P_H$	—	permeabilidade hidráulica ( $kg\ m^{-2}\ h^{-1}\ MPa^{-1}$ )
$R$	—	constante dos gases ideais ( $8,314\ x\ 10^{-3}\ kJ\ K^{-1}\ mol^{-1}$ )
$R_p$	—	raio da partícula (mm)
$R_T$	—	resistência total ao processo de filtração ( $m^2\ kg^{-1}$ )
$R_M$	—	resistência específica da membrana ( $m^2\ kg^{-1}$ )
$R_F$	—	resistência devido à formação de <i>fouling</i> ( $m^2\ kg^{-1}$ )
$R_P$	—	resistência devido à camada de polarização ( $m^2\ kg^{-1}$ )
$S$	—	área superficial da membrana ( $m^2$ )
SQR	—	soma dos quadrados dos resíduos
$t$	—	tempo (min e h)
$t_{1/2}$	—	tempo de meia-vida (dias)
$T$	—	temperatura (K)
$TMA$	—	antocianinas monoméricas totais ( $mg\ C3G\ L^{-1}$ )
$T_{ref}$	—	temperatura de referência (K)
$V$	—	volume de água total utilizado na extração (L)
$x_i$	—	concentração na alimentação
$X$	—	concentração média do soluto no sólido ( $mg\ g^{-1}$ )
$X_0$	—	concentração inicial do soluto no sólido ( $mg\ g^{-1}$ )
$X_{eq}$	—	concentração do soluto no sólido no equilíbrio ( $mg\ g^{-1}$ )
$y_i$	—	concentração no permeado
$y_i^{EXP}$	—	valor experimental da variável analisada
$y_i^{CALC}$	—	valor da variável analisada estimado pelos modelos matemáticos



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>21</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>22</b>
3.1	MURICI VERMELHO .....	22
3.2	COMPOSTOS BIOATIVOS.....	23
3.2.1	Antocianinas.....	25
3.3	EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO .....	26
3.4	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM) .....	28
3.4.1	Microfiltração e Ultrafiltração.....	30
3.4.1.1	Fenômenos que limitam o fluxo de permeado .....	33
3.4.2	Pervaporação.....	34
3.5	CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	37
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>39</b>
4.1	PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	40
4.1.1	Análise morfológica do murici vermelho.....	40
4.1.2	Concentração inicial de compostos fenólicos e antocianinas.....	41
4.2	EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO .....	41
4.2.1	Ensaio cinéticos .....	42
4.2.1.1	Efeito da temperatura.....	42
4.2.1.2	Efeito da proporção líquido:sólido .....	42
4.2.1.3	Efeito do tamanho de partícula .....	43
4.2.1.4	Efeito da acidificação com ácido cítrico, enzimas e ultrassom na extração .....	43
4.2.2	Modelagem matemática .....	44
4.2.2.1	Modelo pseudo-primeira ordem .....	44
4.2.2.2	Modelo de Peleg .....	45
4.2.2.3	Modelo de difusão intrapartícula .....	45
4.2.2.4	Equação de Arrhenius.....	46
4.3	CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO DE MURICI VERMELHO.....	46
4.3.1	Preparo do extrato .....	47

4.3.2	Clarificação por métodos convencionais .....	47
4.3.3	Microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF).....	47
4.3.3.1	Ensaio em sistema fechado .....	49
4.3.3.2	Ensaio em batelada.....	49
4.3.3.2.1	Modelo das resistências em série .....	50
4.3.3.3	Parâmetros de avaliação dos processos de MF e UF .....	51
4.3.3.4	Estudo de estabilidade dos extratos de murici vermelho .....	53
4.4	RECUPERAÇÃO DE AROMAS .....	53
4.5	PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS .....	55
4.5.1	Antocianinas monoméricas totais (TMA).....	55
4.5.2	Flavonóides totais (TF).....	56
4.5.3	Compostos fenólicos totais (TPC).....	56
4.5.4	Capacidade antioxidante pelo método ABTS <sup>•+</sup> .....	57
4.5.5	Capacidade antioxidante pelo método DPPH <sup>•</sup> .....	57
4.5.6	Capacidade antioxidante pelo método FRAP .....	58
4.5.7	Quantificação de antocianinas por HPLC-DAD .....	58
4.5.8	Identificação de compostos aromáticos por CG-MS .....	59
4.5.9	Turbidez .....	59
4.5.10	Análise de cor.....	60
4.6	ANÁLISES ESTATÍSTICAS .....	60
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>62</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E CONCENTRAÇÃO INICIAL DE COMPOSTOS BIOATIVOS.....	62
5.2	EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO .....	63
5.2.1	Influência do tempo .....	63
5.2.2	Influência da temperatura.....	65
5.2.3	Influência da proporção líquido:sólido .....	66
5.2.4	Influência do tamanho de partícula .....	68
5.2.5	Influência da acidificação com ácido cítrico, enzimas e ultrassom na extração .....	71
5.2.6	Modelagem matemática da cinética de extração .....	73
5.3	CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO DE MURICI VERMELHO .....	80
5.3.1	Avaliação de diferentes membranas em sistema fechado .....	80
5.3.2	Microfiltração em batelada .....	85

5.3.3	Estudo de estabilidade dos extratos bruto e clarificado .....	88
5.3.3.1	Alteração da cor durante o armazenamento .....	88
5.3.3.2	Degradação das antocianinas durante o armazenamento .....	91
5.4	RECUPERAÇÃO DE AROMAS .....	94
5.4.1	Identificação dos compostos aromáticos.....	94
5.4.2	Influência das variáveis de processo na pervaporação.....	97
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>104</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>106</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil abriga a maior biodiversidade do mundo, representando de 15 a 20 % do número total de espécies do planeta. Porém, muito do que é comestível e nutritivo ainda é negligenciado ou subutilizado. Os frutos nativos representam uma ampla categoria destes alimentos que muitas vezes são desconhecidos pela população. Eles são fontes naturais de compostos bioativos e seu consumo está associado à prevenção de doenças crônicas, como câncer, doenças cardiovasculares e inflamatórias. A composição e as características sensoriais peculiares destes frutos, torna-os matéria-prima em potencial de produtos diferenciados dos existentes no mercado. Ademais, o emprego desse tipo de matéria-prima em produtos, além de trazer benefícios à saúde humana, contribui para o desenvolvimento sustentável da região em que é cultivado.

O murici vermelho (*Byrsonima ligustrifolia*) é um fruto nativo da Mata Atlântica, suculento e adstringente, com coloração roxa, quase negra, no estágio final de desenvolvimento, encontrado no Brasil nas regiões Sul, Sudeste e Nordeste. Em sua composição química, destacam-se os compostos fenólicos, tais como a cianidina-3-glicosídeo (antocianina) e o ácido gálico (ácido fenólico), que caracterizam o fruto como uma fonte de antioxidantes naturais. O murici vermelho é um fruto subutilizado que apresenta potencial como matéria-prima de extratos aquosos para aplicação em produtos alimentícios.

O processamento de frutas pela indústria de alimentos, além de agregar valor à matéria-prima, possibilita a inserção de uma ampla gama de novos produtos no mercado, porém depende de fatores como rendimento e qualidade para serem viáveis. Entre os produtos derivados do processamento de polpa de frutas estão os extratos aquosos que podem ser utilizados na produção de bebidas. Etapas do processamento industrial, como extração e clarificação de extratos, podem degradar compostos de interesse e, portanto, devem ser avaliadas a fim de encontrar a condição de melhor custo-benefício.

Devido à complexidade de composição de frutas, como o murici vermelho, o processo de extração sólido-líquido é afetado por diversos fatores (tempo, temperatura, proporção líquido:sólido, tamanho de partícula) e pode ser assistido por diferentes técnicas, como acidificação do meio, ultrassom e enzimas. A clarificação de extratos pode ser realizada por meio de processamento por membranas, técnica

capaz de produzir extratos de alta qualidade por se tratar de uma esterilização a frio que evita a degradação de compostos termolábeis, como alguns bioativos.

Frutos nativos usualmente possuem um perfil aromático peculiar que é de grande interesse industrial. Neste contexto, técnicas de extração são amplamente conhecidas, no entanto, a purificação e concentração dos aromas recuperados apresentam restrições tecnológicas relevantes. A pervaporação tem alcançado cada vez mais espaço nas indústrias visando a obtenção de compostos aromáticos e extratos aromáticos concentrados de ampla aplicação na indústria química, alimentícia e farmacêutica.

Portanto, diante do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de aplicação do murici vermelho como matéria-prima de um extrato aquoso clarificado de grau alimentício, verificar sua estabilidade e obter um extrato aromático concentrado, visto que não há estudos acerca da sua aplicação na produção de alimentos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial do murici vermelho (*Byrsonima ligustrifolia*) como matéria-prima na obtenção de extratos aquosos e aromas para uso da indústria de alimentos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o processo de extração aquosa do murici vermelho visando a obtenção de extrato contendo altas concentrações de compostos fenólicos.
- Avaliar os mecanismos de transferência de massa durante a cinética de extração aquosa do murici vermelho.
- Obter um extrato aquoso de murici vermelho clarificado mediante processamento por microfiltração e ultrafiltração.
- Analisar os parâmetros operacionais dos processos de microfiltração e ultrafiltração aplicados na clarificação do extrato aquoso de murici.
- Quantificar as perdas de compostos bioativos decorrentes do processamento do extrato aquoso de murici vermelho por microfiltração e ultrafiltração.
- Verificar a estabilidade dos extratos aquosos do murici vermelho bruto e clarificado.
- Identificar o perfil de aromas do extrato aquoso do murici vermelho.
- Concentrar compostos aromáticos do extrato aquoso do murici vermelho por pervaporação.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 MURICI VERMELHO

O murici vermelho (*Byrsonima ligustrifolia* A. Juss.) é um fruto nativo da Mata Atlântica, pertencente à família Malpighiaceae, a mesma da acerola, que é composta por cerca de 1300 espécies distribuídas em 77 gêneros, dos quais o *Byrsonima* é um dos maiores contendo aproximadamente 150 espécies popularmente conhecidas como “muricis” (COFFANI-NUNES; AZZOLINI; MORGANTE, 2012; DAVIS; ANDERSON, 2010).

As plantas desse gênero são encontradas da Amazônia ao Paraná e possuem características típicas de plantas do cerrado, podendo chegar a 5 metros de altura. Os frutos, “muricis”, diferem-se pelas cores e locais de ocorrência, sendo conhecidos como “murici amarelo”, “murici branco” e “murici vermelho” (GOMES, 2007).

O murici vermelho, também chamado de muchita, murici do brejo, rameira, acerola do mato ou murici-groselha, é um fruto que lembra a groselha pela cor e sabor, diferindo-se por sua adstringência. A árvore é de porte médio, de 4 a 7 metros de altura, com copa arredondada densa e ramificada e folhas ovais. As flores são brancas com bordas rosa claro (FIGURA 3.1) e a frutificação ocorre de janeiro a março (MUNIZ, 2016). As ocorrências confirmadas no Brasil são nas regiões Nordeste (Bahia), Sudeste (Espírito Santo, Minas Gerais, Rio de Janeiro e São Paulo) e Sul (Paraná, Rio Grande do Sul e Santa Catarina) (MAMEDE; FRANCENER, 2015).

FIGURA 3.1 — FLORES E FRUTOS MADUROS DE MURICI VERMELHO (*Byrsonima ligustrifolia*).



FONTE: Muniz (2016).

O murici vermelho pode ser incluído no grupo das *berries*, popularmente conhecidas como frutas pequenas, coloridas e suculentas. Amora, framboesa,

pitanga, acerola, mirtilo, cereja são exemplos de frutas que possuem essa classificação. Essas frutas destacam-se por serem fontes de compostos bioativos com atividade antioxidante e, portanto, representam matérias-primas capazes de conferir aos alimentos propriedades benéficas à saúde humana (SEERAM, 2006; STEWART et al., 2007).

Existem estudos de caracterização do murici vermelho, como a morfologia (COFFANI-NUNES; AZZOLINI; MORGANTE, 2012), a concentração de compostos bioativos e a atividade antioxidante (SAMPAIO et al., 2015; SAMPAIO; HAMERSKI; RIBANI, 2015). O fruto pode ser consumido *in natura* ou ser utilizado como matéria-prima no preparo de sucos e doces com cor e *flavour* apreciáveis. Entretanto, o murici vermelho ainda é um produto subutilizado, e que pode ser explorado para obtenção de corantes naturais e compostos fenólicos (SAMPAIO; HAMERSKI; RIBANI, 2015).

### 3.2 COMPOSTOS BIOATIVOS

Os compostos bioativos são substâncias que possuem atividade biológica (CAMMACK et al., 2006). Não há um conceito claro e preciso para o termo, mas diversas definições são encontradas, entre elas:

a) compostos bioativos são metabólitos secundários de plantas capazes de provocar efeitos farmacológicos ou toxicológicos em humanos e animais (BERNHOF, 2010);

b) fitoquímicos encontrados nos alimentos, capazes de modular processos metabólicos e resultar na promoção de uma melhor saúde (GALANAKIS, 2017);

c) compostos que têm a capacidade e habilidade de interagir com um ou mais componentes do tecido vivo, apresentando uma ampla gama de efeitos prováveis (ABDELKARIM et al., 2014).

Mesmo sem um significado definitivo, há diversas evidências e registros que os compostos chamados “bioativos” estão relacionados com efeitos benéficos à saúde e, por isso, têm atraído a atenção de pesquisadores nos últimos anos.

A produção dos bioativos ocorre por meio do metabolismo vegetal secundário em resposta a condições externas adversas (ataque de microrganismos, raios UV) e como forma de propagação da planta (atração de insetos polinizadores pela produção de cor e aroma) (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2001; SIMÕES et al., 2004). Estes compostos apresentam variadas funções benéficas quando ingeridas em quantidades



significativas, tais como: atividade antioxidante e anti-inflamatória, modulação de enzimas e do metabolismo hormonal, atividade antimicrobiana e antiviral e redução da pressão sanguínea. Apesar de não serem considerados essenciais para a sobrevivência, há cada vez mais indícios que seu consumo por longos períodos pode ter impacto na redução da incidência de câncer e doenças crônicas, incluindo doenças cardiovasculares e diabetes tipo II (CROZIER; JAGANATH; CLIFFORD, 2006; GALANAKIS, 2017; SMERIGLIO et al., 2016).

Os compostos bioativos representam uma classe bem heterogênea de compostos com variações na estrutura química, distribuição na natureza, variação de concentração nos alimentos e no corpo humano, sítio de ação, eficácia contra espécies oxidativas, especificidade e ação biológica (GALANAKIS, 2017). De acordo com a sua origem biossintética, podem ser divididos em três grupos: (1) flavonoides, fenólicos e polifenóis; (2) terpenóides e (3) alcaloides nitrogenados e compostos sulfurados (CROZIER; JAGANATH; CLIFFORD, 2006).

No murici vermelho foram identificados onze compostos bioativos, sendo quatro antocianinas (cianidina-3-glicosídeo, pelargonidina-3-glicosídeo, peonidina-3-glicosídeo e delphinidina-3-glicosídeo) e sete ácidos fenólicos (ácido gálico, ácido protocatequínico, ácido *p*-hidroxibenzóico, ácido cafeico, ácido *p*-cumárico, quercetina e catequina). Dentre os compostos quantificados no fruto (TABELA 3.1), a cianidina-3-glicosídeo e o ácido gálico estão presentes no murici vermelho em níveis que são difíceis de ser encontrados em outras frutas do tipo *berry*.

TABELA 3.1 — CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM FRUTOS MADUROS DE MURICI VERMELHO (*Byrsonima ligustrigolia*).

Composto	Concentração (mg 100 g <sup>-1</sup> DW) <sup>1</sup>
Cianidina-3-glicosídeo	167,89±1,38
Pelargonidina-3-glicosídeo	4,04±0,01
Ácido gálico	1418,53±16,99
Ácido <i>p</i> -hidroxibenzóico	100,86±2,72
Ácido <i>p</i> -cumárico	289,82±10,40
Catequina	163,13±4,15

FONTE: Sampaio et al (2015).

<sup>1</sup> Concentração em mg 100 g<sup>-1</sup> de amostra em base seca (DW).

Portanto, devido à alta concentração de compostos com atividade antioxidante, o murici vermelho pode ser utilizado como ingrediente funcional em

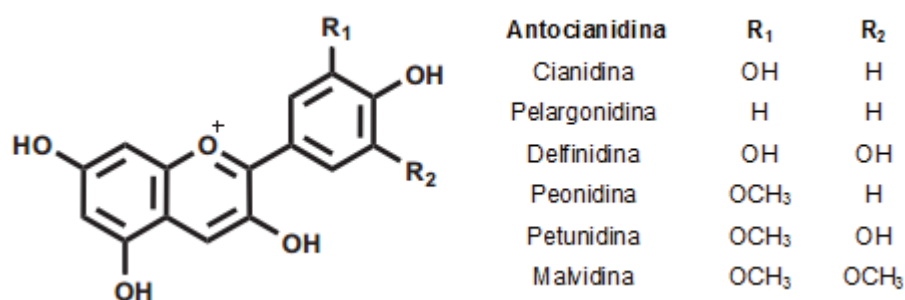
diferentes tipos de alimentos, suplementos ou medicamentos (SAMPAIO et al., 2015; SAMPAIO; HAMERSKI; RIBANI, 2015).

### 3.2.1 Antocianinas

As antocianinas (do grego *anthos*= flor *ekyanos* = azul-escuro) pertencem ao grupo dos flavonoides e são pigmentos naturais hidrossolúveis responsáveis pela maioria das cores vermelha, roxa ou azul encontradas nos vegetais, servindo como atrativo para polinizadores e dispersores de sementes (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2001). Elas são encontradas principalmente em frutas vermelhas como morangos, ameixas, amoras, groselhas, uvas, framboesas e cerejas (FERNANDES et al., 2014).

Estruturalmente, são compostos heterocíclicos em que dois anéis de seis carbonos estão ligados por uma unidade de três carbonos (estrutura C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>). As antocianinas são derivados glicosilados das antocianidinas que apresentam como estrutura básica o cátion flavílico (2-fenilbenzopirilium). Dentre as centenas de estruturas moleculares conhecidas, as seis antocianidinas mais encontradas em alimentos de origem vegetal são: cianidina, pelargonidina, delphinidina, peonidina, petunidina e malvidina (FIGURA 3.2) (CROZIER; JAGANATH; CLIFFORD, 2006; FERNANDES et al., 2014; KONG et al., 2003; RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2001).

FIGURA 3.2 — ESTRUTURA DAS PRINCIPAIS ANTOCIANIDINAS.



FONTE: Adaptado de Fernandes et al. (2014).

As antocianinas diferem entre si devido ao número de hidroxilas; a natureza, o número e a posição de açúcares ligados à molécula e a natureza e número de ácidos alifáticos ou aromáticos ligados à molécula de açúcar (KONG et al., 2003). Os açúcares que são comumente encontrados ligados às antocianidinas são glicose, ramnose, xilose, galactose, arabinose e frutose, usualmente como 3-glicosídeo ou 3,5-glicosídeo (CLIFFORD, 2000; FRANCIS; MARKAKIS, 1989).

As condições de processamento e armazenamento de alimentos podem degradar as antocianinas devido à sua alta reatividade. Temperatura, pH, luz, oxigênio, enzimas e interações com outros componentes dos alimentos (ácido ascórbico, íons metálicos, açúcares e copigmentos) podem afetar tanto na estabilidade quanto na cor das antocianinas. A estabilização química dessas moléculas tem sido extensivamente estudada devido ao seu grande potencial de aplicação como corante natural, bem como pelos seus efeitos benéficos à saúde (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009). Estudos têm confirmando a capacidade das antocianinas em reduzir a pressão arterial, melhorar a visão, atuar como anti-inflamatório, exercer atividade anti-microbiana e deter a proliferação de células cancerígenas (KONCZAK; ZHANG, 2004; WANG; STONER, 2008). Desta forma, há o interesse em se utilizar esses compostos que são fonte natural de corante e conferem aos alimentos propriedades benéficas à saúde.

### 3.3 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

A extração sólido-líquido é uma operação de transferência de massa em que um ou mais solutos são extraídos de uma matriz sólida para um líquido por meio do contato entre as duas fases. O transporte do soluto é um processo movido por um gradiente de concentração, que envolve quatro fenômenos principais: penetração do solvente no sólido, solubilização do soluto no solvente, difusão do soluto dissolvido através do sólido e transferência de massa da interface sólido-líquido para o líquido por convecção (RODRÍGUEZ-JIMENES et al., 2013; SETFORD et al., 2017). Os três primeiros fenômenos são comumente agrupados em um parâmetro denominado de difusividade efetiva, assumindo que a penetração do solvente e a solubilização do soluto ocorrem em taxas suficientemente maiores que a difusão (CACACE; MAZZA, 2003; ESPINOZA-PÉREZ et al., 2007; RODRÍGUEZ-JIMENES et al., 2013).

Na indústria de alimentos, esta operação é normalmente aplicada a matrizes vegetais, a fim de remover compostos ou frações de interesse. O rendimento e a seletividade do processo são afetados por diversos fatores, dentre os quais se destacam: características da matriz sólida, pH, temperatura, proporção líquido:sólido, tamanho da partícula sólida, tempo e composição do solvente (GAROFULIC et al., 2013).

Matrizes vegetais possuem composição física e química complexa, pois variam de acordo com a genética das plantas, o ambiente e clima de cultivo, o tipo de processamento, o grau de maturação, etc. (CARDOZO JUNIOR et al., 2010). Estes fatores afetam diretamente na extração de compostos bioativos, são difíceis de controlar e se tornam a principal fonte de erros experimentais. Em termos de pré-processamento, normalmente os frutos são submetidos à um processo de desidratação que promove o aumento da porosidade do sólido pela remoção da água, o que facilita a etapa de extração (NADAR; RAO; RATHOD, 2018).

Antocianinas e outros compostos fenólicos estão dissolvidos nos vacúolos celulares das plantas e são facilmente extraídas por meio de solventes orgânicos (ROGEZ et al., 2011). Soluções acidificadas de metanol, etanol, acetona e água são comumente utilizadas (JU; HOWARD, 2003), porém a possibilidade de haver resíduo de solventes tóxicos como metanol e acetona faz com que os extratos não sejam seguros para o consumo humano e, mesmo o emprego de solventes relativamente mais seguros, como o etanol, requerem etapas de remoção do extrato e recuperação do solvente, o que pode limitar sua aplicação no ramo alimentício (PATIL et al., 2009). Desta forma, a extração aquosa apresenta-se como a opção economicamente mais viável e segura para o uso em alimentos.

O pH exerce forte influência tanto no rendimento quanto na qualidade do extrato. As antocianinas são instáveis em pH neutro ou básico e, portanto, o emprego de soluções acidificadas possibilita a obtenção do cátion flavílico estável. Dentre os ácidos, o clorídrico apresenta bons resultados, porém não é seguro para a saúde humana e pode ser substituído por ácidos fracos como o cítrico e o acético (DELGADO-VARGAS; PAREDES-LÓPEZ, 2002). Elevadas temperaturas e longos tempos são aplicados para aumentar o rendimento da extração, porém, há o inconveniente de possíveis modificações e/ou degradação dos compostos bioativos (WANG et al., 2016).

O tamanho da partícula sólida e a proporção líquido:sólido afetam diretamente a transferência de massa. Partículas menores aumentam a área de contato entre o solvente e a matriz sólida e diminuem o caminho de difusão do soluto, facilitando sua remoção. O uso de grande quantidade de solvente aumenta o gradiente de concentração e, conseqüentemente, aumenta a taxa de extração (MEIRELES, 2009).

Além dos métodos convencionais de extração sólido-líquido (maceração, Soxhlet, hidrodestilação) (SOCACIU, 2008), outras técnicas são empregadas na

obtenção de compostos bioativos a partir de matrizes vegetais, tais como, extração assistida por ultrassom (EAU) (ESPADA-BELLIDO et al., 2017) e extração assistida por enzimas (SWER et al., 2018). A busca por processos alternativos de extração é motivada pela necessidade de redução no consumo de solvente, alto rendimento, baixo impacto ambiental e produção de extratos livres de solventes tóxicos, viabilizando o emprego do produto nas indústrias de alimentos, farmacêutica e cosmética (GARCIA-MENDOZA et al., 2015).

A escolha do método e das condições de extração depende do tipo e da finalidade do extrato e de suas características como estabilidade, reatividade, capacidade de armazenamento e fontes disponíveis (ROUTRAY; ORSAT, 2011).

Na literatura, a maioria dos trabalhos que avaliam a extração de fenólicos e antocianinas de frutas vermelhas (*berries*), utiliza solventes orgânicos ou soluções do tipo etanol-água (BONFIGLI et al., 2017; CALDAS et al., 2018; MACHADO et al., 2017; RODRIGUES et al., 2015; WANG et al., 2016). Alguns estudos utilizam água acidificada para obtenção de extratos de frutos, porém não como uma avaliação sistemática do processo com esse solvente. Denev et al. (2010) obtiveram extratos aquosos (1 % de ácido cítrico) de arônia (*Aronia melanocarpa*), sabugueiro (*Sambucus nigra*), groselha-preta (*Ribes nigrum*), amora-silvestre (*Rubus fruticosus*) e mirtilo (*Vaccinium myrtillus*) e obtiveram concentrações de antocianinas entre 0,45 e 1,69 g equivalente a cianidina-3-glicosídeo (CGE) por litro e de fenólicos totais ente 1,37 e 2,66 g equivalente a ácido gálico (GAE) por litro. Dinkova et al. (2014) extraiu antocianinas (1,42 mg CGE g<sup>-1</sup>) e fenólicos (2,60 mg GAE g<sup>-1</sup>) da casca do mirtilo (*Vaccinium myrtillus* L.) utilizando água acidificada com ácido clorídrico (pH 3,0) como solvente.

Sendo assim, percebe-se que além de não haver trabalhos do uso do murici vermelho como matéria-prima de extratos aquosos ricos em bioativos para uso da indústria de alimentos, há falta de estudos sistemáticos da extração aquosa de frutas vermelhas no geral.

#### 3.4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)

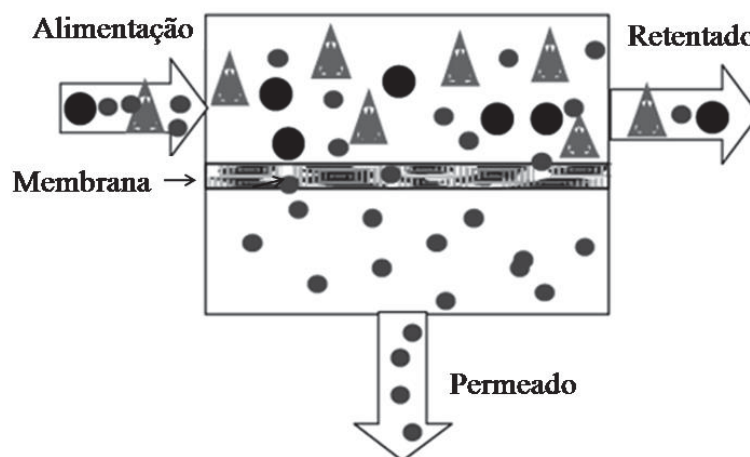
No processamento de alimentos, etapas de separação, concentração e purificação de determinados compostos são corriqueiras e busca-se continuamente aprimorar as técnicas a fim de garantir qualidade ao produto final. Os processos de

separação por membranas têm se mostrado uma boa alternativa frente aos métodos tradicionais de separação. Entre as principais vantagens estão: economia de energia, alta seletividade, operação em temperatura ambiente, simplicidade de operação e ampliação de escala e, em grande parte dos casos, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A indústria de alimentos é responsável por um volume considerável do mercado de membranas no mundo todo, algumas aplicações são: esterilização a frio e/ou clarificação de bebidas, secagem e/ou concentração de soro de leite e sucos e fracionamento de proteínas e carboidratos (CUPERUS; NIJHUIS, 1993; DAUFIN et al., 2001; MOHAMMAD et al., 2012).

O processo de separação por membranas (PSM) é basicamente um processo de transferência de massa, onde a alimentação é constituída por uma mistura de dois ou mais componentes que é parcialmente separada, através de uma barreira semipermeável (membrana) em duas frações denominadas permeado e retentado (concentrado) (FIGURA 3.3) (SEADER; HENLEY; ROPER, 2010).

FIGURA 3.3 — ESQUEMA GERAL DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.



FONTE: Adaptado de Habert, Borges e Nobrega(2006).

A membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases restringindo, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies presentes nas fases (PESSOA JÚNIOR; KILIKIAN, 2005). Essa separação é possível devido à sua capacidade de diferenciar as moléculas pelo tamanho e também por sua composição química e estrutura. Desta forma, a membrana é como uma barreira seletiva, aumentando a concentração de certos componentes da alimentação e diminuindo de outros (HELDMAN; LUND, 2007). As membranas variam de acordo

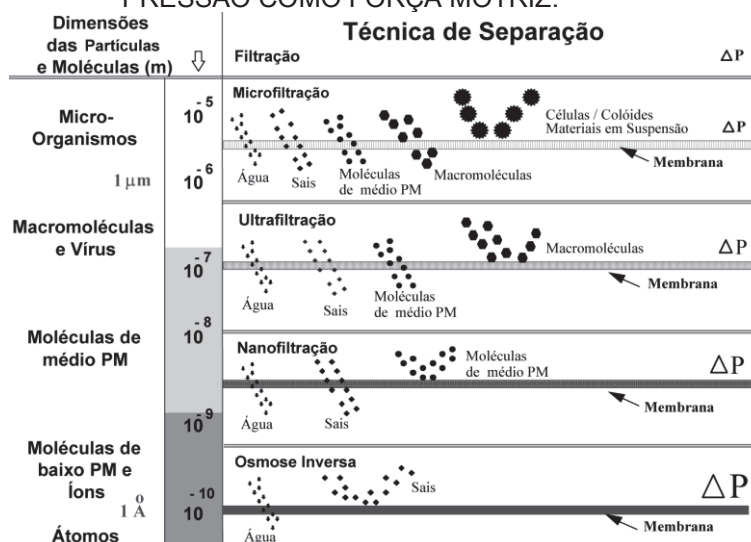
com sua composição e configuração e, são classificadas, basicamente, em porosas ou não-porosas (densas), o que determina sua seletividade e, portanto, sua aplicação (BERK, 2009).

Extratos aquosos obtidos de polpa de frutas podem ser processados por membranas porosas (microfiltração e ultrafiltração, seção 3.4.1) para obtenção de um produto clarificado e/ou concentrado e por membranas densas (pervaporação, seção 3.4.2) para recuperação de aromas. Essas duas classes de PSM apresentam características e aplicações bem distintas, como descritas a seguir.

### 3.4.1 Microfiltração e Ultrafiltração

A microfiltração (MF) e a ultrafiltração (UF) fazem parte dos processos de separação que utilizam membranas porosas e a diferença de pressão como força motriz. São utilizadas para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, especialmente soluções aquosas (PESSOA JÚNIOR; KILIKIAN, 2005). Osmose inversa (OI) e nanofiltração (NF) também são processos que utilizam a diferença de pressão através da membrana como força motriz e diferenciam-se pela faixa de tamanho de partícula capaz de ser separada (FIGURA 3.4) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

FIGURA 3.4 — CARACTERÍSTICAS DOS PROCESSOS QUE UTILIZAM DIFERENÇA DE PRESSÃO COMO FORÇA MOTRIZ.



FONTE: Habert, Borges e Nobrega (2006).

A principal diferença entre MF e UF é o tamanho dos poros das membranas que variam entre 0,1 – 10  $\mu\text{m}$  e 0,001 – 0,1  $\mu\text{m}$ , respectivamente (BERK, 2009). Ambas são utilizadas na etapa de clarificação de sucos com a grande vantagem de eliminar o uso de aditivos químicos e operar em baixas temperaturas, o que garante a preservação de compostos termolábeis como os bioativos, gerando um produto de alta qualidade (CASSANO; DONATO; DRIOLI, 2007; DOWNES, 1995; UROŠEVIĆ et al., 2017).

Na MF são retidos sólidos suspensos, gorduras, proteínas de alta massa molecular (INC, 2004) e micro-organismos esporulados, sendo considerada uma esterilização a frio. Em comparação com as técnicas convencionais de clarificação (decantação, filtração, centrifugação), a MF se apresenta como a melhor alternativa por ter baixo custo e tempo de operação e gerar produto de alta qualidade sensorial e nutricional (CASSANO, 2013).

A UF retém macromoléculas (massa molar > 5 kDa), como lipídeos, proteína, colóides e micro-organismos, enquanto solutos de baixa massa molecular (vitaminas, sais e açúcares) permeiam a membrana juntamente com a água (CASSANO, 2013; MOHAMMAD et al., 2012; UROŠEVIĆ et al., 2017). A indústria de laticínios, seguida pela de bebidas e de produtos à base de ovo são as que mais exploram esta tecnologia. Na indústria de sucos pode ser utilizada tanto para clarificação quanto para concentração, dependendo da retenção nominal ou *cut off* (massa molar em que a rejeição da membrana é de 95%) da membrana (BHATTACHARJEE; SAXENA; DUTTA, 2017; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MOHAMMAD et al., 2012). Porém, usualmente esta técnica apresenta valores de fluxos de permeado menores em comparação à microfiltração, sendo uma desvantagem no sentido de rendimento do processo (DAUFIN et al., 2001).

A eficiência da separação nos PSM depende de fatores como: composição físico-química da solução, parâmetros operacionais (velocidade de alimentação, pressão transmembrana, temperatura, fluxo de permeado) e as características da membrana (material, configuração e tamanho de poro) (BRUGGEN et al., 2003).

Diversos estudos de clarificação/concentração com sucos/extratos de frutas similares ao murici vermelho (presença de antocianinas) são reportados na literatura. A retenção de compostos de interesse (fenólicos e antocianinas) e atividade antioxidante é utilizada como parâmetro de qualidade do produto final e varia de



acordo com matéria-prima, modo de preparo do suco/extrato; material e poro da membrana e parâmetros de processo, como apresentado na TABELA 3.2.

TABELA 3.2 — ESTUDOS DE PROCESSAMENTO DE SUCOS DE FRUTAS POR MF E UF.

Suco/extrato	Membrana <sup>a</sup>	Parâmetros operacionais	Retenção <sup>b</sup>	Referência
Groselha ( <i>Ribes nigrum</i> )	MF – C (0,45 µm)	25 °C; 500 L h <sup>-1</sup> ; 3,9 bar	~ 0% de AT	(KOZÁK et al., 2008)
Arônia ( <i>Aronia melanocarpa</i> ) Groselha ( <i>Ribes rubrum</i> ) Cereja ( <i>Prunus avium</i> )	UF – PES (45 kDa)	25-30 °C; 8-10 L h <sup>-1</sup> ; 4-16 bar	1-2 % da AA (ABTS)	(KOROKNAI et al., 2008)
Romã ( <i>Punica granatum</i> )	MF - PVDF (0,22 e 0,45 µm)	25 °C; 0,5 bar	62 - 74 % da cor (AT)	(MIRSAEEDGHAZI et al., 2010)
Romã ( <i>Punica granatum</i> )	UF – PEK	25 °C; 69,96 L h <sup>-1</sup> ; 0,96 bar	~15 % de AT, 16,5 % de FT 17,8 % de AA	(CASSANO; CONIDI; DRIOLI, 2011)
Framboesa ( <i>Rubus idaeus</i> )	MF - C (0,2 µm) UF – C (30-300 kDa) e PS (30 kDa)	22-55 °C; 0,5 – 3 bar	~15 % (MF) 40 – 65 % (UF) de AT	(VLADISAVLJEVIĆ; VUKOSAVLJEVIĆ; VELJOVIĆ, 2013)
Laranja sanguínea ( <i>Tarocco</i> )	UF – PS (100 kDa)	20 °C; 105,6 L h <sup>-1</sup> ; 0,8 bar	8% de AA (ABTS); 0,4-6,9% de FT	(DESTANI et al., 2013)
Romã ( <i>Punica granatum</i> )	UF – TAC (150 kDa) e FFC (2 kDa)	25 °C; 400 L h <sup>-1</sup> ; 0,6 - 10 bar	7-10 % (150 kDa) ~90% (2 kDa) de AT e FT	(CONIDI et al., 2017)

<sup>a</sup> C – cerâmica; PVDF – fluoreto de polivinilideno; PS – polisulfona; PEK – poli(éter-cetona); PES – polietersulfona; TAC – triacetato de celulose; FFC – filme fino composto.

<sup>b</sup> AT – antocianinas totais; FT – fenólicos totais; AA – atividade antioxidante.

Os resultados apresentados na TABELA 3.2 têm grande variação em termos de rejeição de compostos de interesse ou redução de atividade antioxidante, por exemplo, perdas menores de 10 % foram encontradas pelos autores na microfiltração de extrato de groselha e na ultrafiltração de extrato de arônia, laranja sanguínea e romã. Em contrapartida, na microfiltração/ultrafiltração de extrato de romã e de framboesa foram observadas retenções acima de 40 %. Assim, verifica-se que o processamento por membranas é muito promissor em alguns casos e em outros pode se tornar inviável devido à grande perda de características nutricionais e sensoriais desejadas em produtos alimentícios.

Além da possível alteração da composição nutricional do produto, os processos de MF/UF podem sofrer efeitos resistivos que ocasionam a perda de produtividade e dependem de uma série de fatores, como descrito na seção 3.4.1.1. Portanto, para garantir a aplicação adequada de MF e UF como método de clarificação de sucos, gerando produtos de alta qualidade e fluxos de permeado viáveis, são necessários estudos específicos com a matéria-prima e membrana de interesse.

#### 3.4.1.1 Fenômenos que limitam o fluxo de permeado

Nos processos de separação por membranas busca-se o máximo fluxo de permeado com a seletividade requerida no processo. Porém, alguns fenômenos ocorrem durante o processo que reduzem a taxa de permeação: polarização por concentração, camada polarizada e *fouling* (USHIKUBO; WATANABE; VIOTTO, 2007).

Devido à seletividade das membranas, durante o processo de separação sempre haverá aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana, provocando um movimento difusivo do soluto no sentido de retornar ao seio da solução. Este fenômeno é conhecido como polarização por concentração e provoca resistência à transferência de massa do solvente através da membrana com consequente queda no fluxo do permeado logo no início do processo (MULDER, 1995).

A camada polarizada ou torta filtrante ocorre quando a concentração do soluto na interface membrana/solução aumenta de tal maneira que ocorre um depósito na superfície da membrana. Esta camada aumenta a resistência ao fluxo de permeado, porém como ela apresenta uma característica dinâmica pode ter seus efeitos minimizados através de mudanças no sistema (aumento da velocidade, diminuição da pressão e diminuição da concentração da solução de alimentação) (SANTOS; MATEUS; CABRAL, 1991; USHIKUBO; WATANABE; VIOTTO, 2006).

O *fouling* é um conjunto de fatores relacionados à natureza da membrana e suas interações com o soluto. Os principais efeitos são (MERIN; DAUFIN, 1990):

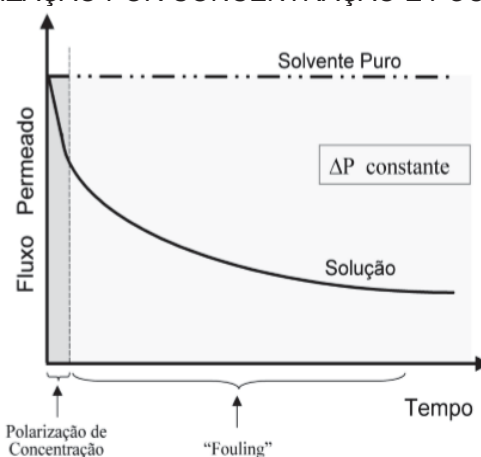
- a) Adsorção do soluto na membrana: ocorre devido às interações físico-químicas entre o material da membrana e os componentes da solução alimentada.

- b) Entupimento dos poros: consiste na obstrução dos poros da membrana pelas partículas presentes na solução a ser tratada.
- c) Depósito superficial do soluto: ocorre através da formação de um filme compactado na superfície da membrana.

Os efeitos da polarização por concentração e do *fouling* sobre o fluxo de permeado ao longo do tempo de processamento podem ser visualizados na FIGURA 3.5. A queda inicial abrupta do fluxo de permeado se deve à polarização por concentração que é estabelecida logo nos primeiros minutos de processo. Em seguida, o fluxo continua decaindo ao longo do tempo devido ao *fouling* que pode ocorrer devido aos fatores acima descritos.

Estes fenômenos resistivos podem ser avaliados por meio do modelo das resistências em série (seção 4.3.3.2.1), onde o fluxo de permeado é descrito em função da pressão transmembrana e da resistência total do processo que engloba os efeitos da membrana, do *fouling* e da polarização por concentração (RAZI; AROUJALIAN; FATHIZADEH, 2012). Desta forma, é possível determinar qual fenômeno possui a maior contribuição na redução do fluxo e, assim, verificar possíveis medidas para minimizar estes efeitos.

FIGURA 3.5 — QUEDA DO FLUXO DE PERMEADO AO LONGO DO TEMPO DEVIDO À POLARIZAÇÃO POR CONCENTRAÇÃO E *FOULING*.



FONTE: Habert, Borges e Nobrega (2006).

### 3.4.2 Pervaporação

A pervaporação (PV) é uma técnica de separação em que uma mistura líquida é colocada em contato com uma das superfícies da membrana e os compostos que

conseguem permear são removidos na forma de vapor (BHATTACHARJEE; SAXENA; DUTTA, 2017; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Assim, este processo combina dois fenômenos, permeação seletiva e evaporação, em uma única operação (DUTTA, 2009).

A separação ocorre por meio de membranas poliméricas não-porosas (densas) em que o fluxo do permeado é de natureza difusiva. Portanto, a PV é baseada na interação molecular entre os compostos da alimentação e o material da membrana (KANEKASHI; NAGAI, 2017). A composição da membrana é um fator-chave do processo, pois determina quais compostos irão permeá-la de acordo com a afinidade. Membranas hidrofílicas (álcool polivinílico, acetato de celulose, alginato de sódio, etc.) favorecem o transporte de água e moléculas altamente polares. Membranas hidrofóbicas (polidimetilsiloxano, polimetiloctilsiloxano, polieterblock-poliâmida, etc.) facilitam o transporte de moléculas menos ou não polares e são preferíveis na recuperação de compostos aromáticos de soluções aquosas (CASTRO-MUÑOZ, 2019).

A força motriz do processo é a diferença de potencial químico ou, a diferença de atividade, de determinado composto entre a alimentação e o permeado (LORRAINE, 1991; LUIS, 2018). Esta diferença de potencial químico pode ser gerada mediante: redução da pressão parcial no lado do permeado, por meio de aplicação de vácuo ou injeção de gás inerte na fase permeado; ou diferença de temperatura entre as fases alimentação/permeado (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

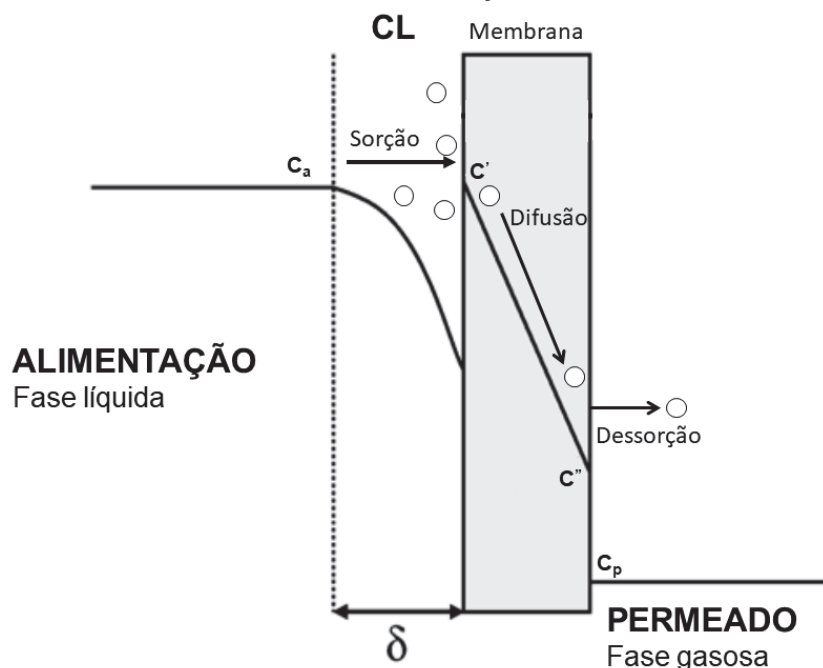
A transferência de massa dos compostos capazes de permear a membrana é descrita por um modelo de sorção-difusão descrita em três fases principais (FIGURA 3.6): sorção seletiva na superfície da membrana, transporte difusivo através da membrana e dessorção no lado do permeado (MOULIK et al., 2018). De acordo com os fenômenos envolvidos, a pervaporação é afetada por diversos fatores (SMITHA et al., 2004):

- a) Composição e concentração da alimentação: interfere no fenômeno de sorção na interface líquido-membrana, bem como na difusão dos componentes na membrana;
- b) Características da membrana: composição afeta a separação de acordo com a afinidade dos compostos com o material da membrana e sua espessura também está diretamente relacionada ao fluxo de permeado;

- c) Temperatura: a taxa de permeação normalmente aumenta conforme a temperatura, seguindo a equação de Arrhenius, porém a seletividade também é dependente da temperatura e, normalmente, em uma relação inversamente proporcional;
- d) Pressão: a aplicação da menor pressão possível no permeado contribui para um maior gradiente de potencial químico, força motriz do processo, e, portanto, geralmente são observados maiores fluxos e seletividade;
- e) Polarização por concentração: fenômeno que ocorre próximo à superfície da membrana, na camada limite (CL). A concentração de compostos que permeiam a membrana mais lentamente causa um fluxo contrário, no sentido da solução de alimentação, diminuindo o fluxo de permeado.

O desempenho do processo é avaliado em termos de produtividade (fluxo de permeado) e eficiência de separação (seletividade), expressos em termos de fatores de seleção ou enriquecimento (CASTRO-MUÑOZ, 2019).

FIGURA 3.6 — ETAPAS DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA MEMBRANA DURANTE A PERVAPORAÇÃO.



Fonte: Adaptado de Pereira et al. (2006).

As principais aplicações deste processo de separação na indústria de alimentos são a remoção de álcool de bebidas e recuperação de aromas de sucos, cervejas, extratos vegetais (ALVES; SILVA; SCHEER, 2019; LIPNIZKI, 2010; WESCHENFELDER et al., 2015). Apesar de não estar completamente estabelecida

na indústria de alimentos, a pervaporação tem se mostrado uma alternativa promissora na recuperação de aromas de sucos/extratos e diversos estudos têm sido realizados para avaliar a eficiência bem como o efeito de variáveis do processo (BHATTACHARJEE; SAXENA; DUTTA, 2017).

Os estudos de recuperação de aromas por pervaporação são, na maioria das vezes, realizados com soluções modelos de compostos aromáticos encontrados em frutas, pois as soluções reais são complexas e dificultam a avaliação dos mecanismos de transferência de massa (PEREIRA et al., 2006). Mesmo assim, a PV já foi aplicada com sucesso na recuperação de aromas de sucos de: maçã (ÁLVAREZ et al., 2000), laranja (AROUJALIAN; RAISI, 2007), kiwi (CASSANO et al., 2006), caju (ASSIS et al., 2007), limão (RAFIA; AROUJALIAN; RAISI, 2011), e recuperação de aromas de extratos aquosos de maçã, cereja e groselha (DAWIEC-LIŚNIEWSKA et al., 2018).

Aromas de sucos de frutas são uma mistura complexa de compostos orgânicos voláteis produzidos pelo metabolismo primário ou secundário das plantas. Alcanos de cadeia curta, álcoois, ésteres, cetonas, terpenóides e ácidos orgânicos são as principais classes destes compostos, sendo que os terpenóides constituem a categoria mais abundante presente na natureza e são responsáveis pela característica de odores de plantas e frutas (CASTRO-MUÑOZ, 2019; SÁNCHEZ-RODRÍGUEZ et al., 2018). Tais compostos são termicamente sensíveis e, portanto, podem ser degradados em diversas etapas do processamento, reduzindo a qualidade sensorial do produto. Assim, a aplicação da pervaporação para recuperar tais compostos torna possível a produção de soluções concentradas que servem como aditivos naturais de alta qualidade sensorial e nutricional.

### 3.5 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O processamento dos alimentos tem influência direta na composição química, características físicas e sensoriais do produto final. As técnicas empregadas podem afetar o conteúdo de compostos bioativos, alterar suas propriedades funcionais (biodisponibilidade, bioacessibilidade e bioatividade) e, conseqüentemente, seu potencial benefício à saúde. Devido ao aumento da demanda por alimentos que tragam benefícios à saúde, são necessários esforços de pesquisa para o desenvolvimento de técnicas de processamento que garantam propriedades

nutracêuticas máximas sem comprometer a qualidade geral do produto (GALANAKIS, 2017).

Dentro do que já foi exposto em relação ao murici vermelho, percebe-se que o fruto apresenta potencial para se tornar matéria-prima de produtos com alto valor agregado. A sua alta concentração de antocianinas e outros compostos fenólicos é um estímulo para que este fruto se torne objeto de um estudo mais aprofundado, a fim de viabilizar seu uso e, assim, incentivar sua produção.

A produção de extratos aquosos ricos em bioativos engloba fatores essenciais (tempo, temperatura, proporção líquido:sólido, tamanho de partícula) que necessitam ser analisados para determinar condições de processamento que apresentam melhor custo-benefício.

Os processos de separação por membranas (microfiltração e ultrafiltração) já têm sido utilizados na clarificação e/ou concentração de extratos e sucos e são comprovadamente uma opção viável neste tipo de aplicação. Porém, estudos de retenção de compostos desejáveis e comportamento do fluxo de permeado são essenciais para cada matéria-prima, garantindo a efetividade do processo e a qualidade do produto final. A pervaporação, utilizada como ferramenta para recuperar e concentrar compostos aromáticos, permite melhorar a qualidade sensorial do produto.

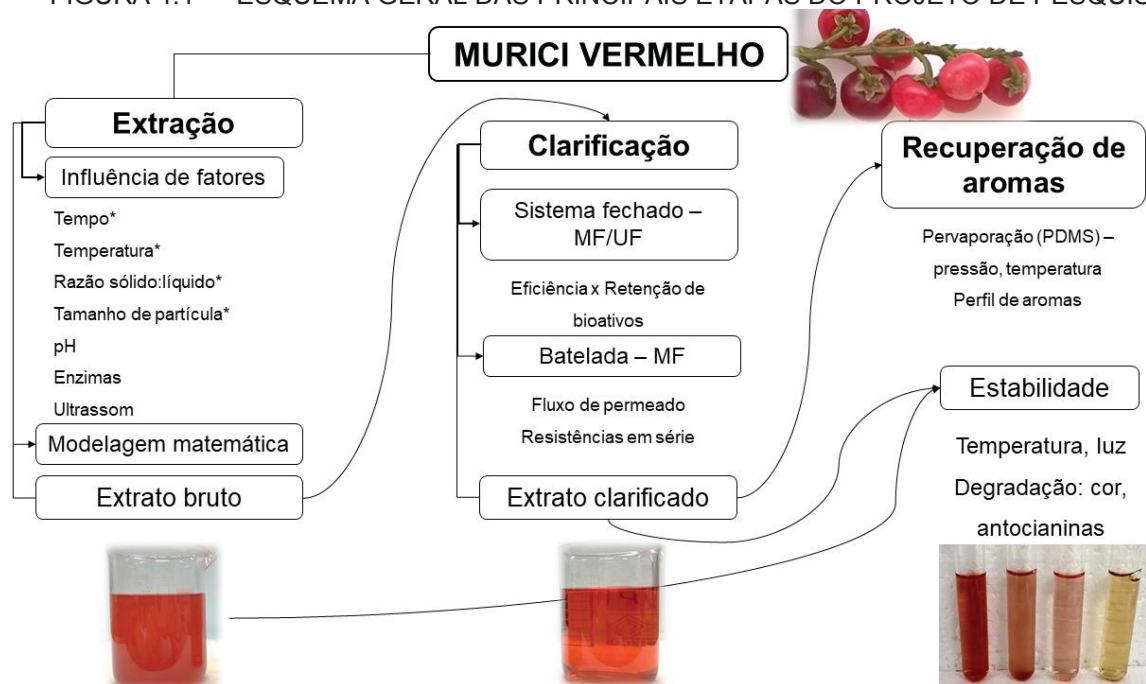
Não há estudos que reportam o uso do murici vermelho em quaisquer aplicações tecnológicas. Neste contexto, este trabalho visa o estudo da aplicação deste fruto em processos de extração sólido-líquido e separação por membranas visando a obtenção de extratos aquosos bruto e clarificado e aromas que podem ser utilizados como produtos ou insumos para a indústria de alimentos.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

As principais etapas desenvolvidas neste trabalho estão sintetizadas na forma de esquema (FIGURA 4.1). Em resumo a pesquisa foi dividida em 3 etapas principais:

- Extração aquosa com avaliação dos principais parâmetros que interferem no rendimento de compostos bioativos no extrato.
- Clarificação do extrato bruto por microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF) com intuito de identificar a membrana mais adequada em termos de eficiência e menor rejeição de bioativos. Além disso, foi realizado um estudo de estabilidade dos extratos bruto e clarificado em relação à perda de cor e antocianinas.
- Recuperação de aromas do extrato clarificado por meio da pervaporação a fim de concentrar e identificar os compostos aromáticos.

FIGURA 4.1 — ESQUEMA GERAL DAS PRINCIPAIS ETAPAS DO PROJETO DE PESQUISA.



\* Etapas em que a matéria-prima (polpa de murici vermelho) estava liofilizada. Demais processos foram conduzidos com polpa *in natura*.



#### 4.1 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima, murici vermelho, foi coletada na cidade de Guaraqueçaba-PR, localizada na Microrregião Metropolitana de Paranaguá. As frutas foram colhidas de árvores situadas em localidade de coordenadas geográficas 25°17'50" latitude Sul 48°19'8" longitude Oeste do meridiano de Greenwich, selecionadas manualmente, higienizadas em água corrente e em solução de 2 % de hipoclorito de sódio por 5 minutos. Após a retirada do excesso de água as amostras foram embaladas e armazenadas em freezer até o momento da utilização.

Para os ensaios cinéticos de extração sólido-líquido, uma parte da amostra foi liofilizada e as sementes foram removidas manualmente. A polpa foi moída e submetida à classificação granulométrica em conjunto de peneiras da série Tyler. As frações obtidas tiveram variação de tamanho entre <0,3 e 2,0 mm e foram separadas conforme descrito na TABELA 4.1.

TABELA 4.1 — DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO MURICI VERMELHO LIOFILIZADO.

<b>Mesh/Tyler</b>	<b>-9 +14</b>	<b>-20 +28</b>	<b>-35 +48</b>	<b>-48</b>
<b>Distribuição (mm)</b>	-2,00 +1,18	-0,85 +0,6	-0,425 +0,3	-0,3 + 0,0
<b>Diâmetro médio (mm)</b>	1,59	0,725	0,3625	0,15

##### 4.1.1 Análise morfológica do murici vermelho

As características morfológicas da casca e da polpa do murici vermelho liofilizado foram analisadas por imagens obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná.

As amostras do fruto inteiro e transversalmente cortado foram fixadas com fita de cobre em base de alumínio e metalizadas com ouro (Balzers Union, modelo FL 9496). O microscópio JEOL, modelo JSM-6360LV, foi utilizado nas análises com voltagem de aceleração de 10 kV e as imagens foram capturadas em várias aproximações.

#### 4.1.2 Concentração inicial de compostos fenólicos e antocianinas

As amostras de murici vermelho naturalmente apresentam variações em sua composição. Portanto, para padronizar os resultados e ser possível a comparação do efeito das variáveis ao longo do processo, as diferentes amostras utilizadas foram submetidas à extração total a fim de se obter a concentração inicial de compostos bioativos presentes no sólido. A concentração de fenólicos totais foi obtida por extração de acordo com Sampaio et al. (2015) com algumas modificações: uma amostra de 0,5 g de polpa liofilizada foi adicionada de 15 mL de solvente (20 % acetona, 80 % de metanol) acidificado com 2 % de ácido acético. O sistema foi mantido sob agitação (150 rpm) por 40 minutos, o extrato foi centrifugado (4000 rpm / 10 minutos), o sobrenadante recolhido em balão volumétrico de 25 mL e o volume foi completado com solvente utilizado na extração. Os extratos foram submetidos à análise de compostos fenólicos totais (seção 4.5.3). A concentração inicial de antocianinas foi obtida por extração conduzida em água deionizada acidificada com ácido cítrico (0,3 % m/m), condição determinada em ensaios preliminares. Uma amostra de 0,15 g de murici vermelho liofilizado foi adicionada de 15 mL de solvente e foi mantida sob agitação (150 rpm) a 55 °C durante 60 minutos. O extrato foi centrifugado, o sobrenadante armazenado e a polpa submetida à nova extração conduzida nas mesmas condições. A concentração de antocianinas dos sobrenadantes foi determinada pelos métodos de antocianinas monoméricas totais (seção 4.5.1) e cromatografia líquida de alta eficiência (seção 4.5.7).

#### 4.2 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

A extração sólido-líquido foi avaliada de diferentes maneiras, variando parâmetros fundamentais, que estão descritas a seguir. As extrações (seções 4.2.1.1 a 4.2.1.3) foram conduzidas em incubadora com controle de temperatura e agitação fixa em 150 rpm (TECNAL, modelo TE-412). Após o tempo de extração, os extratos foram filtrados (papel filtro quantitativo faixa preta – UNIFIL) e armazenados em frascos âmbar sob refrigeração até o momento das análises. Água deionizada acidificada (0,3 % de ácido cítrico) foi utilizada como solvente nas extrações, exceto nos ensaios da seção 4.2.1.4. A adição do ácido cítrico melhora a extração e aumenta a estabilidade dos extratos, pois as antocianinas são mais estáveis em pH ácido

(DENEV et al., 2010). A concentração de ácido foi determinada em ensaios preliminares (dados não apresentados).

Os resultados das extrações foram expressos em concentração dos compostos na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ou em termos de rendimento (%), considerando a concentração inicial do composto na amostra.

#### 4.2.1 Ensaios cinéticos

##### 4.2.1.1 Efeito da temperatura

Amostras de aproximadamente 0,15 g de murici (diâmetro médio de 1,59 mm) foram submetidas à extração em 15 mL de água deionizada acidificada (0,3 % de ácido cítrico), mantendo a proporção líquido:sólido de 100:1 (g de solvente: g de sólido). A concentração de antocianinas e fenólicos totais foi avaliada em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e 55 °C) escolhidas de acordo com resultados prévios encontrados na literatura (BLACKHALL et al., 2018; CISSÉ et al., 2012; JING; GIUSTI, 2007), considerando que os compostos bioativos, especialmente as antocianinas, normalmente são termolábeis e podem degradar em temperaturas acima de 60 °C. Os ensaios foram realizados em triplicatas independentes e em diferentes tempos (1, 3, 5, 15, 30, 60, 120 min) de extração.

##### 4.2.1.2 Efeito da proporção líquido:sólido

A avaliação da influência da proporção líquido:sólido ao longo da cinética de extração do murici vermelho (diâmetro médio de 1,59 mm) foi feita por meio de dois ensaios adicionais em duplicatas independentes. As extrações foram realizadas a 25 °C, nas proporções de 150:1 e 200:1 (g de solvente: g de sólido) no intervalo de 1 a 120 minutos. Os níveis de proporção foram escolhidos por meio de testes preliminares (dados não apresentados) considerando a concentração dos compostos no extrato e a capacidade de dispersão/homogeneização da amostra no solvente.

#### 4.2.1.3 Efeito do tamanho de partícula

O efeito do tamanho de partícula ao longo da cinética de extração foi avaliado por meio de quatro frações diferentes com diâmetro médio de 1,59; 0,725; 0,3625 e 0,15 mm que foram obtidos por meio de classificação granulométrica após moagem da amostra de polpa de murici vermelho liofilizada. As extrações foram conduzidas em duplicatas independentes a 25 °C, na proporção líquido:sólido de 100:1 (g de solvente: g de sólido) no intervalo de 1 a 120 minutos.

#### 4.2.1.4 Efeito da acidificação com ácido cítrico, enzimas e ultrassom na extração

A fim de avaliar meios capazes de intensificar a extração de compostos bioativos, 30 g de polpa de murici vermelho *in natura* foram submetidas à extração em 300 mL de solvente (água deionizada) a 50 °C. A proporção de 10 % m/m de polpa *in natura* foi utilizada por se assemelhar a proporção de 100:1 do fruto liofilizado, avaliada como a melhor opção nos ensaios anteriores. A temperatura de 50 °C foi utilizada por estar na faixa melhor avaliada na etapa anterior e por ser a condição ótima de atuação das enzimas de acordo com o fabricante. Os ensaios foram conduzidos com auxílio de banho ultrassônico com controle de temperatura (ECO-SONICS, modelo Q 9.5 L) empregando agitação mecânica (IKA, modelo RW 20) de 300 rpm. Alíquotas de 2,5 mL foram retiradas nos tempos de 1, 5, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos, filtradas e armazenadas sob refrigeração até análise.

As extrações foram conduzidas variando a composição do solvente: convencional (processo controle - água deionizada); acidificada (0,3 % de ácido cítrico); enzima A (adição da Pectinex® Ultra Color); enzima B (adição da Viscozyme® L); blend das enzimas (1:1). O uso do ultrassom também foi avaliado na extração com água deionizada. A adição de 0,3 % de ácido cítrico ao solvente foi determinada por meios de testes preliminares a fim de avaliar o efeito da redução do pH do meio na extração, condição em que as antocianinas são mais estáveis (seção 3.3). As enzimas Pectinex® Ultra Color (pectina liase, atividade de 7700 PECTU g<sup>-1</sup>) e Viscozyme® L (endo-beta-glucanase, atividade 100 FBG g<sup>-1</sup>) em soluções líquidas, foram utilizadas na concentração recomendada pelo fabricante de 0,13 e 0,06 µL g<sup>-1</sup> e o blend consistiu em utilizar as enzimas em suas respectivas concentrações na proporção de 1:1.

#### 4.2.2 Modelagem matemática

Modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais da cinética de extração do murici vermelho por meio de regressão não linear. Para tanto, foram utilizados os modelos empíricos de pseudo-primeira ordem (KADERIDES et al., 2019; KHAN et al., 2010; POOJARY; PASSAMONTI, 2015) e Peleg (ALESSANDRO et al., 2013; BUCIĆ-KOJIĆ et al., 2007; KADERIDES et al., 2019), e o modelo fenomenológico oriundo da segunda Lei de Fick, difusão intrapartícula (BONFIGLI et al., 2017; GUERRERO; TORRES; NUÑEZ, 2008; TAO; ZHANG; SUN, 2014).

As regressões foram realizadas no software STATISTICA 10.0 (StatSoft) adaptadas ao método numérico de estimação de Levenberg-Marquadt, utilizando como função objetivo a redução da soma dos quadrados dos resíduos.

##### 4.2.2.1 Modelo pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem, equação (4.1), avalia a variação da concentração do soluto em meio líquido a partir de um gradiente de concentração linear ( $C_{eq} - C$ ) e uma constante cinética de primeira ordem ( $k$ ). Este modelo negligencia a difusão interna do soluto (PIN et al., 2011).

$$\frac{dC}{dt} = k \cdot (C_{eq} - C) \quad (4.1)$$

Sendo:

$C$  - concentração do soluto na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$t$  - tempo de extração (min);

$k$  - constante cinética de primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$C_{eq}$  - concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

A equação diferencial pode ser facilmente integrada e, considerando que o solvente inicialmente está isento de soluto  $C(t = 0) = 0$ , pode ser reescrita conforme a equação (4.2).

$$C(t) = C_{eq} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (4.2)$$

#### 4.2.2.2 Modelo de Peleg

O modelo empírico de Peleg (PELEG, 1988), usado para descrever curvas de sorção, foi adaptado para processos de extração sólido-líquido, equação (4.3).

$$C(t) = C_0 + \frac{t}{K_1 + K_2 t} \quad (4.3)$$

Sendo:

$C$  - concentração do soluto na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_0$  - concentração do soluto na fase líquida no tempo zero ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$K_1$  - taxa constante de Peleg ( $\text{min L mg}^{-1}$ );

$K_2$  - constante de capacidade de Peleg ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

#### 4.2.2.3 Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula é concebido a partir da Segunda Lei de Fick, considera que não há resistência à transferência de massa externa e que a difusão interna controla o transporte do soluto do sólido para a fase líquida. O modelo matemático, considerando o sólido como uma partícula esférica, foi desenvolvido por Crank (1975) a partir da equação da segunda lei de Fick para coordenadas esféricas (equação 4.4), com as condições de contorno descritas na equação (4.5).

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D \frac{\partial X}{\partial r} \right) \quad (4.4)$$

$$X = X_0 \text{ em } t = 0 \text{ e } 0 \leq r \leq R$$

$$\frac{\partial X}{\partial r} = 0 \text{ em } t > 0 \text{ e } r = 0 \quad (4.5)$$

$$X = X_{eq} \text{ em } t > 0 \text{ e } r = R$$

A equação (4.6) foi escrita em termos da concentração média do soluto no sólido ( $X$ ) durante o tempo de extração, através do balanço de massa para a partícula sólida, considerando que a concentração inicial no líquido é zero, equação (4.7).

$$X = X_0 + (X_{eq} - X_0) \cdot \left[ 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp \left\{ -\frac{Dn^2\pi^2 t}{R_p^2} \right\} \right] \quad (4.6)$$

$$X = X_0 - C \cdot \frac{V}{m} \quad (4.7)$$

Sendo:

$X_0$  – concentração média inicial do soluto no sólido ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$X_{eq}$  – concentração média do soluto no sólido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$D$  – coeficiente de difusão ( $\text{mm}^2 \text{min}^{-1}$ );

$R_p$  – raio da partícula (mm);

$V$  - volume de água total utilizado na extração (L);

$m$  - massa de murici vermelho submetida à extração (g).

#### 4.2.2.4 Equação de Arrhenius

A equação de Arrhenius, equação (4.8), foi utilizada para descrever a influência da temperatura no coeficiente de difusão ( $D$ ).

$$D = D_{ref} \cdot \exp \left[ \frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (4.8)$$

Sendo:

$E_a$  - Energia de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ );

$D_{ref}$  - Coeficiente de difusão na temperatura de referência ( $T_{ref}$ ) ( $\text{mm}^2 \text{min}^{-1}$ );

$R$  - Constante dos gases ideais ( $8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ );

$T$  - Temperatura (K).

### 4.3 CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO DE MURICI VERMELHO

A clarificação do extrato de murici vermelho foi estudada pelos processos convencionais de decantação e centrifugação e por meio de separação por membranas (PSM) de microfiltração e ultrafiltração. No PSM, diferentes membranas e parâmetros operacionais foram avaliados por meio de ensaios em sistema fechado e as melhores condições encontradas foram utilizadas em estudos dinâmicos do processo de separação em modo batelada. Os procedimentos detalhados estão apresentados nos tópicos a seguir.

#### 4.3.1 Preparo do extrato

O extrato aquoso de murici vermelho foi obtido por meio de extração em bateladas de 1000 g de água acidificada (0,3 % m/m de ácido cítrico) adicionada de 100 g de polpa *in natura* (10 % m/m). A extração foi conduzida a 50 °C durante 30 minutos sob agitação de 300 rpm (FISATOM, modelo 713 DX). O extrato foi previamente filtrado (peneira 200 Mesh – abertura de 0,075 mm) e refrigerado até o momento dos ensaios.

#### 4.3.2 Clarificação por métodos convencionais

A clarificação do extrato bruto de murici vermelho foi avaliada por meio de centrifugação e decantação a fim de comparar os resultados com as técnicas de MF/UF. A centrifugação do extrato foi realizada em amostras de 30 mL inseridas em tubos falcon em centrífuga de laboratório (HERMLE, modelo Z383K) nas condições: 20 °C, 4000 rpm, 5 min. A decantação foi avaliada com amostras de 20 mL em cubetas de análise do turbidímetro (POLICONTROL, modelo AP 2000). O ensaio consistiu em realizar medidas de turbidez em intervalos regulares de tempo até se aproximar de uma medida < 1,0 NTU. Após os ensaios de ambas as técnicas, foram determinadas a turbidez e as concentrações de antocianinas e compostos fenólicos totais finais dos sobrenadantes.

#### 4.3.3 Microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF)

O extrato aquoso de murici vermelho foi submetido a tratamentos em diferentes sistemas de membranas. Assim, foi possível avaliar o efeito de diferentes membranas (material, configuração e tamanho de poro) sobre as variáveis dependentes do processo, como: fluxo de permeado, turbidez, concentração de antocianinas e compostos fenólicos totais. Os ensaios foram realizados em sistema fechado e em batelada, como descrito nos tópicos seguintes. As unidades adotadas neste estudo foram (FIGURA 4.2):



- a) Unidade de microfiltração tangencial multitubular: membrana de  $\alpha$ -alumina (MF-AI), diâmetro de poro de  $0,44 \mu\text{m}$ , área superficial de  $0,06 \text{ m}^2$ , comprimento de  $60 \text{ cm}$ , diâmetro externo de  $2 \text{ cm}$ , 7 canais com diâmetro interno de  $0,26 \text{ cm}$ . O sistema, confeccionado em aço inox, conta com tanque de alimentação com capacidade de  $20 \text{ L}$  que é acoplado a uma bomba de deslocamento positivo (WEG Springer 259.34.003 FP7 1263) associada a um inversor de frequência a fim de circular a solução de trabalho na vazão de  $600 \text{ L h}^{-1}$  pelo sistema. O ajuste da pressão foi feito por uma válvula do tipo agulha com monitoramento por manômetros (Steelinox) de linha na entrada e saída da membrana.
- b) Unidade de separação com membranas poliméricas: membranas de fibra oca de microfiltração (MF-PEI: polieterimida, diâmetro de poro de  $0,44 \mu\text{m}$  e área superficial de  $0,056 \text{ m}^2$ ) e de ultrafiltração (UF-PES: polietersulfona, diâmetro nominal de corte, *cut-off* de  $50 \text{ kDa}$ , e área superficial de  $0,036 \text{ m}^2$ ). As membranas são compostas por fibras de  $20 \text{ cm}$  de comprimento com diâmetro interno de  $4 \text{ mm}$ . A unidade conta com tanque de PVC com capacidade de  $10 \text{ L}$  conectado a uma bomba pressurizadora (SeaFlo, modelo SFDP1) ajustada por um controlador de velocidade (MOTRON, modelo CVE-8701 F). A solução de trabalho circulou a uma vazão de  $150 \text{ L h}^{-1}$  por mangueiras de PVC acopladas ao suporte da membrana e o ajuste da pressão foi feito por meio de uma válvula globo com monitoramento por manômetro (Famabras) acoplado ao painel de controle.

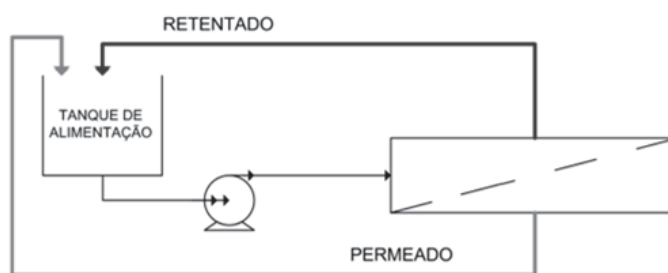
FIGURA 4.2 — UNIDADES EXPERIMENTAIS DE MICRO E ULTRAFILTRAÇÃO COM MEMBRANAS POLIMÉRICAS (ESQUERDA) E MICROFILTRAÇÃO COM MEMBRANA CERÂMICA (DIREITA).



#### 4.3.3.1 Ensaio em sistema fechado

O ensaio em sistema fechado consiste em recircular as correntes de permeado e retentado ao tanque de alimentação, assim, o volume da solução de alimentação é constante e não há o efeito da concentração da alimentação (FIGURA 4.3). Nessa operação o efeito da pressão transmembrana sobre o comportamento do fluxo de permeado foi avaliado, na faixa de 0,02 a 0,08 MPa, em todas as membranas descritas na seção anterior (MF-AI, MF-PEI e UF-PES). Amostras da corrente de permeado, retentado e alimentação foram submetidas às análises de turbidez, concentração de antocianinas, compostos fenólicos e atividade antioxidante.

FIGURA 4.3 — MODO DE OPERAÇÃO EM SISTEMA FECHADO DAS UNIDADES DE MICRO E ULTRAFILTRAÇÃO.

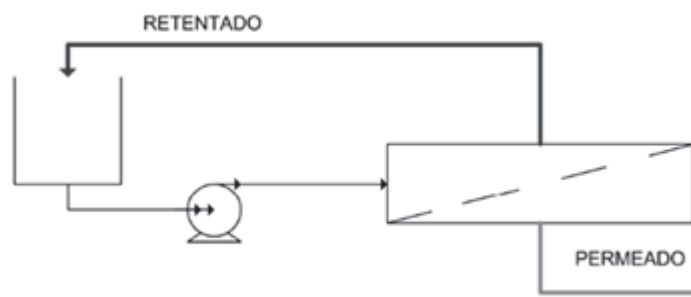


#### 4.3.3.2 Ensaio em batelada

O regime em batelada consiste na remoção contínua do permeado, diminuindo o volume de solução inicial e, conseqüentemente, aumentando a concentração na alimentação (FIGURA 4.4).

A avaliação dinâmica do processo de clarificação foi realizada com a membrana de microfiltração polimérica (MF-PEI) e uma pressão de 0,02 MPa por meio do acompanhamento do fluxo de permeado em intervalos regulares de tempo até atingir fator de concentração (FC) superior a 10, ou seja, quando 90 % da massa de solução de alimentação foi removida. No final do processo foram retiradas alíquotas da alimentação, do permeado e do retentado para serem submetidas às análises de turbidez, concentração de antocianinas, compostos fenólicos e cor.

FIGURA 4.4 — MODO DE OPERAÇÃO DO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO EM BATELADA.



A análise do perfil dinâmico do processo de clarificação do extrato aquoso de murici vermelho foi efetuada mediante o estudo dos modelos das resistências em série.

#### 4.3.3.2.1 Modelo das resistências em série

No modelo das resistências em série (GERKE et al., 2017; RAZI; AROUJALIAN; FATHIZADEH, 2012), o fluxo do permeado ( $J_p$ ) é descrito em função da pressão transmembrana ( $\Delta P$ ) e da resistência total, conforme a equação (4.9).

$$J_p = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_T} \quad (4.9)$$

Sendo:

$\mu$  - viscosidade da solução que permeia a membrana (Pa s);

$R_T$  - resistência total ao processo de filtração ( $m^2 \text{ kg}^{-1}$ ).

A resistência total é a somatória dos efeitos resistivos que ocorrem durante a microfiltração e pode ser aproximada conforme a equação (4.10).

$$R_T = R_M + R_F + R_p \quad (4.10)$$

Sendo:

$R_M$  - resistência específica da membrana ( $m^2 \text{ kg}^{-1}$ );

$R_F$  - resistência devido à formação de *fouling* ( $m^2 \text{ kg}^{-1}$ );

$R_p$  - resistência devido à camada de polarização (efeito da polarização por concentração e formação da torta na superfície da membrana) ( $m^2 \text{ kg}^{-1}$ ).

O valor da resistência específica da membrana ( $R_M$ ) foi obtido por meio do valor de fluxo com água microfiltrada para a membrana limpa ( $J_w$ ) e a viscosidade da

água ( $\mu_W$ ), conforme a equação (4.11). Nestas condições as resistências por polarização e *fouling* são nulas.

$$R_M = \frac{\Delta P}{\mu_W \cdot J_W} \quad (4.11)$$

A resistência devido ao *fouling* foi determinada pelo cálculo da resistência total a partir da medida de fluxo com água microfiltrada obtido após a operação com o extrato de murici vermelho ( $J'_W$ ) e com a viscosidade da água. Como se utiliza somente água neste processo, a resistência por polarização pode ser desprezada e, portanto, o cálculo é feito de acordo com a equação (4.12).

$$R_F = \frac{\Delta P}{\mu_W \cdot J'_W} - R_M \quad (4.12)$$

O valor de  $R_p$  foi obtido pela equação (4.10) a partir dos valores de resistências obtidos, sendo  $R_T$  obtida pelo valor de fluxo estacionário com o extrato de murici vermelho.

#### 4.3.3.3 Parâmetros de avaliação dos processos de MF e UF

Os processos de clarificação foram avaliados por meio dos seguintes parâmetros de resposta:

- Fluxo de permeado ( $J_p$ )
- Fator de concentração ( $FC$ )
- Coeficiente de rejeição ( $CR$ )
- Permeabilidade hidráulica ( $P_H$ )

O fluxo de permeado médio ( $J_p$ ) foi obtido por gravimetria a partir da coleta do permeado em recipiente disposto sobre uma balança semi-analítica (EXACTA, modelo BL-6200B), previamente tarado (USHIKUBO; WATANABE; VIOTTO, 2006). O valor de massa indicado na balança foi registrado nos instantes de tempo determinados para cada experimento. O cálculo do valor de fluxo foi feito de acordo com a equação (4.13).

$$J_P = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (4.13)$$

Sendo:

$J_p$  - valor de fluxo de permeado ( $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ );

$\Delta m$  - massa de permeado coletada durante o tempo (kg);

$S$  - área superficial da membrana ( $m^2$ );

$t$  - tempo em que foi registrada a massa (h).

O fator de concentração ( $FC$ ) expressa o grau de concentração da solução alimentada, equação (4.14).

O coeficiente de rejeição ( $CR$ ) indica a relação entre o soluto que permeia a membrana e o que é retido na sua superfície, equação (4.15).

$$FC = \frac{m_I}{m_I - m_p} \quad (4.14)$$

$$CR(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_B}\right) \cdot 100 \quad (4.15)$$

Sendo:

$m_I$  - massa de extrato alimentada no início do processo (kg);

$m_p$  - massa de permeado acumulada durante um período de tempo (kg);

$C_p$  - concentração do soluto na corrente de permeado ( $mg L^{-1}$ );

$C_B$  - concentração do soluto na corrente de alimentação ( $mg L^{-1}$ ).

Após cada experimento as membranas foram submetidas a um procedimento de limpeza química a fim de recuperar sua capacidade de permeabilidade, conforme descrito por Gerke (2016). O processo consistia na imersão da membrana em solução de NaOH 0,1 M por 24 h, seguida de imersão em solução de hipoclorito de sódio 500 ppm por 1 h. Estes procedimentos eram realizados nas membranas desconectadas dos sistemas que passavam por limpeza independente por meio de sucessivos enxágues com água. Após o tratamento químico a membrana foi submetida a sucessivos enxágues e sua permeabilidade hidráulica determinada. Os ciclos de limpeza foram repetidos até obtenção de valores de permeabilidade hidráulica próximas à obtida em ensaios anteriores.

A permeabilidade hidráulica ( $P_H$ ) foi determinada por meio dos valores de fluxo de permeado obtidos em diferentes pressões transmembrana utilizando água. Como nesse caso a única resistência é a membrana, a relação entre o fluxo e a pressão é linear, como descrito na equação (4.16) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

$$J_p = P_H \cdot \Delta P \quad (4.16)$$

Sendo:

$J_p$  - valor de fluxo de permeado ( $kg m^{-2} h^{-1}$ );

$P_H$  - permeabilidade hidráulica ( $kg m^{-2} h^{-1} MPa^{-1}$ );

$\Delta P$  - pressão transmembrana aplicada (MPa).

#### 4.3.3.4 Estudo de estabilidade dos extratos de murici vermelho

A estabilidade dos extratos bruto e clarificado por MF-PEI foi avaliada durante 60 dias em diferentes condições. As amostras foram mantidas nas seguintes condições: 4 °C (refrigerador CONSUL, modelo CRA30), 20 °C (câmara climatizada ELETROLAB, modelo EL-202 com fotoperíodo – 4 lâmpadas com temperatura de cor de 6500K) e a 35 °C (estufa SOLAB, modelo SL-102). Os extratos foram acondicionados em frascos âmbar a fim de evitar a exposição à luz, exceto na condição de 20 °C, onde amostras também foram armazenadas em frascos transparentes a fim de verificar a influência da luz na estabilidade. As amostras foram submetidas às análises de cor e antocianinas monoméricas totais durante 0, 7, 15, 30, 45 e 60 dias de armazenamento.

Os dados da concentração de antocianinas no extrato ao longo do tempo ( $C$ ) foram avaliados por meio da regressão de uma equação cinética de primeira ordem (SWER; CHAUHAN, 2019), descrita em (4.17).

$$C = C_0 \cdot e^{-k_d \cdot t} \quad (4.17)$$

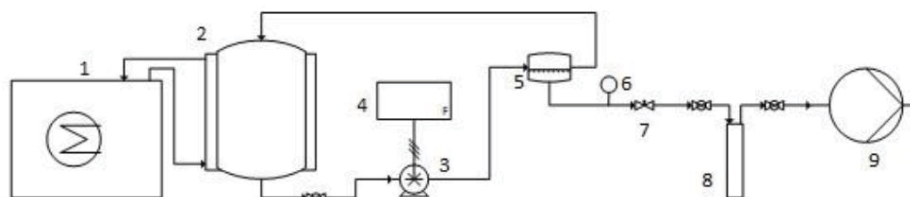
Onde  $k_d$  (dias<sup>-1</sup>) é a constante cinética de degradação que foi utilizada para calcular o tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ , dias), isto é, o tempo necessário para degradar 50 % das antocianinas presentes no extrato no dia 0, descrito na equação (4.18).

$$t_{1/2} = \frac{-\ln(0,5)}{k_d} \quad (4.18)$$

## 4.4 RECUPERAÇÃO DE AROMAS

A recuperação de aromas do extrato aquoso do murici vermelho foi feita por meio de pervaporação. Para tanto, foi utilizada uma unidade desenvolvida por Weschenfelder (2015) (FIGURA 4.6), localizada no EMULTEC, na UFPR, como esquematizado na FIGURA 4.5.

FIGURA 4.5 — ESQUEMA DA DISPOSIÇÃO DOS COMPONENTES DA UNIDADE DE PERVAPORAÇÃO.



1 – BANHO TERMOSTÁTICO; 2 – TANQUE DE ALIMENTAÇÃO ENCAMISADO; 3 – BOMBA DE DIAFRAGMA; 4 – CONTROLADOR DE VAZÃO; 5 – MÓDULO DE PERVAPORAÇÃO; 6 – SENSOR E INDICADOR DE PRESSÃO; 7 – VÁLVULA AGULHA; 8 – COLD TRAP; 9 – BOMBA DE VÁCUO.

O extrato aquoso de murici vermelho foi alimentado no tanque de alimentação encamisado (2) com capacidade de 4 L, cuja temperatura era controlada pelo banho termostático (1) (Quimis, Brasil). Uma bomba de diafragma (3) (SeaFlo, modelo SFDP2), ajustada por um controlador de velocidade (4) (MOTRON, modelo CVE-8701) recirculava a solução de trabalho pelo módulo de pervaporação (5). A pressão do permeado era acompanhada usando o vacuômetro digital (6) (INSTRUTHERM, modelo VDR-920) e ajustada finamente com o auxílio de uma válvula agulha (7). O permeado era condensado no *cold trap* (8) (CORNING) imerso em nitrogênio líquido (-196 °C). A bomba de vácuo (9) (EDWARDS, modelo RV12) era responsável por manter o vácuo no módulo.

Uma membrana polimérica, com uma camada densa de 3  $\mu\text{m}$  de polidimetilsiloxano (PDMS), camada intermediária de poliimida (PI) e suporte de polietileno tereftalato (PET), adquirida da empresa Pervatech BV (Holanda), foi utilizada nos ensaios. A folha plana foi cortada em um círculo de aproximadamente 9 cm de diâmetro, correspondendo a uma área efetiva de 50  $\text{cm}^2$ .

FIGURA 4.6 — UNIDADE EXPERIMENTAL DE PERVAPORAÇÃO.



Os ensaios foram realizados com 1 litro de extrato de murici vermelho microfiltrado pela MF-PEI, obtido nas condições de 50°C, 30 min, 300 rpm. A pervaporação foi conduzida nas pressões de 1,5 e 3,0 kPa e nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C. O permeado foi coletado em 4 intervalos de tempo de cerca de 50 min e armazenado em freezer até a análise por cromatografia em fase gasosa com detecção por espectrometria de massas (HD-SPME-CG-MS) para identificação dos compostos aromáticos (seção 4.5.8).

O fluxo de permeado foi obtido pela diferença de massa do cold trap cheio e vazio e calculado a partir da equação (4.13). A capacidade de concentração de compostos aromáticos foi calculada a partir do fator de enriquecimento ( $\beta$ ), equação (4.19), que relaciona a concentração do composto no permeado ( $y_i$ ) com a concentração na alimentação ( $x_i$ ) no início do processo. O fator de separação, seletividade ( $\alpha$ ) (equação (4.20)), foi utilizado para a fração de hexanol na alimentação e no permeado, considerando que o excedente é composto por água. A influência da temperatura no fluxo do permeado foi avaliada por meio da equação de Arrhenius, equação (4.8).

$$\beta = \frac{y_i}{x_i} \quad (4.19)$$

$$\alpha = \frac{y_i/1 - y_i}{x_i/1 - x_i} \quad (4.20)$$

## 4.5 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Os processos tecnológicos que compõem este projeto de pesquisa foram avaliados por meio de análises quantitativas e qualitativas, citadas anteriormente em cada caso, descritas a seguir.

### 4.5.1 Antocianinas monoméricas totais (TMA)

A concentração de antocianinas monoméricas totais (TMA) foi determinada pelo método de diferencial do pH (GIUSTI; WROLSTAD, 2001). A cor do pigmento das antocianinas é alterada pelo pH. A absorção da amostra foi mensurada em espectrofotômetro UV-VIS (SHIMADZU, modelo 1800) a 510 e 700 nm em pH 1,0 (solução tampão de cloreto de potássio, 0,025 mol.L<sup>-1</sup>) e pH 4,5 (solução tampão de



acetato de sódio, 0,4 mol.L<sup>-1</sup>) e a diferença na absorvância é proporcional ao conteúdo de antocianinas e dada pela equação (4.21)

$$A = (A_{510nm} - A_{700nm})_{pH1,0} - (A_{510nm} - A_{700nm})_{pH4,5} \quad (4.21)$$

A concentração das antocianinas será expressa em mg equivalentes a cianidina-3-glicosídeo por L, calculada pela equação (4.22).

$$TMA = \frac{A \times M \times FD \times 1000}{\varepsilon \times L} \quad (4.22)$$

Sendo:

*A* - absorvância calculada na equação (4.21);

*M* - massa molar da cianidina-3-glicosídeo (449,2 g mol<sup>-1</sup>);

*FD* - fator de diluição;

$\varepsilon$  - coeficiente de extinção molar (26900 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>);

*L* - comprimento do caminho óptico (cm);

#### 4.5.2 Flavonóides totais (TF)

A concentração de flavonóides totais (TFC) dos extratos foi determinada com base no método proposto por Zhishen et al (1999) com algumas modificações. Em frascos âmbar, 1 mL dos extratos, 1 mL de água destilada e 0,12 mL de NaNO<sub>2</sub> (5% w / v) foram adicionados à mistura. Após 5 min, adicionou-se 0,12 mL de AlCl<sub>3</sub> (10% p / v); e após 6 min, 0,8 mL de NaOH (1 mol L<sup>-1</sup>) e 0,96 mL de água destilada foram adicionados. A absorvância foi medida a 510 nm em um espectrofotômetro UV-Vis (GLOBAL ANALYZER). A catequina foi utilizada como padrão para uma curva de calibração e os resultados foram expressos em mg de equivalente de catequina (CE) por L de extrato (mg CE L<sup>-1</sup>).

#### 4.5.3 Compostos fenólicos totais (TPC)

A concentração de compostos fenólicos totais dos extratos foi determinada pelo método colorimétrico de Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ROSSI, 1965). Um volume de 0,5 mL do extrato diluído adequadamente foi adicionado de 2,5 mL da solução de Folin-Ciocalteu (0,2 mol.L<sup>-1</sup>), após 4 minutos foram adicionados 2,0 mL de solução saturada de carbonato de sódio (75 g.L<sup>-1</sup>). A reação ocorreu ao abrigo da luz e em temperatura ambiente e após 120 minutos a absorvância foi medida em

espectrofotômetro a 740 nm. Água foi utilizada como branco e a curva padrão foi feita com ácido gálico nas concentrações de 10 a 90  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Os resultados foram expressos em miligramas equivalentes a ácido gálico por litro de extrato ( $\text{mgGAE L}^{-1}$ ).

#### 4.5.4 Capacidade antioxidante pelo método ABTS<sup>•+</sup>

O método ABTS<sup>•+</sup> foi realizado com base no procedimento descrito por Re et al. (1999). O ABTS<sup>•+</sup> foi dissolvido em água até uma concentração final de 7  $\text{mmol L}^{-1}$ . Esta solução (5 mL) foi misturada com 88  $\mu\text{L}$  de solução de persulfato de potássio (140  $\text{mmol L}^{-1}$ ) e depois incubada no escuro por 16 h em temperatura ambiente para produzir uma solução estoque do cátion radical (ABTS<sup>•+</sup>). A solução de trabalho ABTS<sup>•+</sup> foi preparada diluindo a solução estoque com etanol absoluto até atingir uma absorbância de  $0,700 \pm 0,020$  a 734 nm. Para as análises das amostras, primeiramente, os extratos foram diluídos com água destilada (10 vezes), 100  $\mu\text{L}$  desta solução preparada foram adicionados a frascos âmbar e misturados com 3,9 mL da solução de trabalho de cátions radicais ABTS<sup>•+</sup> ( $A_{734 \text{ nm}} = 0,700 \pm 0,020$ ). A mistura foi mantida no escuro e as leituras de absorbância foram tomadas a 734 nm após 6 min. A quantificação foi realizada utilizando uma curva analítica de Trolox, e os resultados foram expressos como  $\mu\text{mol}$  de atividade antioxidante equivalentes de Trolox por litro de amostra ( $\mu\text{mol TEAC L}^{-1}$ ).

#### 4.5.5 Capacidade antioxidante pelo método DPPH<sup>•</sup>

O ensaio DPPH<sup>•</sup> foi realizado com base no método descrito por Brand-Williams et al. (1995). Uma alíquota de 3,9 mL de uma solução metanólica de  $6 \times 10^{-5}$   $\text{mol L}^{-1}$  de DPPH<sup>•</sup> foi misturada com 100  $\mu\text{L}$  de amostras e mantida no escuro e na temperatura ambiente. A absorbância do DPPH<sup>•</sup> foi monitorizada a 515 nm após 1,0 h. A quantificação foi realizada por meio de curva analítica de Trolox, e os resultados foram expressos em  $\mu\text{mol}$  de equivalentes de Trolox, atividade antioxidante por litro de extrato ( $\mu\text{mol TEAC L}^{-1}$ ).

#### 4.5.6 Capacidade antioxidante pelo método FRAP

O ensaio de FRAP foi conduzido de acordo com Benzie e Strain (1996). Os extratos foram diluídos com água (10 vezes) e 100  $\mu\text{L}$  de cada solução foram adicionados a frascos âmbar, completados com 300  $\mu\text{L}$  de água e misturados com 3 mL de reagente FRAP. O reagente FRAP consistiu de uma mistura de 300  $\text{mmol L}^{-1}$  de solução tampão de acetato de sódio (pH 3,6), 10  $\text{mmol L}^{-1}$  de solução TPTZ em 40  $\text{mmol L}^{-1}$  HCl e 20  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3$  em volume. de 10:1:1. Depois de adicionar o reagente FRAP, os frascos foram colocados em banho-maria a 37 ° C por 5 min. A absorbância da mistura foi medida 10 min após o período de incubação a 593 nm. Para a etapa de quantificação, foi construída uma curva analítica Trolox, e os resultados foram expressos em  $\mu\text{mol}$  de equivalentes de Trolox por litro de extrato ( $\mu\text{mol TE L}^{-1}$ ).

#### 4.5.7 Quantificação de antocianinas por HPLC-DAD

A concentração de antocianinas foi determinada pelo método de HPLC de fase reversa, com base no procedimento descrito por Sampaio et al. (2015) com pequenas modificações. Um sistema de HPLC da série Agilent 1200 (Wilmington, DE, EUA) equipado com detector de arranjo de diodo (DAD), controlado pelo Software EZChrom Elite (Agilent), com amostrador líquido automático amostrador (ALS), e bomba quaternária foi utilizado para conduzir as análises. As separações foram feitas usando uma coluna Zorbax Eclipse XDB-C18 (4.6  $\times$  150 mm, 5  $\mu\text{m}$ ) (Agilent). O fluxo foi de 0,9 mL / min e a fase móvel consistiu de água/ácido fórmico/acetonitrila (95:2:3, v/v/v; eluente A) e água/ácido fórmico/acetonitrila (48:2:50, v/v/v; eluente B) usando um gradiente programado da seguinte forma: de 10 a 25% B (10 min), de 25 a 31% B (5 min), de 31 a 40% B (5 min), de 40 a 46% B (5 min), de 46 a 90% B (1 min), de 90 a 10% B (2 min), mantido até o final da corrida (30 min). O volume de injeção foi de 15  $\mu\text{L}$ . O cromatograma foi obtido a 520 nm e a quantificação foi realizada por calibração externa utilizando cianidina-3-glicosídeo como referência.

#### 4.5.8 Identificação de compostos aromáticos por CG-MS

Os compostos voláteis, foram analisados por meio de micro extração em fase sólida e *headspace*, seguida de cromatografia em fase gasosa com detecção por espectrometria de massas (HS-SPME-CG-MS), baseado em um método geral de suco de fruta descrito por Alves Filho et al. (2018), com algumas modificações. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Departamento de Química, localizado na Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba/PR.

Uma vez que os compostos voláteis foram extraídos, a fibra de divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS) foi inserida no vial e mantida a 240 °C durante 3 min. As amostras foram analisadas em um cromatógrafo (Shimadzu) equipado com coluna capilar SH-RTX-5MS (fase estacionária difenil-dimetil-polisiloxano; 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm; Restek) conectado a um detector (SHIMADZU, modelo TQ8040). Hélio foi usado como gás carreador a 1 mL min<sup>-1</sup>. A programação de temperatura foi a seguinte: 40 ° C por 4 min, seguido de rampas subsequentes de 2,5 min<sup>-1</sup> até 80 °C, de 5 ° C min<sup>-1</sup> até 110 °C e de 10 ° C min<sup>-1</sup> até 220 °C. A temperatura final (220 ° C) foi mantida durante 23 minutos. A aquisição de dados foi realizada pelo software GCMS Lab Solutions 4.20 (Shimadzu), acoplado a uma biblioteca de espectros de massa do NIST. Uma curva de calibração de hexanol (0,01 – 1,0 mg L<sup>-1</sup>) foi feita a fim de quantificar este composto nas amostras analisadas.

#### 4.5.9 Turbidez

A turbidez do extrato de murici vermelho foi determinada por meio de um turbidímetro de bancada (POLICONTROL, modelo AP 2000) que compara o espalhamento de um feixe de luz ao passar pela amostra com o espalhamento de um feixe de igual intensidade ao passar por uma suspensão padrão. Os resultados são expressos em Unidade Nefelométrica de Turbidez (NTU) e a calibração feita com suspensões padrões de <0,1; 20; 100 e 800 NTU.

#### 4.5.10 Análise de cor

A cor do extrato de murici vermelho foi avaliada com amostras de 5,0 mL dispostas em recipiente de fundo branco, utilizando um espectrofotômetro de reflectância (MiniScan XE Plus, Hunter Associates Laboratory, EUA). A análise foi feita por meio do Sistema CIE em que os valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  são medidos para descrever a cor em um espaço tridimensional, onde:  $L^*$  representa luminosidade (0-preto a 100-branco),  $a^*$  representa tonalidade vermelha (+) ou verde (-),  $b^*$  representa tonalidade amarela (+) ou azul (-) no círculo Hue. A partir dos valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  foram calculados o ângulo Hue ( $H^*$ ), Cromo ( $C^*$ ) e a diferença total de cor ( $\Delta E$ ) (CHATHAM; HOWARD; JUVIK, 2020).

O ângulo Hue ( $H^*$ ), equação (4.23), expressa a tonalidade, sendo:  $0^\circ$  ou  $360^\circ$  - vermelho-roxo;  $90^\circ$  - amarelo;  $180^\circ$  - verde-azulado e  $270^\circ$  - azul. O valor de cromia ( $C^*$ ), equação (4.24), indica a saturação da cor. A diferença total de cor ( $\Delta E$ ), equação (4.25), é um parâmetro de avaliação global da cor antes e depois de um processamento.

$$H^* = \arctg(b^*/a^*) \times \frac{180}{\pi} \quad (a^* \text{ e } b^* \text{ positivos}) \quad (4.23)$$

$$H^* = 180 + \left( \arctg(b^*/a^*) \times \frac{180}{\pi} \right) \quad (a^* \text{ negativo e } b^* \text{ positivo})$$

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (4.24)$$

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4.25)$$

#### 4.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises estatísticas efetuadas neste trabalho foram realizadas no software STATISTICA versão 10.0 (StatSoft), adotando um intervalo de confiança ao nível de 95% de probabilidade ( $p \leq 0,05$ ). Análise de Variância (ANOVA) e teste de Tukey foram as ferramentas utilizadas para determinar as diferenças estatísticas entre os dados.

As modelagens matemáticas foram efetuadas mediante determinação dos parâmetros dos modelos por meio de regressão não-linear e minimização de função erro. Empregou-se o método numérico de estimação de Levenberg-Marquardt, função disponível no software utilizado (STATISTICA 10.0, StatSoft).

A qualidade dos ajustes dos modelos matemáticos, quanto aos dados experimentais, foi avaliada mediante a estimativa do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), pela soma dos quadrados dos resíduos ( $SQR$ ), equação (4.26), e erro médio paramétrico ( $EM$ ), equação (4.27).

$$SQR = \sum_{i=1}^{NE} (y_i^{EXP} - y_i^{CALC})^2 \quad (4.26)$$

$$EM = \frac{100}{n} \cdot \sum_{i=1}^{NE} \frac{|y_i^{EXP} - y_i^{CALC}|}{y_i^{EXP}} \quad (4.27)$$

Sendo:

$y_i^{EXP}$  - valor experimental da variável analisada;

$y_i^{CALC}$  - valor da variável analisada estimado pelos modelos matemáticos;

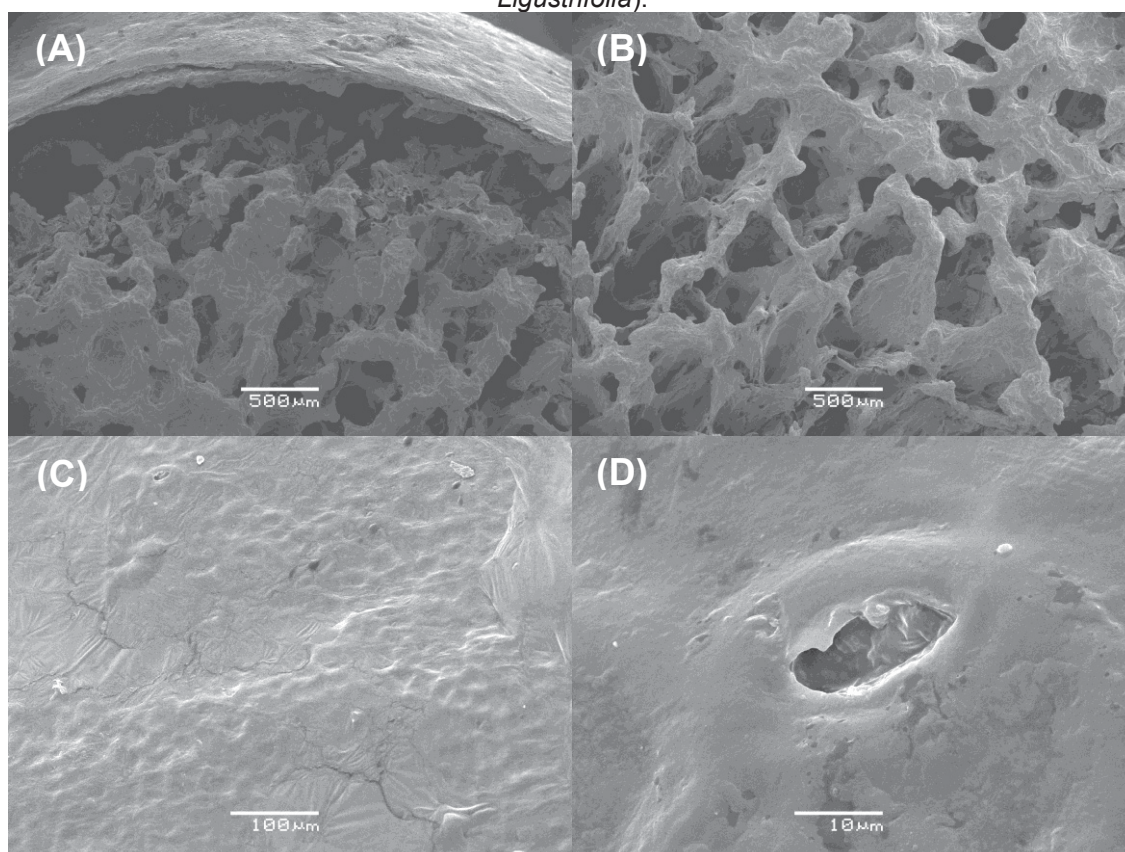
$n$  - número de observações.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E CONCENTRAÇÃO INICIAL DE COMPOSTOS BIOATIVOS

Na FIGURA 5.1 estão apresentadas as imagens microscópicas obtidas do murici vermelho. Observa-se que o fruto é composto por uma casca fina de superfície regular com pequenos orifícios, conhecidos como estômatos, e polpa porosa. O fruto foi submetido à desidratação por liofilização que promoveu a remoção da água, aumentando a porosidade da matriz celular, o que facilita os processos de extração de compostos bioativos presentes (NADAR; RAO; RATHOD, 2018).

FIGURA 5.1 — MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO CORTE TRANSVERSAL (A), DA POLPA (B), DA CASCA (C) E DO ESTÔMATO (D) DO MURICI VERMELHO (*Byrsonima Ligustrifolia*).



(A) e (B) - aumento de 35 x; (C) – aumento de 200 x; (D) – aumento de 2000 x.

A concentração de antocianinas e fenólicos variou significativamente entre as amostras com diferentes diâmetros (TABELA 5.1) com efeitos opostos: conforme o

decréscimo do tamanho de partícula, as concentrações de antocianinas diminuíram e as de fenólicos aumentaram.

As antocianinas são majoritariamente encontradas nas cascas dos frutos, que apresentam uma rigidez natural que dificulta sua moagem (JIMENEZ-GARCIA et al., 2013; WEBER; LARSEN, 2017). Diante do exposto, pode-se verificar que provavelmente as amostras de maior tamanho são compostas de maior percentual de casca em comparação com as amostras de frações menores, resultando na maior concentração de antocianina encontrada. Em relação aos fenólicos totais, a maior concentração encontrada nas amostras de diâmetro menor, provavelmente está associada ao aumento da área de contato que facilita o acesso do solvente aos compostos e, portanto, melhora o rendimento da extração.

TABELA 5.1 — CONCENTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS E FENÓLICOS NA POLPA DE MURICI VERMELHO LIOFILIZADO EM DIFERENTES TAMANHO DE PARTÍCULA.

	Diâmetro médio (mm)			
	1,59	0,725	0,3625	0,15
Antocianinas (mg C3G g <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>	14,06±0,67 <sup>A</sup>	12,19±0,99 <sup>A</sup>	5,51±0,13 <sup>B</sup>	2,85±0,07 <sup>C</sup>
Fenólicos totais (mg GAE g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	47,45±1,52 <sup>C</sup>	47,37±0,26 <sup>C</sup>	65,36±1,74 <sup>B</sup>	82,13±1,17 <sup>A</sup>

<sup>1</sup> Condições de extração: água acidificada (0,3 % de ácido cítrico), 55 °C, proporção 100:1 (g de solvente: g de sólido); 60 min, 150 rpm.

<sup>2</sup> Condições de extração: solvente orgânico (20% acetona, 80 % metanol) acidificado (2 % ácido acético), proporção 30:1 (g de solvente: g de sólido), 40 min, 150 rpm.

Médias com letras diferentes na mesma linha representam resultados com diferença estatística de acordo com teste de Tukey (p≤0,05).

## 5.2 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

### 5.2.1 Influência do tempo

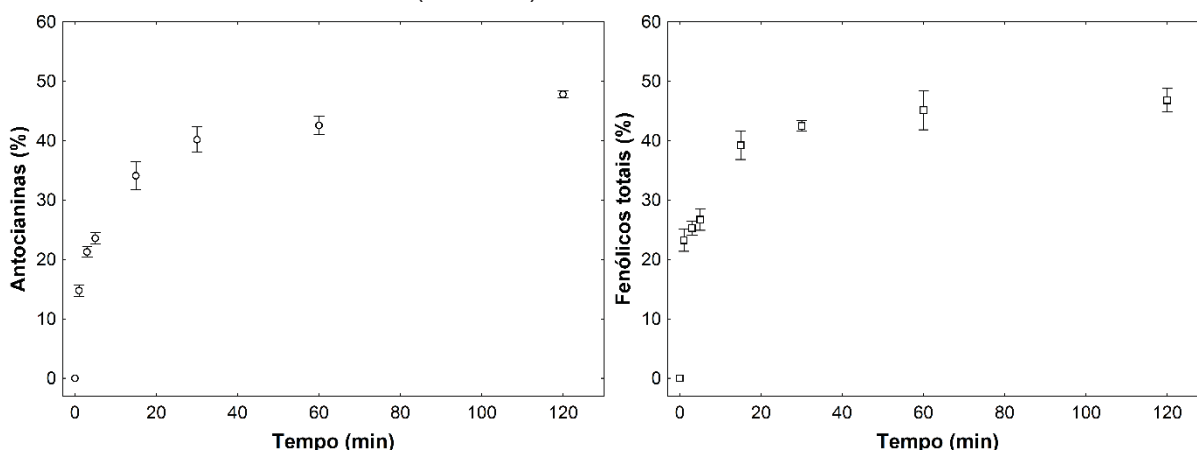
Os dados experimentais obtidos ao longo do tempo da extração aquosa do murici vermelho apresentaram um comportamento cinético típico em quase todas as condições (temperatura, proporção líquido:sólido e tamanho de partícula) e respostas avaliadas (antocianinas e compostos fenólicos totais). Inicialmente, há um aumento rápido da concentração dos compostos seguido por uma fase mais lenta de extração que tende ao equilíbrio no intervalo avaliado. Na FIGURA 5.2, pode ser observado o comportamento cinético da extração de antocianinas e fenólicos.

Extrações sólido-líquido são operações unitárias complexas de transferência de massa, onde o solvente penetra o sólido e dissolve o soluto formando soluções



muito diluídas e, portanto, o equilíbrio não é alcançado em nenhuma aplicação prática (MEIRELES, 2009). Normalmente assume-se como equilíbrio prático a condição em que a concentração do soluto no extrato não varia com o tempo ou sua variação é mínima (POOJARY; PASSAMONTI, 2015). Em todas as condições, as concentrações variaram menos de 5% entre os dois últimos tempos avaliados, sem diferença estatisticamente significativa ( $p \leq 0,05$ ). Portanto, verifica-se que a extração aquosa do murici vermelho visando antocianinas e compostos fenólicos aproximou-se do equilíbrio no intervalo de tempo avaliado (120 min). Além disso, pode-se dizer que 30 minutos é um tempo de extração adequado para obtenção de extratos a serem usados como produtos ou insumos, considerando que a concentração de bioativos não variou significativamente ( $p \leq 0,05$ ) a partir deste tempo em quase todas as condições avaliadas (temperatura, proporção líquido:sólido, tamanho de partícula).

FIGURA 5.2 — CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS (ESQUERDA) E COMPOSTOS FENÓLICOS (DIREITA) DO MURICI VERMELHO A 25 °C<sup>1</sup>.



<sup>1</sup> Condições de extração: água acidificada (0,3 % ácido cítrico), proporção 100:1 (g de solvente: g de sólido); diâmetro médio do sólido = 1,59 mm; 150 rpm. Resultados expressos em rendimento de compostos bioativos:  $R (\%) = [\text{Concentração no tempo} / \text{Concentração inicial na amostra}] * 100$ .

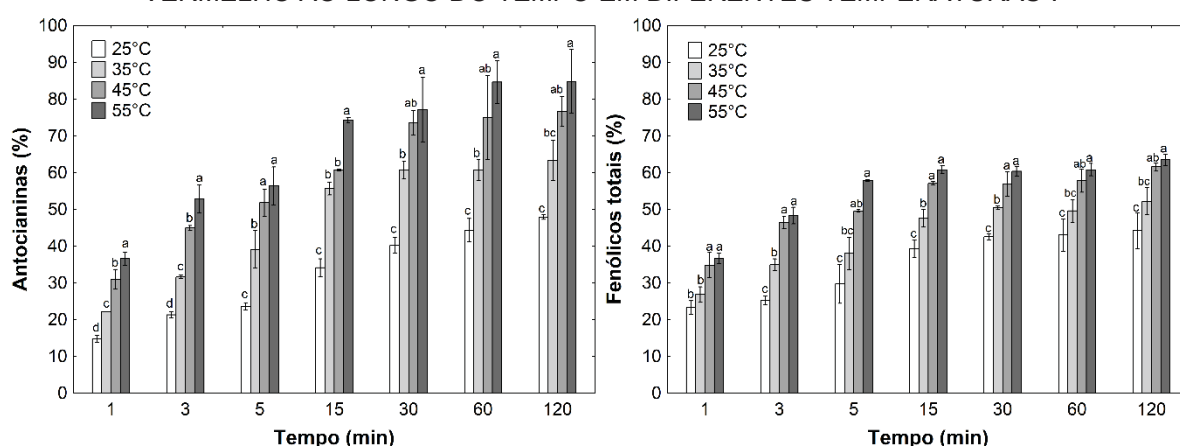
Embora existam muitos trabalhos sobre extração de compostos bioativos em matrizes vegetais, o efeito positivo ou negativo de cada variável na transferência de massa do processo não é sempre óbvio. As características químicas do solvente e a estrutura e composição da amostra conferem individualidade a cada sistema sólido-solvente e, portanto, o comportamento não pode ser previsto (PINELO et al., 2005). Desta forma, a seguir serão abordados os efeitos individuais de cada variável avaliada (temperatura, proporção líquido:sólido; tamanho de partícula) no processo de extração

sólido-líquido do murici vermelho em solução aquosa acidificada com ácido cítrico (0,3 %).

### 5.2.2 Influência da temperatura

A variação da temperatura afetou significativamente o rendimento da extração de bioativos e não foram observados efeitos de degradação nas condições avaliadas. Os rendimentos máximos encontrados foram de 85 e 63 % para antocianinas e fenólicos na condição de 55 °C e 120 minutos de extração, respectivamente (FIGURA 5.3). O aumento da temperatura de extração de 25 °C para 55 °C proporcionou rendimentos médios entre 2 e 1,5 vezes maiores para antocianinas e fenólicos, respectivamente.

FIGURA 5.3 — RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS E FENÓLICOS DO MURICI VERMELHO AO LONGO DO TEMPO EM DIFERENTES TEMPERATURAS<sup>1</sup>.



<sup>1</sup> Condições de extração: água acidificada (0,3 % ácido cítrico), proporção 100:1 (g de solvente: g de sólido); diâmetro médio do sólido = 1,59 mm; 150 rpm. Resultados expressos em rendimento de compostos bioativos:  $R (\%) = [\text{Concentração no tempo} / \text{Concentração inicial no sólido}] * 100$ .

Médias com letras diferentes no mesmo tempo representam resultados com diferença estatística de acordo com teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

O uso de temperaturas mais elevadas aumenta a taxa de extração e, portanto, reduz o tempo de extração para atingir a mesma concentração de compostos desejados. Por exemplo, para atingir o mesmo rendimento de antocianinas e fenólicos obtido em 120 min de extração a 25 °C, são necessários, aproximadamente, 15, 5 e 3 min de extração a 35 °C, 45 °C e 55 °C, respectivamente. Portanto, fica evidente que o tratamento térmico acelera o processo. Porém, como compostos bioativos, em especial as antocianinas, são termolábeis e comumente degradam acima de 60 °C, não é possível aumentar a temperatura indefinidamente a fim de maximizar/acelerar

o processo de extração (BLACKHALL et al., 2018; CISSÉ et al., 2012). Além disso, observa-se que esta melhora no desempenho da extração atinge um limite dentro da faixa avaliada (25 a 55 °C), pois quase todos resultados obtidos entre 45 e 55 °C são estatisticamente iguais ( $p \leq 0,05$ ). Portanto, o uso de uma temperatura intermediária de 50 °C pode ser considerada uma condição de processo adequada, pois garante a extração de compostos bioativos do murici vermelho, reduz possíveis efeitos de degradação e contribui para um menor gasto energético.

O aumento da temperatura como alternativa de melhora no rendimento de extração de compostos bioativos a partir de matrizes vegetais é extensamente reportado na literatura (BELWAL et al., 2016; BLACKHALL et al., 2018; CACACE; MAZZA, 2003; CASAGRANDE et al., 2018; CISSÉ et al., 2012; ESPADA-BELLIDO et al., 2017; LINARES et al., 2010). O aumento da extração em temperaturas elevadas pode estar relacionado a diversos fatores como: redução da viscosidade do solvente, aumento da solubilidade e difusividade do soluto, aumento da permeabilidade e possível desnaturação da membrana celular que provocam inchaço e amolecimento da matriz vegetal, facilitando o acesso do solvente ao soluto (SETFORD et al., 2017; TAO; ZHANG; SUN, 2014; TURKER; ERDOGDU, 2006; WONGKITTIPONG et al., 2004).

### 5.2.3 Influência da proporção líquido:sólido

A determinação de uma proporção adequada de sólido e solvente é importante para garantir uma extração eficiente dos compostos desejados e também reduzir custos do processo. De acordo com os princípios de transferência de massa, o gradiente de concentração entre as fases (líquida e sólida) é a força motriz da extração. Portanto, quanto maior a proporção líquido:sólido, ou seja, mais solvente para a mesma massa de sólido, maior o gradiente e mais eficiente a transferência de massa (BLACKHALL et al., 2018; CACACE; MAZZA, 2003). Porém, utilizar proporções muito elevadas de solvente torna o extrato diluído e, às vezes, inadequado para o fim que se deseja.

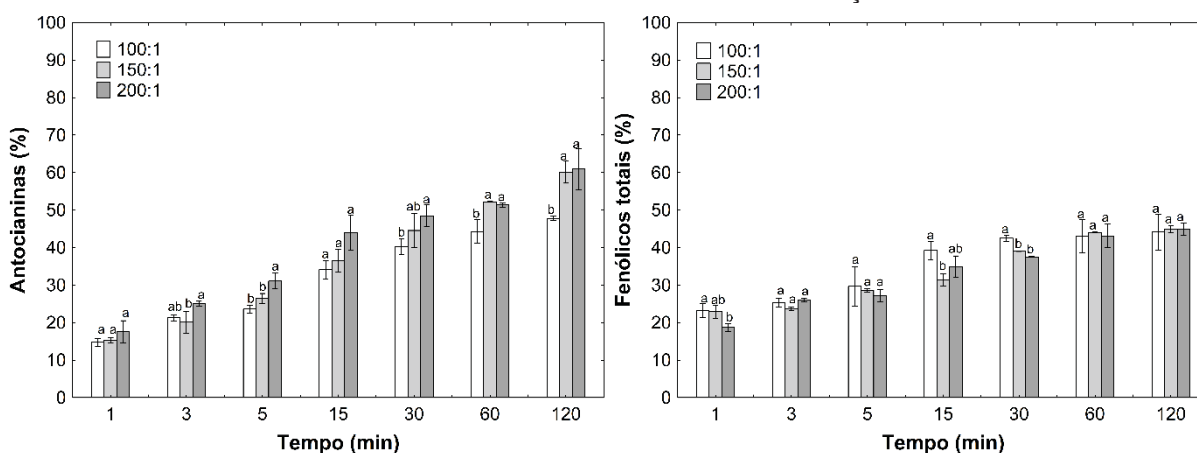
Os níveis utilizados neste trabalho foram definidos de acordo com testes preliminares e volume de amostra disponível, visando à obtenção de um extrato com concentrações e coloração adequadas para posterior uso em bebidas. O aumento do volume de solvente resultou em algum aumento do rendimento de antocianinas e

praticamente nenhum efeito para fenólicos totais, nas condições avaliadas (FIGURA 5.4).

Para antocianinas, os rendimentos foram em média 20% maiores utilizando o dobro de solvente (de 100:1 para 200:1), e estão de acordo com os princípios acima descritos. Os valores encontrados são quase todos estatisticamente ( $p \leq 0,1$ ) iguais entre 150:1 e 200:1, indicando que a faixa avaliada está dentro ou próxima de uma região de máximo de rendimento.

Para fenólicos, os valores encontrados oscilaram em uma faixa muito próxima de concentração, onde quase não houve diferença entre os valores ( $p \leq 0,1$ ) e, em vários tempos o rendimento máximo obtido foi na condição de 100:1. Portanto, a quantidade de solvente poderia ser menor levando em conta esta resposta. Wani et al. (2017) observaram o mesmo comportamento na extração de compostos fenólicos do damasco (*Prunus armeniaca* L.), onde na faixa de 10:1 – 30:1 houve aumento no rendimento seguido de decréscimo e a proporção de 15:1 foi escolhida como a melhor condição de extração, ou seja, após determinada proporção a adição de solvente não influencia mais significativamente o rendimento da extração de fenólicos.

FIGURA 5.4 — RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS E FENÓLICOS DO MURICI VERMELHO AO LONGO DO TEMPO EM DIFERENTES PROPORÇÕES SÓLIDO:LÍQUIDO<sup>1</sup>.



<sup>1</sup> Condições de extração: água acidificada (0,3 % ácido cítrico), 25 °C; diâmetro médio do sólido = 1,59 mm; 150 rpm. Resultados expressos em rendimento de compostos bioativos: R (%) = [Concentração no tempo/Concentração inicial no sólido]\*100.

Médias com letras diferentes no mesmo tempo representam resultados com diferença estatística de acordo com teste de Tukey ( $p \leq 0,1$ ).

A determinação de uma proporção líquido:sólido ideal é influenciada por diversos fatores de processo, tais como temperatura e condição da amostra. A pouca influência da proporção líquido:sólido na faixa avaliada significa que provavelmente,

sob estas condições de extração, apenas os compostos bioativos mais facilmente acessíveis pelo solvente foram extraídos.

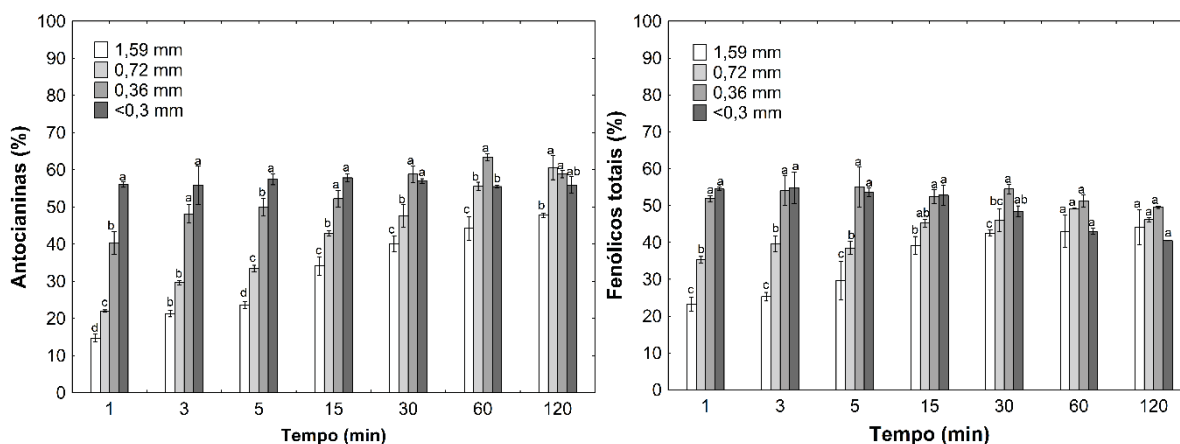
De acordo com os resultados obtidos, evidencia-se que a proporção líquido:sólido de 100:1 (100 gramas de solvente para cada grama de murici) pode ser considerada a mais adequada, considerando os níveis de agitação e temperatura adotados, pois apresentou rendimento similar às demais proporções e resulta em um extrato menos diluído, reduzindo a necessidade de uma possível etapa de concentração.

#### 5.2.4 Influência do tamanho de partícula

O tamanho da partícula é um dos fatores que apresenta grande influência em processos de extração sólido-líquido, pois determina a dimensão da área de contato entre sólido e solvente. A moagem da amostra é muito utilizada como pré-tratamento por proporcionar maior exposição de compostos por meio de danos à estrutura celular, resultando em aumento de rendimento, taxa de extração e, conseqüentemente, redução do tempo de processo (MEIRELES, 2009). Como as frutas possuem uma estrutura complexa, a concentração dos solutos varia ao longo da amostra, normalmente composta de casca e polpa. Desta forma, os resultados foram expressos em termos de rendimento em relação à concentração inicial de antocianinas e fenólicos (seção 5.1) presentes na fração a fim de avaliar o efeito da variável tamanho de partícula na extração (FIGURA 5.5).

A influência do tamanho de partícula foi mais significativa no início da extração com menor influência na concentração obtida a 120 min. Para antocianinas, as curvas cinéticas obtidas para os diâmetros médios de 1,59; 0,72 e 0,36 apresentaram o comportamento característico de rápida extração inicial seguida por uma etapa mais lenta se aproximando do equilíbrio. A extração realizada com o diâmetro <0,3 mm apresentou comportamento diferenciado, onde a concentração não variou ao longo do tempo ( $p \leq 0,05$ ), indicando que a antocianina presente nesta amostra estava mais acessível ao solvente e foi rapidamente extraída do sólido.

FIGURA 5.5 — RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS E FENÓLICOS DO MURICI VERMELHO AO LONGO DO TEMPO UTILIZANDO DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULA<sup>1</sup>.



<sup>1</sup> Condições de extração: água acidificada (ácido cítrico 0,3 %), 25 °C; proporção 100:1 (g de solvente:g de sólido); 150 rpm. Resultados expressos em rendimento de compostos bioativos: R (%) = [Concentração no tempo/Concentração inicial no sólido]\*100.

Médias com letras diferentes no mesmo tempo representam resultados com diferença estatística de acordo com teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

No caso dos compostos fenólicos, apenas as curvas obtidas para os diâmetros médios de 1,59 e 0,72 apresentaram o comportamento característico esperado, sendo possível observar um aumento da taxa de extração entre as duas condições. Nos diâmetros menores (0,36 e <0,3 mm), observa-se uma rápida extração inicial (1-5 min), indicando a facilidade de acesso do solvente ao soluto presente no sólido, seguida de uma redução da concentração nos tempos mais longos de extração. Neste caso, é improvável que esta redução possa ser devido a degradação do soluto, pois a temperatura de extração utilizada foi de 25 °C. Assim, este decréscimo pode estar associado a uma possível adsorção dos compostos extraídos no sólido (CHEYNIER et al., 2006) ou até mesmo devido a possível aglomeração da amostra (pó fino) que pode gerar erros experimentais como encontrado por Bucic-Kojić et al (2007).

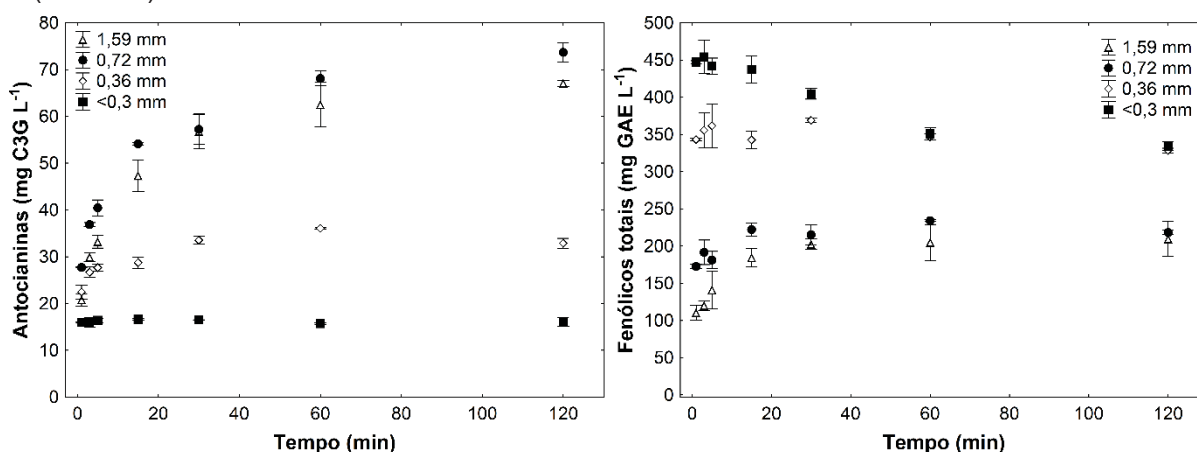
De maneira geral, observa-se que a moagem da amostra reduz o tempo de extração, por exemplo, para atingir o mesmo rendimento obtido em 120 min para o diâmetro de 1,59 mm, são necessários, aproximadamente, 60, 3 e 1 min de extração para antocianinas e 15, 1 e 1 min para fenólicos para as amostras de 0,72, 0,36 e <0,3 mm, respectivamente. Além de aumentar a taxa e reduzir o tempo de extração, a moagem da amostra proporciona aumento médio do rendimento pelo fato de deixar os compostos de interesse mais disponíveis, facilitando o acesso do solvente e

reduzindo a distância da transferência de massa pelo uso de diâmetros menores de partícula (CISSÉ et al., 2012; MEIRELES, 2009; QU; PAN; MA, 2010).

O aumento do rendimento de extração de fenólicos e antocianinas por meio da redução do tamanho do sólido já foi constatado em diversas matrizes como semente de uva (BUCIĆ-KOJIĆ et al., 2007), baga de romã (QU; PAN; MA, 2010), flor de Hibisco (CISSÉ et al., 2012), arônia (*Aronia melanocarpa*) (ĆUJIĆ et al., 2015), folhas de sálvia (TORUN et al., 2014).

Como exposto, a redução do tamanho do sólido aumenta o rendimento médio e reduz o tempo de extração. Porém, em fontes alimentícias, diferentes tamanhos de partícula podem apresentar diferentes respostas em termos de rendimento e composição de extrato devido à oscilação de composição naturalmente presente na amostra. Portanto, a escolha da condição ideal de extração está associada à concentração do composto alvo no extrato. No caso do murici vermelho foram identificados comportamentos diferentes em relação a antocianinas e fenólicos (FIGURA 5.6).

FIGURA 5.6 — CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS (ESQUERDA) E FENÓLICOS (DIREITA) DO MURICI VERMELHO UTILIZANDO DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULA<sup>1</sup>.



<sup>1</sup> Condições de extração: água acidificada (0,3 % ácido cítrico), 25 °C; proporção 100:1 (g de solvente:g de sólido); 150 rpm. Resultados expressos concentração de compostos bioativos na fase líquida (mg L<sup>-1</sup>).

A concentração de antocianinas no extrato foi estatisticamente igual ( $p \leq 0,05$ ) em quase todos os tempos entre os diâmetros médios de 1,59 e 0,72 mm e decresceu com a diminuição do tamanho da partícula nas demais condições  $C_{0,36} > C_{<0,3}$ . Para fenólicos, a concentração no extrato aumentou conforme o tamanho foi reduzido ( $C_{<0,3} > C_{0,36} > C_{0,72} > C_{1,59}$ ). Este comportamento pode ser explicado pela variação de concentração encontrada nas amostras de diferentes tamanhos, pois as amostras de

diâmetro de 1,59 e 0,72 mm possuíam maior concentração de antocianinas, conforme apresentado na TABELA 5.1. A maior concentração de fenólicos encontrada nos extratos obtidos com tamanhos reduzidos de partícula pode estar relacionada à facilidade de o solvente acessar os compostos na polpa do murici vermelho moída, corroborando os resultados de concentração inicial encontrados para cada amostra (seção 5.1).

Como a concentração de antocianinas está diretamente relacionada à coloração do extrato, conclui-se que não há a necessidade de utilizar partículas muito reduzidas a fim de obter um produto de cor característica ao fruto. Além disso, o uso de partículas muito finas pode acarretar na extração de compostos indesejáveis e dificultar uma posterior etapa de filtração por promover a formação de tortas compactas. Portanto, a extração com partículas maiores que 0,72 mm é a melhor alternativa visando a obtenção de um extrato de cor mais atrativa para uso em produtos alimentícios, dentro dos níveis avaliados.

#### 5.2.5 Influência da acidificação com ácido cítrico, enzimas e ultrassom na extração

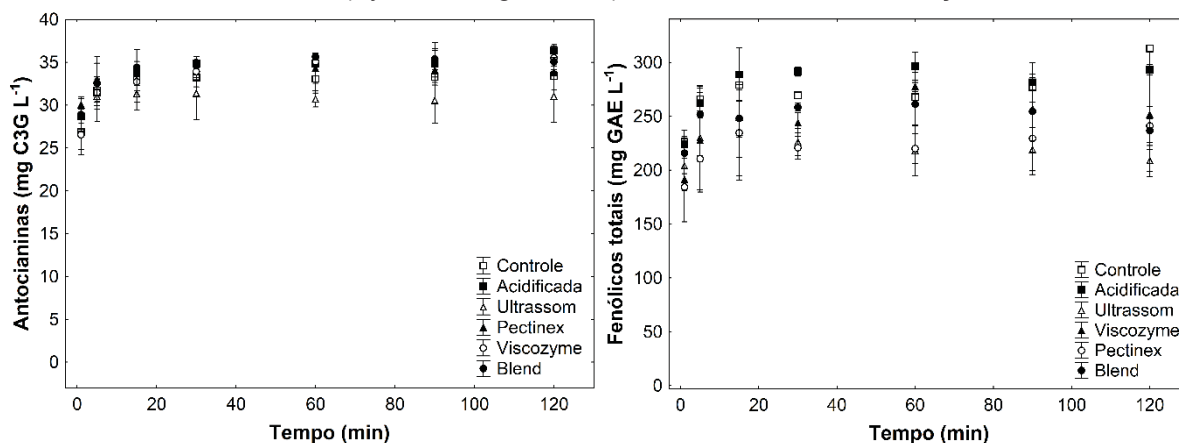
Na literatura, diversas variações na composição do solvente e técnicas de extração têm sido propostas com o intuito de aumentar rendimento e qualidade de extratos, bem como a rentabilidade do processo. Nesta etapa foi utilizada polpa de murici vermelho *in natura* por representar a condição da matéria-prima normalmente utilizada na indústria de alimentos, as escolhas das demais condições de extração estão esclarecidas na seção 4.2.1.4.

Na FIGURA 5.7, encontram-se as curvas cinéticas das extrações utilizando diferentes técnicas de extração sólido-líquido em batelada (convencional, acidificada, assistidas por ultrassom e enzimas). As concentrações de antocianinas e fenólicos entre os tratamentos são estatisticamente iguais ( $p \leq 0,05$ ) em quase todos os tempos. Porém, pode-se observar certa tendência em relação à extração controle (extração aquosa em batelada não assistida), onde em média, as concentrações de antocianinas foram 5,4; 4,4; 3,5; 2,4 % maiores utilizando blend de enzimas, acidificada, enzima pectinex e viscozyme, respectivamente. A extração de antocianinas com o uso do ultrassom foi, em média, 4,0 % menor que a condição controle. Dalagnol et al. (2017) também encontraram concentração 2,5 % menor de



antocianinas com extração assistida por ultrassom quando comparada à extração controle de uva (*Vitis vinífera*) a 50 °C por 30 minutos.

FIGURA 5.7 — CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS E FENÓLICOS TOTAIS DO MURICI VERMELHO (*Byrsonima ligustrifolia*) EM DIFERENTES CONDIÇÕES<sup>1</sup>.



<sup>1</sup> Condições de extração: água deionizada, 50 °C; 10 % m/m de polpa *in natura*; 300 rpm. Resultados expressos concentração de compostos bioativos na fase líquida (mg L<sup>-1</sup>).

Em relação à concentração de compostos fenólicos, apenas a extração acidificada proporcionou um aumento médio de 2,2 %. As extrações assistidas por ultrassom e enzimas (pectinex, viscozyme e blend) resultaram concentrações 18,2; 18,7; 10,3 e 8,54 % menores que as obtidas na condição controle, respectivamente. Borazan e Bozan (2013) verificaram concentrações menores de ácidos fenólicos em vinhos produzidos por polpas que passaram pelo processo enzimático (pectinase) em comparação com um controle.

O efeito negativo destas técnicas pode estar associado a diversos fatores. Apesar do ultrassom ser reportado como uma técnica benéfica na extração de bioativos a partir de fontes vegetais (BONFIGLI et al., 2017; CALDAS et al., 2018; DA PORTO; NATOLINO, 2018), há a possibilidade de degradação de compostos como ácidos fenólicos (cafeico e sinápico), conforme reportado por Qiao et al. (2013). A ação do ultrassom em extrações sólido-líquido está relacionada ao fenômeno de cavitação pela promoção do colapso de pequenas bolhas no meio (CHEMAT et al., 2017). A cavitação causa alterações físicas (aumento da temperatura local, pressão e ação mecânica na interface sólido-líquido) e químicas (reações simultâneas ou isoladas) no meio, podendo levar à degradação de antocianinas e fenólicos (TIWARI; O'DONNELL; CULLEN, 2009). Além disso, o uso de temperaturas mais altas influencia negativamente a intensidade da cavitação, pois altera as propriedades

físicas do solvente (tensão superficial, viscosidade e pressão de vapor) (QIAO et al., 2013). Assim, o uso do ultrassom pode não ser vantajoso dependendo das condições específicas de extração utilizadas.

O princípio da extração assistida por enzimas é a liberação de compostos intracelulares, como os fenólicos, por meio da ruptura da parede celular das matrizes vegetais (NADAR; RAO; RATHOD, 2018). Porém, devido à complexa composição dos polissacarídeos que compõem a parede celular, a ação das enzimas nem sempre é efetiva. Reações de conversão, hidrólise e degradação de compostos bioativos também podem ser catalisadas por pectinases, por exemplo (ARNOUS; MEYER, 2010). Um fator importante que afeta a hidrólise da parede celular é a acessibilidade da enzima ao substrato (DINKOVA et al., 2014). Como os ensaios foram realizados utilizando 10 % de polpa em meio aquoso, as enzimas podem não ter tido o acesso à polpa para atuarem de maneira adequada. Assim, tornam-se necessários estudos mais aprofundados e específicos a fim de se determinar as condições ideais de extração utilizando enzimas.

Por meio da análise de diferentes técnicas de extração, verifica-se que o emprego de temperatura e adição de ácido cítrico (rendimento entre 2-4 % maior que o controle) é um método efetivo para produção de extratos de murici vermelho com concentrações consideráveis de antocianinas e compostos fenólicos totais. Sendo assim, não é necessário o emprego de recursos dispendiosos como ultrassom e enzimas. O uso do ácido cítrico como coadjuvante de tecnologia é permitido por legislação (ANVISA, 2013) sem limite máximo de quantidade (*quantum satis*) para sucos, néctares, sucos tropicais. Sua aplicação reduz o pH do meio e, portanto, contribui para o aumento da estabilidade das antocianinas durante a extração e também no armazenamento (seção 5.3.3), resultando em uma matéria-prima própria para uso da indústria de bebidas.

#### 5.2.6 Modelagem matemática da cinética de extração

A utilização de modelos matemáticos empíricos ou fenomenológicos para descrever processos, como a extração sólido-líquido, tem como principal objetivo fornecer uma resposta (concentração de bioativos, por exemplo) baseada em algum parâmetro de entrada (condição de processo, como o tempo), resultando em ferramentas que podem ser utilizadas em estudos de otimização de processos,

dimensionamento de equipamentos industriais e *scale-up* de produção. Os resultados apresentados a seguir foram obtidos com os dados experimentais das cinéticas de extração em diferentes temperaturas, seção 5.2.2.

Os parâmetros dos modelos obtidos para antocianinas e compostos fenólicos estão apresentados na TABELA 5.2 e na TABELA 5.3, respectivamente. Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) variaram de 0,94 a 0,99 para ambas as respostas, indicando que os modelos utilizados conseguem descrever a extração destes compostos. O modelo de primeira ordem foi o que apresentou o pior ajuste aos dados experimentais com os maiores valores de SQR (soma dos quadrados dos resíduos) e EM (erro médio) em todas as condições avaliadas. Esta falta de ajuste pode estar relacionada ao fato de que o modelo negligencia a difusão no sólido, mecanismo que controla a extração sólido-líquido na maioria dos casos.

TABELA 5.2 — PARÂMETROS DA MODELAGEM DA EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS DO MURICI VERMELHO EM DIFERENTES TEMPERATURAS<sup>1</sup>.

Modelo	Parâmetros	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Peleg	$K_1 \times 10^2$	5,96±1,05 <sup>a</sup>	3,02±0,33 <sup>b</sup>	1,84±0,28 <sup>bc</sup>	1,42±0,17 <sup>c</sup>
	$K_2 \times 10^2$	1,53±0,07 <sup>a</sup>	1,11±0,03 <sup>b</sup>	0,95±0,03 <sup>c</sup>	0,85±0,02 <sup>c</sup>
	$R^2$	0,98	0,99	0,99	0,99
	$SQR \times 10^2$	1,07	0,73	1,87	1,41
	EM	10,03	5,63	6,46	4,66
Primeira Ordem	$k \times 10$	1,36±0,29 <sup>b</sup>	2,22±0,31 <sup>ab</sup>	2,82±0,52 <sup>a</sup>	3,23±0,53 <sup>a</sup>
	$R^2$	0,94	0,98	0,95	0,97
	$SQR \times 10^2$	4,31	3,23	8,27	7,63
	EM	18,73	11,08	12,01	10,90
Difusão Intrapartícula	$D \times 10^3$	3,56±0,56 <sup>b</sup>	6,40±1,10 <sup>ab</sup>	7,84±1,67 <sup>a</sup>	9,28±1,94 <sup>a</sup>
	$R^2$	0,98	0,98	0,97	0,97
	$SQR \times 10^2$	0,54	0,23	2,21	2,37
	EM	6,80	2,41	6,19	5,97

<sup>1</sup> Condições de extração: água acidificada (0,3 % ácido cítrico), proporção 100:1 (g de solvente:g de sólido); diâmetro médio do sólido = 1,59 mm; 150 rpm.

Parâmetros com letras diferentes entre as temperaturas representam resultados com diferença estatística de acordo com teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

TABELA 5.3 — PARÂMETROS DA MODELAGEM DA EXTRAÇÃO DE FENÓLICOS DO MURICI VERMELHO EM DIFERENTES TEMPERATURAS<sup>1</sup>.

Modelo	Parâmetros	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Peleg	$K_1 \times 10^3$	7,26±1,68 <sup>a</sup>	4,76±0,68 <sup>b</sup>	2,80±0,27 <sup>b</sup>	2,44±0,25 <sup>b</sup>
	$K_2 \times 10^3$	4,86±0,22 <sup>a</sup>	4,15±0,10 <sup>b</sup>	3,57±0,00 <sup>c</sup>	3,34±0,00 <sup>c</sup>
	R <sup>2</sup>	0,98	0,99	0,99	0,99
	SQR x 10 <sup>2</sup>	14,99	7,04	3,53	4,22
	EM	8,84	4,78	2,67	2,23
Primeira Ordem	$k \times 10$	3,17±0,68 <sup>b</sup>	4,10±0,75 <sup>ab</sup>	4,68±0,99 <sup>ab</sup>	5,95±0,96 <sup>a</sup>
	R <sup>2</sup>	0,94	0,96	0,94	0,97
	SQR x 10 <sup>2</sup>	42,08	39,29	69,89	37,69
	EM	13,13	10,87	12,88	8,87
Difusão Intrapartícula	$D \times 10^3$	9,93±2,31 <sup>c</sup>	13,18±2,81 <sup>bc</sup>	21,86±4,63 <sup>ab</sup>	25,56±5,05 <sup>a</sup>
	R <sup>2</sup>	0,96	0,97	0,97	0,98
	SQR x 10 <sup>2</sup>	12,11	10,73	10,06	4,11
	EM	7,02	5,81	4,63	2,98

<sup>1</sup> Condições de extração: água acidificada (0,3 % ácido cítrico), proporção 100:1 (g de solvente:g de sólido); diâmetro médio do sólido = 1,59 mm; 150 rpm.

Parâmetros com letras diferentes entre as temperaturas representam resultados com diferença estatística de acordo com teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

De maneira geral, os modelos de Peleg e de difusão intrapartícula apresentaram boa correlação com os dados experimentais com erro médio abaixo de 10 % e  $R^2 \geq 0,96$ . O modelo empírico de Peleg é uma equação de dois parâmetros que naturalmente fornece melhor ajuste aos dados quando comparado a um modelo de apenas um parâmetro. Por isso, em alguns casos, os parâmetros utilizados para verificar a qualidade do ajuste ( $R^2$ , SQR e EM) indicam que este modelo é o mais adequado. De acordo com Bucić-Kojić et al. (2007) a taxa constante de Peleg ( $K_1$ ) é inversamente relacionada à taxa de extração ( $1/K_1$ ) e a constante de capacidade de Peleg ( $K_2$ ) é inversamente relacionada ao máximo rendimento da extração ( $1/K_2$ ). Em todas as condições avaliadas, a taxa de extração ( $1/K_1$ ) aumentou com a temperatura, corroborando com o exposto anteriormente que temperaturas mais elevadas favorecem a transferência de massa. O rendimento ( $1/K_2$ ) também apresentou comportamento semelhante, onde as concentrações máximas foram maiores conforme o aumento da temperatura.

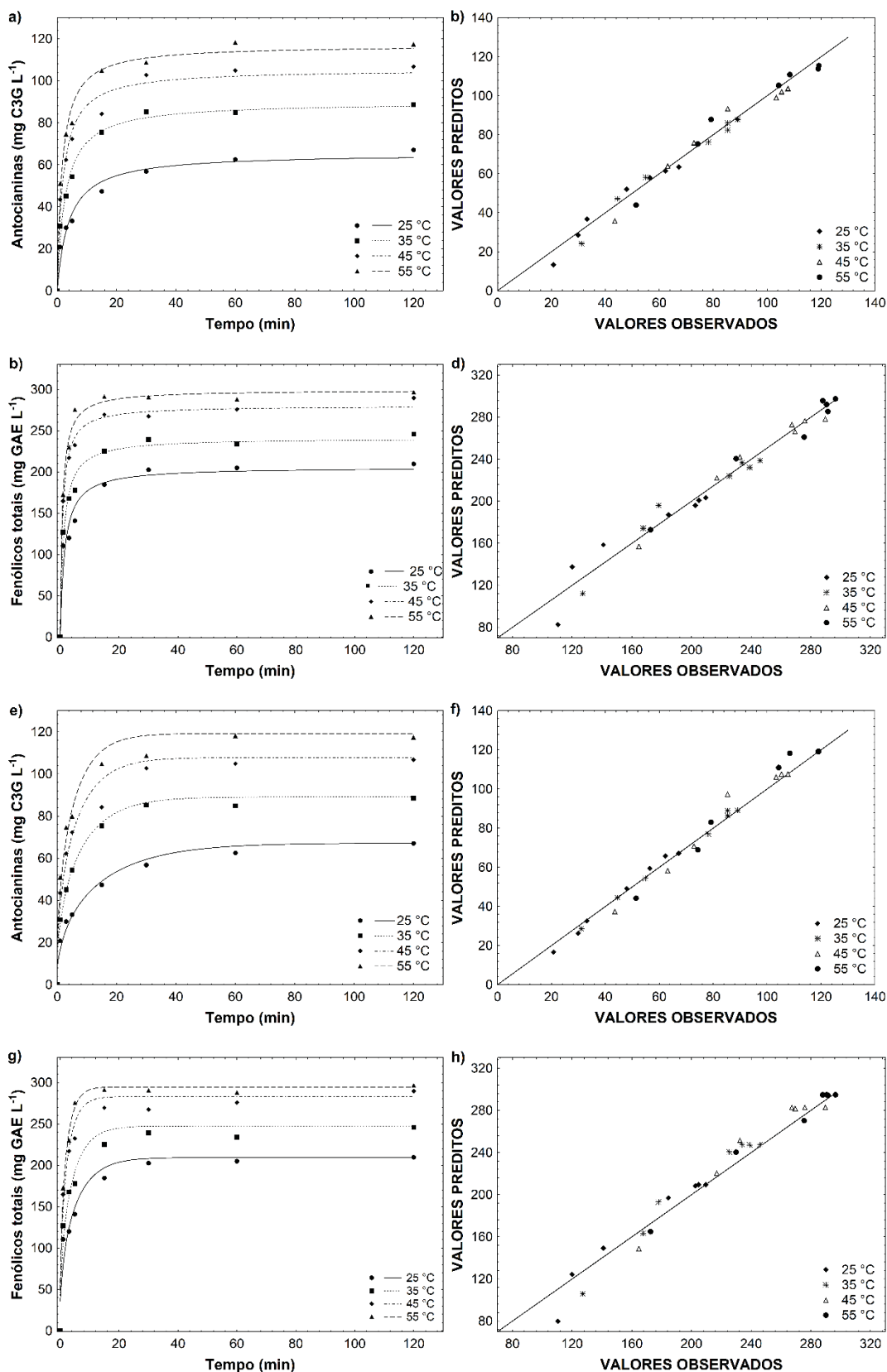
Mesmo que em poucas condições o ajuste do modelo de difusão intrapartícula seja numericamente inferior, pode-se dizer que esta equação é capaz de descrever a cinética de extração de compostos fenólicos e antocianinas do murici vermelho. Além disso, muitos trabalhos utilizam esta equação para determinar o coeficiente de difusão

de compostos bioativos (RADHA KRISHNAN et al., 2013; SEGOVIA; CORRAL-PÉREZ; ALMAJANO, 2016). Os coeficientes de difusão variaram de  $3,56 \times 10^{-3}$  a  $9,28 \times 10^{-3} \text{ mm}^2\text{min}^{-1}$  para antocianinas e de  $9,93 \times 10^{-3}$  a  $23,58 \times 10^{-3} \text{ mm}^2\text{min}^{-1}$  para fenólicos. Cacace e Mazza (2003) encontraram valores entre  $7,38 \times 10^{-3}$  e  $14,6 \times 10^{-3} \text{ mm}^2\text{min}^{-1}$  e  $6,18 \times 10^{-3}$  e  $30,3 \times 10^{-3} \text{ mm}^2\text{min}^{-1}$  para antocianinas e fenólicos de groselha preta, respectivamente, utilizando solução aquosa sulfurada e alcoólica. No trabalho de Cisse et al. (2012), o coeficiente de difusão de antocianinas na extração aquosa de cálices de Hibiscus variou de  $2,16 \times 10^{-3}$  a  $8,10 \times 10^{-3} \text{ mm}^2\text{min}^{-1}$  utilizando temperaturas entre 25 e 90 °C. Portanto, os resultados obtidos pela regressão dos modelos de predição no presente estudo estão de acordo com o que está reportado na literatura.

Os gráficos dos dados experimentais e preditos pelos modelos de Peleg e de difusão intrapartícula de antocianinas e fenólicos estão apresentados na FIGURA 5.8. De acordo com as figuras verifica-se que os valores preditos se ajustam bem aos dados observados com pequenos desvios pontuais, corroborando o ajuste satisfatório de ambos os modelos.

O modelo fenomenológico apresentou bom ajuste em todas as temperaturas, o que sugere que o processo de difusão intrapartícula é uma etapa relevante do mecanismo que controla a taxa de extração destes compostos. A estrutura física de materiais vegetais, como cascas e polpa de frutos, fornece resistência natural à penetração de líquidos e ao transporte da solução contendo o soluto (DE PASCUAL-TERESA; SANCHEZ-BALLESTA, 2008; WEBER; LARSEN, 2017). Como observado na análise da microscopia (MEV), FIGURA 5.1, o murici vermelho possui uma casca fina e rígida, onde se localizam boa parte dos compostos bioativos (principalmente antocianinas). Assim, é evidente que a remoção de compostos do sólido estará vinculada a um fenômeno difusivo, corroborando com a análise da modelagem.

FIGURA 5.8 — AJUSTE DOS MODELOS DE PELEG (a, b, c, d) E DA DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA (e, f, g, h) PARA EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS E FENÓLICOS TOTAIS DO MURICI VERMELHO EM DIFERENTES TEMPERATURAS<sup>1</sup>.

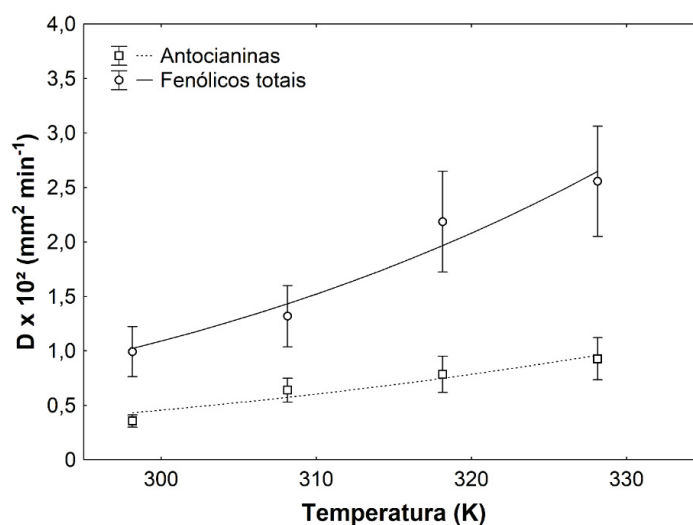


<sup>1</sup> Linhas representam os valores preditos pelos modelos e símbolos representam os valores experimentais. Condições de extração: água acidificada (0,3 % ácido cítrico), proporção 100:1 (g de solvente:g de sólido); diâmetro médio do sólido = 1,59 mm; 150 rpm.

Por seu significado físico e bom ajuste aos dados experimentais, o modelo de difusão intrapartícula foi escolhido como a melhor alternativa de predição da extração de antocianinas e fenólicos do murici vermelho. De acordo com a análise dos coeficientes de difusão efetivos ( $D$ ) nota-se que a temperatura desempenha um papel importante no mecanismo de difusão, pois os maiores valores foram encontrados nas temperaturas mais elevadas. Este resultado corrobora com os fundamentos de transferência de massa, pois o aquecimento de um sistema provoca fenômenos que diminuem a resistência à transferência de massa por difusão, como já mencionado, por meio da redução da viscosidade, aumento da permeabilidade do solvente no sólido, solubilidade do soluto no solvente e possível mudança na morfologia do sólido devido à ruptura da parede celular por ação térmica.

A equação de Arrhenius é usualmente utilizada para explicar a variação de parâmetros cinéticos de extração de compostos bioativos em relação à temperatura (BALYAN; VERMA; SARKAR, 2019; CISSÉ et al., 2012; TAO; ZHANG; SUN, 2014). A equação se ajustou bem aos valores de  $D$  com coeficientes de determinação ( $R^2$ ) de 0,96 e 0,98 e erros médios de 9,9 e 6,3 % para antocianinas e fenólicos, respectivamente (FIGURA 5.9). Portanto, esta equação é capaz de descrever a influência da temperatura no coeficiente de difusão e torna possível prever seus valores em temperaturas não avaliadas dentro do limite do estudo (25 a 55 °C).

FIGURA 5.9 — AJUSTE DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS AOS VALORES DE COEFICIENTES DE DIFUSÃO OBTIDOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE EXTRAÇÃO<sup>1</sup>.

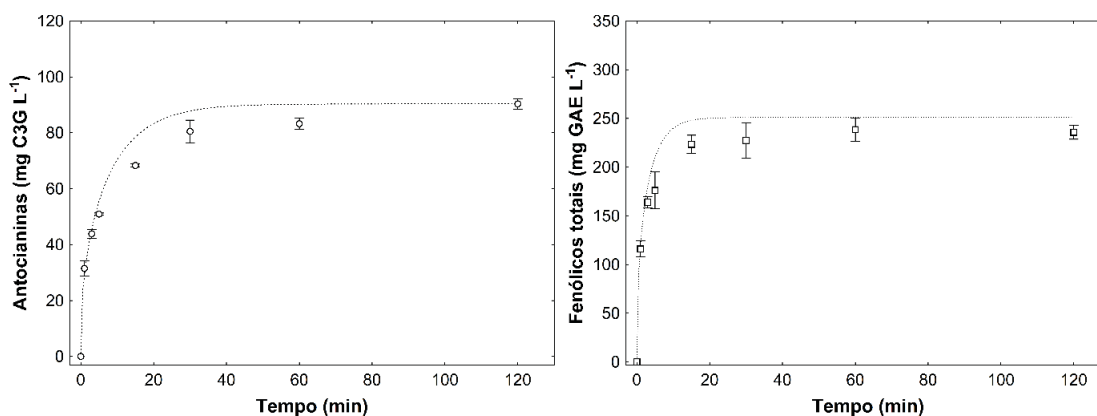


<sup>1</sup> Linhas representam os valores preditos pela equação de Arrhenius e símbolos representam os valores dos coeficientes de difusão obtidos pela regressão do modelo difusivo.

Os valores encontrados para as energias de ativação foram de  $21,6 \pm 4,6$  e  $25,8 \pm 4,4$   $\text{kJ mol}^{-1}$  para antocianinas e fenólicos, respectivamente. Os valores são estatisticamente iguais ( $p \leq 0,05$ ) e indicam que o processo é endotérmico. Cacace e Mazza (2003) também encontraram valores de Energia de Ativação semelhantes para antocianinas e fenólicos na extração de groselha preta. Valores similares foram encontrados na extração de antocianinas ( $29,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e fenólicos totais ( $23 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) do bagaço de uva na faixa de 25 a 60 °C (SANT'ANNA et al., 2012, 2013). A energia de ativação está relacionada com a entalpia de ativação e representa o mínimo de energia necessária para que o processo de extração ocorra. Este parâmetro também permite avaliar a sensibilidade das constantes cinéticas frente a mudanças de temperatura (BALYAN; VERMA; SARKAR, 2019). Portanto, verifica-se que no processo de extração os compostos avaliados possuem sensibilidade semelhante frente às mudanças de temperatura.

As equações obtidas foram utilizadas para calcular os valores de D a 40 °C:  $6,57 \times 10^{-3} \text{ mm}^2 \text{ min}^{-1}$  para antocianinas e  $16,83 \times 10^{-3} \text{ mm}^2 \text{ min}^{-1}$  para fenólicos. Estes valores foram aplicados ao modelo de difusão intrapartícula e comparados a dados experimentais independentes obtidos a 40°C (FIGURA 5.10). O bom ajuste dos dados preditos pelo modelo com os experimentais (erros médios < 10 %) corrobora a capacidade da equação de Arrhenius descrever a variação da difusão com a temperatura dentro dos limites avaliados. Além disso, demonstra que o modelo de difusão intrapartícula é robusto e tem boa capacidade de predição dos dados de extração de antocianinas e fenólicos do murici vermelho.

FIGURA 5.10 — AJUSTE DO MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA AOS DADOS EXPERIMENTAIS INDEPENDENTES OBTIDOS A 40 °C<sup>1</sup>.



<sup>1</sup> Linhas representam os valores preditos pelo modelo e símbolos representam os valores experimentais. Condições de extração: água acidificada (0,3 % ácido cítrico), proporção 100:1 (g de solvente:g de sólido); diâmetro médio do sólido = 1,59 mm; 150 rpm.



### 5.3 CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO DE MURICI VERMELHO

#### 5.3.1 Avaliação de diferentes membranas em sistema fechado

Na TABELA 5.4 estão apresentadas as características iniciais do extrato bruto de murici vermelho e sua respectiva retenção obtida para cada tipo de membrana: microfiltração de polieterimida (MF-PEI) e  $\alpha$ -alumina (MF-AI) e ultrafiltração de polietersulfona (UF-PES). Todas as membranas foram eficientes na clarificação do extrato, reduzindo a turbidez inicial ( $343 \pm 31$  NTU) para quase zero (CR ~ 100 %).

TABELA 5.4 — TURBIDEZ, CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DO EXTRATO BRUTO DE MURICI VERMELHO E COEFICIENTES DE REJEIÇÃO OBTIDOS PARA CADA MEMBRANA AVALIADA<sup>1</sup>.

Parâmetros	Extrato bruto	Coeficiente de rejeição <sup>f</sup> , CR (%)		
		MF-PEI <sup>g</sup>	MF-AI <sup>g</sup>	UF-PES <sup>g</sup>
Turbidez <sup>a</sup>	343±31	99,9	99,6	99,9
TMA <sup>b</sup>	41±3	6,7	19,6	24,7
TPC <sup>c</sup>	285±20	4,1	33,4	49,1
DPPH <sup>d</sup>	1022±15	2,5	14,7	24,0
ABTS <sup>d</sup>	2836±58	0,7	14,7	23,8
FRAP <sup>d</sup>	1534±45	1,9	13,3	15,6
TF <sup>e</sup>	106±1	0,30	18,5	41,3

<sup>1</sup> Condições de obtenção do extrato: água acidificada (0,3 % ácido cítrico); 50 °C; 30 min; 10 % m/m de polpa *in natura*; 300 rpm. Condições dos ensaios de clarificação: ~25 °C; 0,08 MPa; vazão de alimentação 150 L h<sup>-1</sup> (MF-PEI e UF-PES) e 600 L h<sup>-1</sup> (MF-AI).

<sup>a</sup> Turbidez = expresso em unidades nefelométricas (NTU)

<sup>b</sup> TMA = antocianinas monoméricas totais expressas em mg C3G L<sup>-1</sup>.

<sup>c</sup> TPC = compostos fenólicos totais expressos em mg GAE L<sup>-1</sup>.

<sup>d</sup> DPPH, ABTS, FRAP = capacidade antioxidante expressa em  $\mu$ mol TE L<sup>-1</sup>.

<sup>e</sup> TF = flavonóides totais expressos em mg CE por L<sup>-1</sup>.

<sup>f</sup>  $CR(\%) = (1 - C_{\text{permeado}}/C_{\text{alimentação}}) \times 100$ .

<sup>g</sup> MF-PEI = membrana de microfiltração de polieterimida; MF-AI = membrana de microfiltração de  $\alpha$ -alumina; UF-PES = membrana de ultrafiltração de polietersulfona.

Santos et al (2016) também obtiveram retenção de turbidez de 99 a 99,98 % na clarificação de extrato de beterraba vermelha utilizando membranas de MF e UF de composição cerâmica. Além disso, vários outros estudos já demonstraram a capacidade de membranas de MF e UF em reter sólidos suspensos de sucos (CONIDI et al., 2017; SAGU et al., 2014; VLADISAVLJEVIĆ; VUKOSAVLJEVIĆ; VELJOVIĆ, 2013). Essa redução de turbidez resulta em um líquido translúcido (FIGURA 5.11),

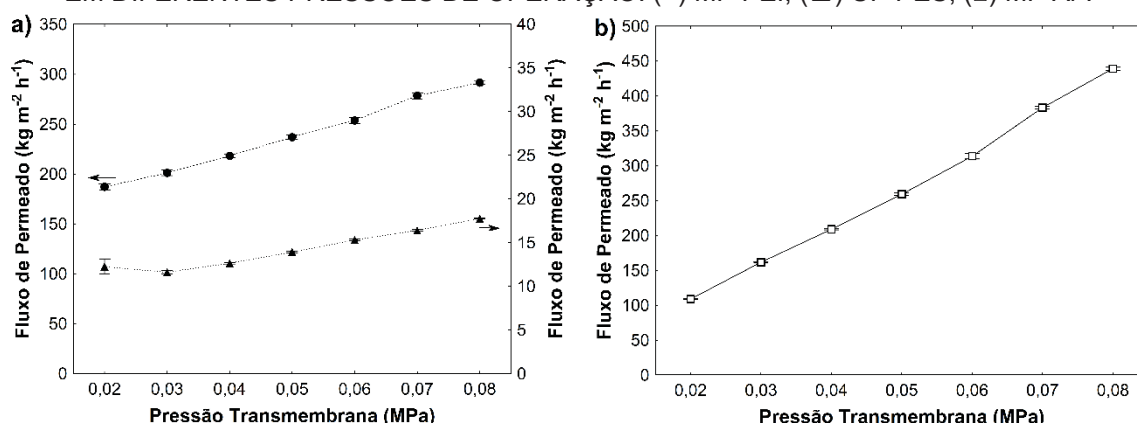
livre de materiais em suspensão que conferem turbidez ao produto, podendo ser utilizado como matéria-prima para diversos tipos de bebidas.

FIGURA 5.11 — AMOSTRAS DA ALIMENTAÇÃO (ESQUERDA) E DO PERMEADO (DIREITA) DA CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO AQUOSO DE MURICI VERMELHO.



O fluxo de permeado variou de 187 a 291  $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$  para MF-PEI, de 108 a 439  $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$  para MF-Al e de 12 a 17  $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$  para UF- PES. Todos os tipos de membranas apresentaram um aumento médio no fluxo de permeado que foi de 7, 26 e 6% para MF-PEI, MF-alumina e UF-PES, respectivamente, com aumento da pressão transmembrana (0,02-0,08 MPa) (FIGURA 5.12). O aumento da força motriz do processo (pressão) contribui para a transferência de massa do extrato através de um meio poroso, resultando em maior fluxo de permeado. Esse comportamento quase linear (fluxo permeado x pressão transmembrana) pode estar associado às condições do processo: vazão de alimentação e a pré-filtração do extrato (remoção dos sólidos suspensos grosseiros), o que pode reduzir a ocorrência de *fouling*. Nessas condições, o sistema pode ter operado próximo ao fluxo crítico, onde as forças de arrasto nas partículas depositadas na superfície da membrana são iguais às forças dispersivas (STOLLER; BRAVI, 2010).

FIGURA 5.12 — FLUXO DE PERMEADO DAS MEMBRANAS (a) POLIMÉRICAS E (b) CERÂMICA EM DIFERENTES PRESSÕES DE OPERAÇÃO. (●) MF-PEI; (▲) UF-PES; (□) MF-AI<sup>1</sup>.



<sup>1</sup> Condições dos ensaios de clarificação: ~25 °C; 0,08 MPa; vazão de alimentação 150 L h<sup>-1</sup> (MF-PEI e UF-PES) e 600 L h<sup>-1</sup> (MF-AI). MF-PEI = membrana de microfiltração de polieterimida; MF-AI = membrana de microfiltração de  $\alpha$ -alumina; UF-PES = membrana de ultrafiltração de polietersulfona.

A permeabilidade hidráulica da membrana (TABELA 5.5) é considerada um fator chave do processo por representar a capacidade de permeação da água e ser útil na determinação do nível de entupimento após um ciclo de processamento. A membrana cerâmica (MF-AI) possui a maior permeabilidade entre as membranas avaliadas e o menor grau de obstrução de poros. A membrana polimérica de microfiltração (MF-PEI) apresentou grau de obstrução significativamente menor que o encontrado para a membrana de ultrafiltração (UF-PES). O resultado é coerente com a diferença de tamanho de poros entre as membranas de MF (0,4  $\mu$ m) e UF (50 kDa), onde a probabilidade de haver maior entupimento, e conseqüente restrição da passagem de água após a clarificação de um extrato, é em materiais com menores aberturas de poro.

TABELA 5.5 — PERMEABILIDADE HIDRÁULICA (PH) ANTES E DEPOIS DA CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO DE MURICI VERMELHO<sup>1</sup>.

Membrana	PH – Limpa	PH – Suja	Grau de obstrução (%) <sup>b</sup>
	(kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> MPa <sup>-1</sup> )	(kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> MPa <sup>-1</sup> )	
MF-PEI <sup>a</sup>	2554,03	1858,89	27,22
MF-AI <sup>a</sup>	7709,13	6035,59	21,71
UF-PES <sup>a</sup>	1788,21	277,29	84,49

<sup>1</sup> Condições experimentais: ~25 °C; 0,02-0,06 MPa; vazão de alimentação 150 L h<sup>-1</sup> (MF-PEI e UF-PES) e 600 L h<sup>-1</sup> (MF-AI).

<sup>a</sup> MF-PEI = membrana de microfiltração de polieterimida; MF-AI = membrana de microfiltração de  $\alpha$ -alumina; UF-PES = membrana de ultrafiltração de polietersulfona.

<sup>b</sup> Grau de obstrução (%) = (1-PH suja / PH limpa) x 100.

O elevado grau de obstrução da membrana de UF indica que houve maior retenção de partículas e compostos que não foram capazes de permear a membrana. A alta retenção de compostos bioativos (TABELA 5.4), que podem ser adsorvidos pelo material da membrana, contribui para o aumento do *fouling*, causando maior obstrução e menor fluxo de permeado como foi reportado.

A UF-PES apresentou fluxos de permeado significativamente menores e maiores rejeições de compostos bioativos e capacidade antioxidante (15,6 a 49,1 %) em comparação às membranas de MF (TABELA 5.4). Embora a MF-AI tenha apresentado o maior valor de fluxo de permeado, seus coeficientes de rejeição variaram entre 13,3 e 33,4%, enquanto que para MF-PEI foram de 0,3 a 6,7%, mesmo possuindo o mesmo tamanho de poro (0,44  $\mu\text{m}$ ). Em relação às técnicas tradicionais de clarificação, as rejeições de antocianinas e fenólicos foram de 1,6 e 8,8 % na centrifugação e de 4,7 e 6,5 % na decantação, respectivamente. Embora as perdas sejam pequenas e até mesmo menores das obtidas para MF-PEI, as duas técnicas apresentam desvantagens como alto custo (centrifugação) e longo tempo de operação (decantação). Na decantação, o coeficiente de rejeição de turbidez acima de 99 % foi atingido com 23 horas de ensaio. Na centrifugação, a remoção da turbidez foi atingida com apenas 5 min de processamento, porém o equipamento demanda grande fornecimento de energia e opera em modo descontínuo.

Vladislavljević, Vukosavljević e Veljović (2013) reportaram perdas de 18,5 % de antocianinas na microfiltração (cerâmica, poro de 0,2  $\mu\text{m}$ ) de suco de framboesa (*Rubus idaeus* L.). Cassano, Conidi e Drioli (2011) avaliaram a ultrafiltração (fibra oca) do suco de romã que apresentou retenção de 10 e 14 % de antocianinas e fenólicos, respectivamente. A dimensão das perdas de compostos específicos varia de acordo com diversos fatores como, composição do extrato, características da membrana (poro, material, configuração), pressão transmembrana, temperatura.

Em relação a atividade antioxidante (ABTS, DPPH, FRAP), os extratos clarificados apresentaram reduções entre 13,3 e 14,7 % para MF-AI, entre 0,7 e 2,5 % para MF-PEI e entre 15,6 e 24 % para UF-PES. O resultado indica uma relação entre a retenção de antocianinas e fenólicos com o potencial antioxidante do extrato, pois nas membranas em que houveram as maiores rejeições destes compostos foram encontradas as maiores reduções da capacidade antioxidante. A concentração de flavonóides totais não apresentou variação significativa entre as amostras da alimentação e permeado da MF-PEI (0,3 %), para a MF-AI houve decréscimo de 18,5

% e para UF-PES de 41,33 %. Portanto, fica evidente que em relação à retenção de compostos de interesse, a MF-AI e a UF-PES não são opções viáveis de clarificação.

O mecanismo de separação que ocorre durante o processamento por membranas é complexo e depende de vários fatores. Em geral, a retenção de solutos ocorre devido à exclusão por tamanho e interações com o material da membrana. Embora os compostos fenólicos sejam muito menores que o tamanho dos poros das membranas, várias associações podem ocorrer com outras moléculas (polissacarídeos, proteínas, taninos e outros fenólicos) modificando seu tamanho médio (CASSANO et al., 2017). Além disso, os compostos podem ser adsorvidos na superfície da membrana devido a vários fenômenos: força de arrasto hidráulico, repulsão eletrostática, atração de van der Waals ou interação hidrofóbica / hidrofílica (ESPINASSE; BACCHIN; AIMAR, 2008). Assim, o material da membrana é um parâmetro chave na retenção de solutos.

Na clarificação do vinho por MF, a adsorção/deposição de polifenóis apresentou relação direta com a polaridade da membrana: a membrana de PES, mais polar, apresentou maior taxa de adsorção em comparação com as membranas de polipropileno e polivinilpirrolidona (ULBRICHT et al., 2009; VERNHET; MOUTOUNET, 2002). De modo semelhante, uma membrana cerâmica mostrou maior retenção de antocianinas em comparação com uma de polissulfona com o mesmo tamanho de poro na ultrafiltração de suco de framboesa (VLADISAVLJEVIĆ; VUKOSAVLJEVIĆ; VELJOVIĆ, 2013). Gerke et al (2017) também encontraram menor retenção de compostos fenólicos utilizando membrana de microfiltração polimérica (MF-PEI) em comparação com MF-AI e UF-PES na clarificação de extrato de erva-mate. Portanto, pode ser que os compostos bioativos tenham maior afinidade de ligação a óxidos inorgânicos na membrana cerâmica e em polímeros orgânicos mais polares, o que foi demonstrado pelas menores retenções obtidas para a membrana menos polar (MF-PEI).

Em um processo de clarificação, é desejável alta produtividade e retenção de turbidez, mantendo a qualidade nutricional. A MF-PEI provou ser a opção mais viável na clarificação do extrato de murici vermelho, apresentando bom fluxo de permeado e perdas mínimas de compostos bioativos. Portanto, este sistema foi selecionado para avaliar o processo de clarificação do extrato em batelada.

### 5.3.2 Microfiltração em batelada

O extrato clarificado nos ensaios em batelada também apresentou turbidez próxima de zero, confirmando a capacidade da membrana MF-PEI de reter os sólidos suspensos presentes no extrato bruto. Na TABELA 5.6 estão apresentadas as concentrações dos compostos bioativos e os parâmetros de cor da alimentação e do permeado.

TABELA 5.6 — COMPOSTOS BIOATIVOS E PARÂMETROS DE COR DA ALIMENTAÇÃO E PERMEADO DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO EM BATELADA<sup>1</sup>.

Parâmetros	Alimentação	Permeado
TMA <sup>a</sup>	42,3±1,2 <sup>a</sup>	35,1±0,1 <sup>b</sup>
TPC <sup>b</sup>	270,7±29,8 <sup>a</sup>	241,9±2,4 <sup>a</sup>
L*	51,0±0,1 <sup>a</sup>	52,7±0,2 <sup>a</sup>
a*	47,8±0,5 <sup>a</sup>	45,5±0,8 <sup>b</sup>
b*	22,0±0,5 <sup>a</sup>	18,3±0,7 <sup>b</sup>
H*	24,7±0,3 <sup>a</sup>	21,9±0,4 <sup>b</sup>
C*	52,7±0,7 <sup>a</sup>	49,0±1,0 <sup>b</sup>
ΔE <sup>c</sup>	-	4,7±0,7

<sup>1</sup> Condições de obtenção do extrato: água acidificada (0,3 % ácido cítrico); 50 °C; 30 min; 10 % m/m de polpa *in natura*; 300 rpm. Condições do ensaio de microfiltração: ~25 °C; 0,02 MPa; vazão de alimentação 150 L h<sup>-1</sup>.

Médias com letras diferentes na mesma linhas representam resultados com diferença estatística de acordo com teste de Tukey (p≤0,05).

<sup>a</sup> TMA = antocianinas monoméricas totais expressas em mg de equivalente em cianidina-3-glicosídeo (C3G) por L de extrato.

<sup>b</sup> TPC = compostos fenólicos totais expressos em mg de equivalente em ácido gálico (GAE) por L do extrato.

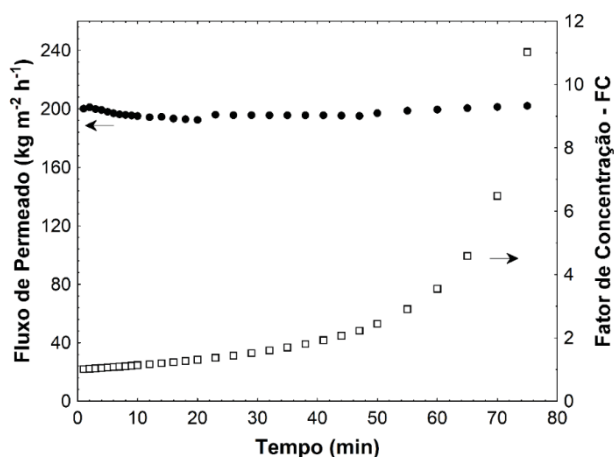
<sup>c</sup> ΔE = diferença total de cor  $[\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}]$ .

A cor do extrato sofreu uma alteração de cor perceptível ( $3 < \Delta E < 6$ ), de acordo com a escala proposta por Limbo e Piergiovanni (2006). O extrato se tornou mais claro (L\*) e perdeu um pouco de saturação (C\*), porém o valor H\* se aproximou mais do eixo do sistema que representa a cor vermelha (H\* = 0°). Portanto, a clarificação modificou minimamente a cor do extrato conferindo uma melhor definição da tonalidade vermelha pela remoção dos sólidos suspensos. Os coeficientes de rejeição de antocianinas (16,7 %) e fenólicos (10,3 %) foram maiores que os obtidos no ensaio em sistema fechado. Isto pode ter ocorrido por diversos fatores como: a adsorção dos compostos nos sólidos presentes na alimentação que foram concentrados durante o processo devido à constante remoção do permeado,

possíveis associações de compostos (polissacarídeos, proteínas, taninos e outros fenólicos), bem como processos de condensação e oxidação aos quais os compostos bioativos são suscetíveis (SETFORD et al., 2018). De maneira geral, estes parâmetros corroboram a eficiência da clarificação com MF-PEI apresentada na seção anterior, sendo capaz de produzir um extrato límpido com pequena alteração de cor e concentração de bioativos.

A FIGURA 5.13 apresenta o fluxo de permeado e o fator de concentração durante a microfiltração em batelada, que consiste na remoção contínua do permeado alterando a composição da alimentação.

FIGURA 5.13 — FLUXO DE PERMEADO E FATOR DE CONCENTRAÇÃO DURANTE A CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO DE MURICI VERMELHO EM BATELADA COM MF-PEI<sup>1</sup>.



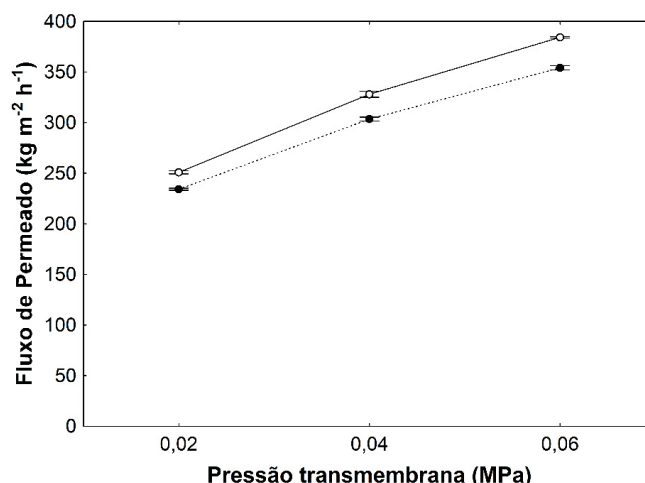
<sup>1</sup> Condições de obtenção do extrato: água acidificada (0,3 % ácido cítrico); 50 °C; 30 min; 10 % m/m de polpa *in natura*; 300 rpm. Condições do ensaio de microfiltração: ~25 °C; 0,02 MPa; vazão de alimentação 150 L h<sup>-1</sup>. MF-PEI = membrana de microfiltração de polieterimida.

O fluxo de permeado sofre um ligeiro decréscimo nos primeiros 10 min do processo, devido à polarização por concentração, e se mantém praticamente constante durante os 65 min subsequentes, mesmo atingindo valores de FC acima de 10, onde a solução de alimentação foi reduzida em 90 %. Este comportamento indica que nas condições avaliadas (~25 °C, vazão de alimentação 150 L h<sup>-1</sup>, pressão 0,02 MPa), o sistema provavelmente operou abaixo do “boundary flux” (STOLLER; OCHANDO-PULIDO, 2014), ou seja, em uma região de baixo *fouling*. Assim, nesta configuração, o sistema é capaz de operar por longos períodos sem perder a produtividade.

O fluxo de permeado da água pura foi reduzido em aproximadamente 7%, após o processamento em batelada, e a permeabilidade hidráulica reduziu de 3333

para  $2999 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$  (FIGURA 5.14). Portanto, observa-se que ocorre alguma obstrução da membrana durante a clarificação devido ao *fouling*, mas é mínimo e pode ser classificado como semi-reversível (STOLLER; OCHANDO-PULIDO, 2014), pois um ciclo de limpeza química (NaOH 0,1 M e NaClO 500 ppm) é capaz de restaurar a permeabilidade inicial da membrana.

FIGURA 5.14 — FLUXO DE PERMEADO PARA ÁGUA ANTES E APÓS A CLARIFICAÇÃO EM BATELADA COM MF-PEI<sup>1</sup>.



<sup>1</sup> Condições experimentais:  $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 0,02-0,06 MPa; vazão de alimentação  $150 \text{ L h}^{-1}$ . MF-PEI = membrana de microfiltração de polieterimida.

A resistência intrínseca da membrana (80,5 %) foi a que a apresentou a maior contribuição à resistência total do processo, seguida pela resistência causada devido à polarização por concentração (13,7 %) e pelo *fouling* (5,8 %) (TABELA 5.7). Este resultado corrobora a hipótese de que o *fouling* afeta pouco o processo e indica que a barreira natural da membrana à passagem da solução é a principal resistência neste caso. A pequena contribuição da  $R_F$  na resistência total pode estar relacionada à eficiência do pré-tratamento (filtração em peneira Mesh 200) ao qual foi submetido o extrato bruto antes da clarificação, promovendo a remoção de grande parte dos sólidos grosseiros que podem causar o fenômeno de *fouling*. Sendo assim, a microfiltração do extrato de murici vermelho por membrana de polieterimida provou ser uma boa alternativa para a produção de um extrato clarificado rico em compostos bioativos.



TABELA 5.7 — VALORES DAS RESISTÊNCIAS DURANTE A CLARIFICAÇÃO DO EXTRATO COM MF-PEI<sup>1</sup>.

	Resistência (m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> x 10 <sup>-5</sup> )	Contribuição (%)
Membrana ( $R_M$ )	3,11	80,5
<i>Fouling</i> ( $R_F$ )	0,23	5,8
Polarização ( $R_P$ )	0,53	13,7
Total ( $R_T$ )	3,87	-

<sup>1</sup> MF-PEI = membrana de microfiltração de polieterimida.

### 5.3.3 Estudo de estabilidade dos extratos bruto e clarificado

#### 5.3.3.1 Alteração da cor durante o armazenamento

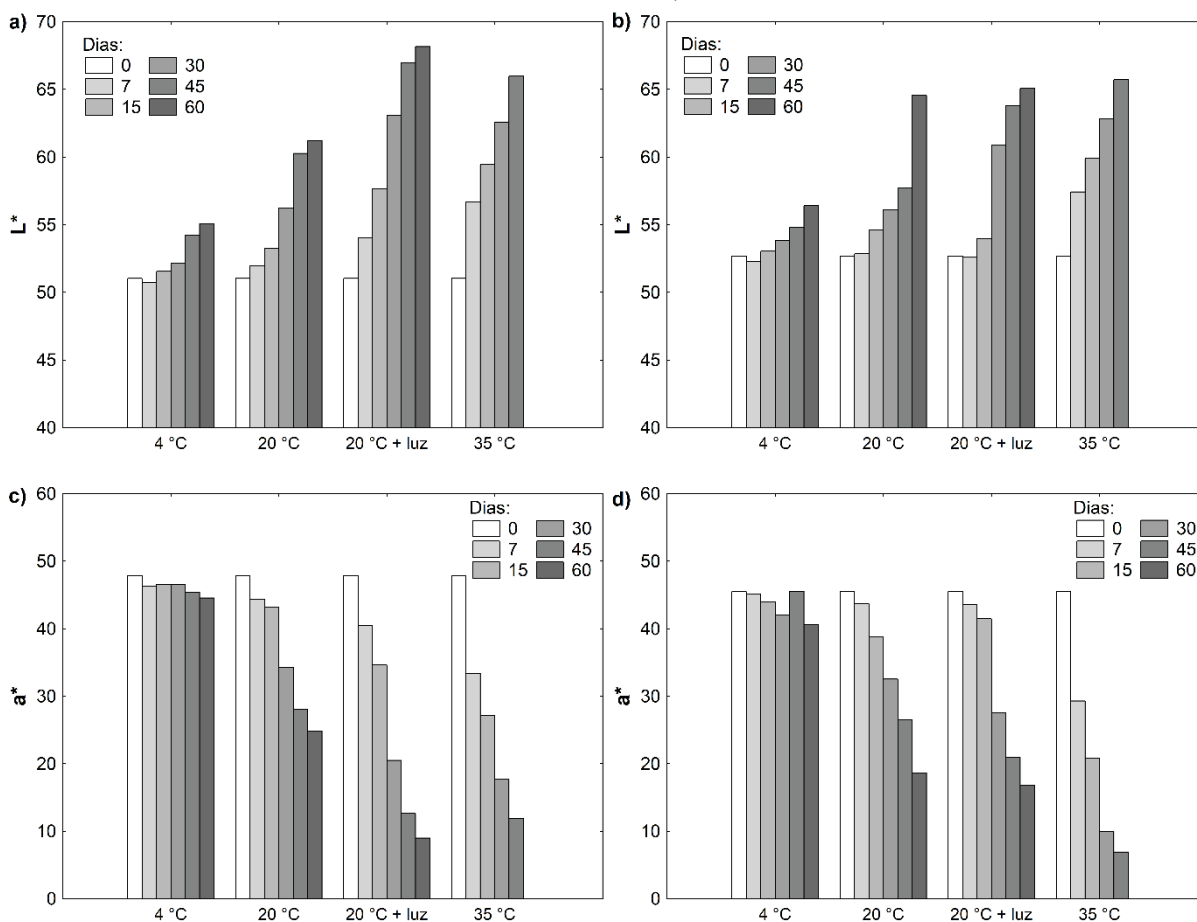
A cor vermelha do extrato aquoso de murici vermelho (FIGURA 5.11) está associada à presença de antocianinas extraídas do fruto. Estas moléculas são conhecidas por sua instabilidade frente a fatores como pH, temperatura e presença de luz. Portanto, a cor do extrato é facilmente afetada durante o armazenamento do produto. Nesta etapa, foram avaliados extratos brutos e clarificados por microfiltração com e sem adição de 0,3 % de ácido cítrico.

Na FIGURA 5.15 estão apresentados os valores de  $L^*$  e  $a^*$  obtidos para os extratos adicionados de 0,3 % de ácido cítrico ao longo do armazenamento em diferentes condições.

O parâmetro  $L^*$  (luminosidade) aumentou e o parâmetro  $a^*$  (vermelho/verde) diminuiu durante o período de armazenamento em todas as condições avaliadas. A saturação ( $C^*$ ), parâmetro que indica a concentração da cor, diminuiu ao longo do tempo e o valor de  $H^*$  foi se aproximando do eixo amarelo (90 °) do sistema CIELAB. De acordo com a escala de diferença total de cor ( $\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$ ) proposta por Limbo e Piergiovanni (2006), houve alteração de cor durante o armazenamento, variando de uma mudança perceptível ( $3 < \Delta E < 12$ ) sob refrigeração (4 °C) após 60 dias até cores diferentes das iniciais ( $\Delta E > 12$ ) entre 15 e 30 dias a 20 °C e menos de 7 dias a 35 °C. O mesmo comportamento foi verificado nos extratos sem adição de ácido cítrico que sofreram alterações de cor mais significativas, como apresentado na FIGURA 5.16 e na FIGURA 5.17. Nas condições de 20 e 35 °C as mudanças são mais pronunciadas, a presença de luz acelerou a variação da cor e a 4 °C observa-se um leve desbotamento. Portanto, a temperatura tem uma grande influência na estabilidade da cor dos

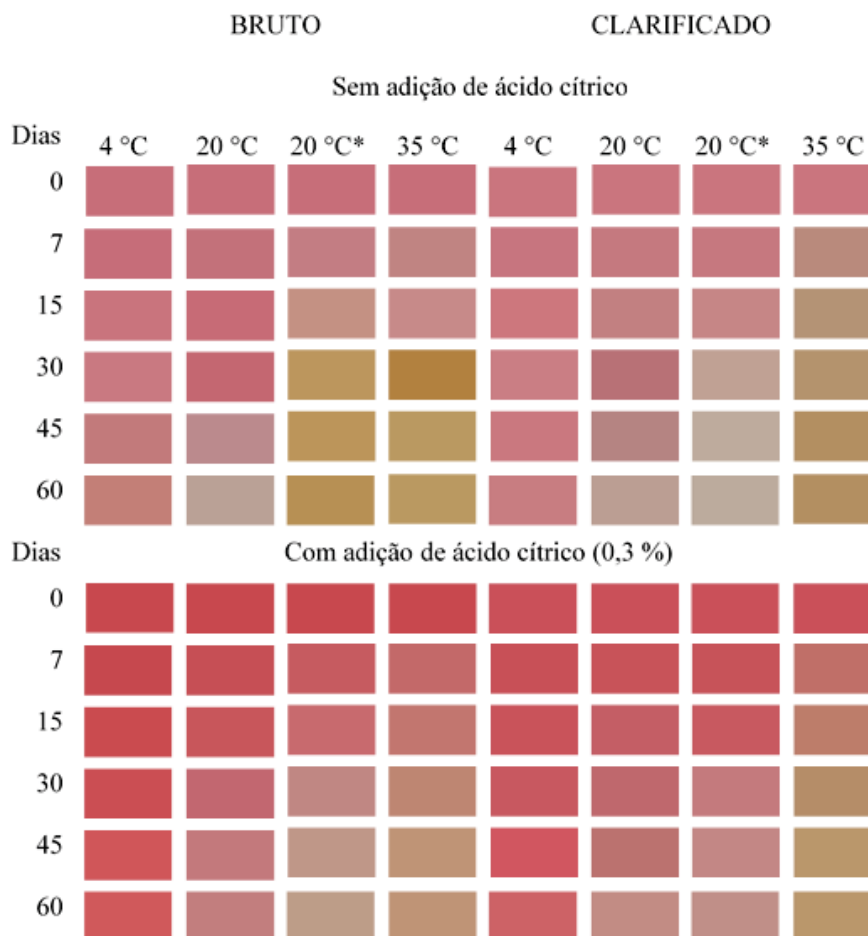
extratos, como já foi reportado durante o armazenamento de suco de morango pasteurizado (BUVÉ et al., 2018).

FIGURA 5.15 — VALORES DE  $L^*$  E  $a^*$  PARA OS EXTRATOS COM ADIÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO (0,3 %) BRUTO (ESQUERDA) E CLARIFICADO (DIREITA) OBTIDOS DURANTE ARMAZENAMENTO A 4, 20 E 35 °C<sup>1</sup>.



<sup>1</sup> Condições de obtenção do extrato: água deionizada com e sem adição de ácido cítrico (0,3 % m/m); 50 °C; 30 min; 10 % m/m de polpa *in natura*; 300 rpm. Amostras clarificadas obtidas do ensaio em batelada com MF-PEI.

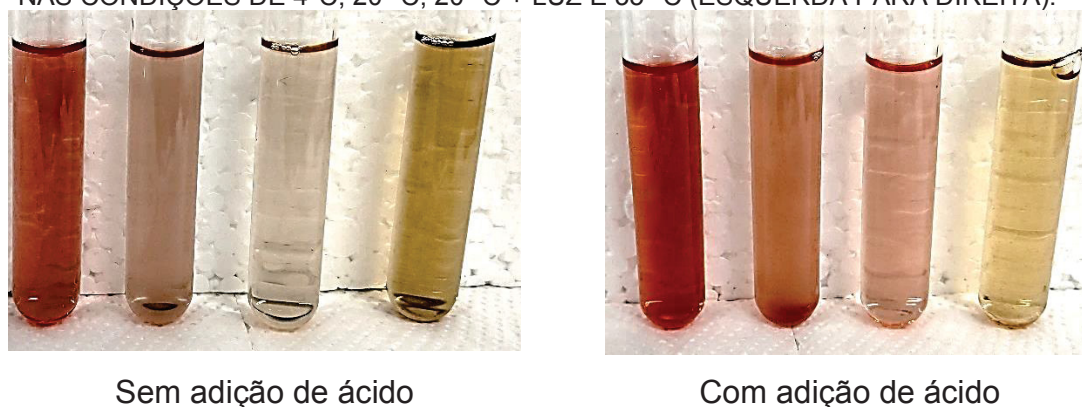
FIGURA 5.16 — ALTERAÇÃO DA COR DOS EXTRATOS DE MURICI VERMELHO AO LONGO DE 60 DIAS DE ARMAZENAMENTO EM DIFERENTES CONDIÇÕES.



<sup>1</sup> Condições de obtenção do extrato: água deionizada com e sem adição de ácido cítrico (0,3 % m/m); 50 °C; 30 min; 10 % m/m de polpa *in natura*; 300 rpm. Amostras clarificadas obtidas do ensaio em batelada com MF-PEI.

\* Condição com incidência de luz.

FIGURA 5.17 — COR DOS EXTRATOS CLARIFICADOS APÓS 60 DIAS DE ARMAZENAMENTO NAS CONDIÇÕES DE 4°C, 20 °C, 20 °C + LUZ E 35 °C (ESQUERDA PARA DIREITA).



A avaliação da cor de amostras por meio do colorímetro, técnica analítica não-destrutiva, é uma maneira rápida de se obter um parâmetro de qualidade do produto

e está associada à presença de compostos bioativos. A relação dos parâmetros de cor com o conteúdo de antocianinas dos extratos foi verificada por meio da correlação de Pearson (TABELA 5.8). Todos os parâmetros avaliados foram significativos ( $p \leq 0,05$ ) e apresentaram comportamentos semelhantes, exceto no caso de  $b^*$  que apresentou correlação positiva nos extratos com ácido e negativa nos extratos sem ácido. A correlação negativa indica que quanto maior a concentração de antocianinas no extrato sem adição de ácido menor será o valor de  $b$  e a cor se aproxima mais do rosa do que vermelho. Esta diferença de cor pode ser explicada pelo aumento do pH de 2,8 (extrato com ácido) para 3,5 (extrato sem ácido), pois as antocianinas são sensíveis à mudanças de pH do meio, variando entre vermelho-rosa-azul conforme o meio se torna mais básico (WAHYUNINGSIH et al., 2017).

Os valores de  $L^*$  e  $H^*$  apresentaram correlação negativa e para os valores de  $a^*$  e  $C^*$  a correlação foi positiva. Em resumo, os extratos com maior concentração de antocianinas apresentam menor luminosidade, maior saturação e ângulo Hue próximo a  $0^\circ$ , portanto, a cor vermelha é dominante. De acordo com estes resultados, pode-se inferir que a análise de cor é útil na determinação indireta do conteúdo de antocianinas do extrato de murici vermelho. Vieira et al (2019) desenvolveram modelos matemáticos simples para a predição do conteúdo de antocianinas de diversas fontes vegetais (açai, ameixa, framboesa, jaboticaba, morango, pitaya, etc.) a partir da análise de colorimetria.

TABELA 5.8 — CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS E OS PARÂMETROS DE COR DOS EXTRATOS DE MURICI VERMELHO.

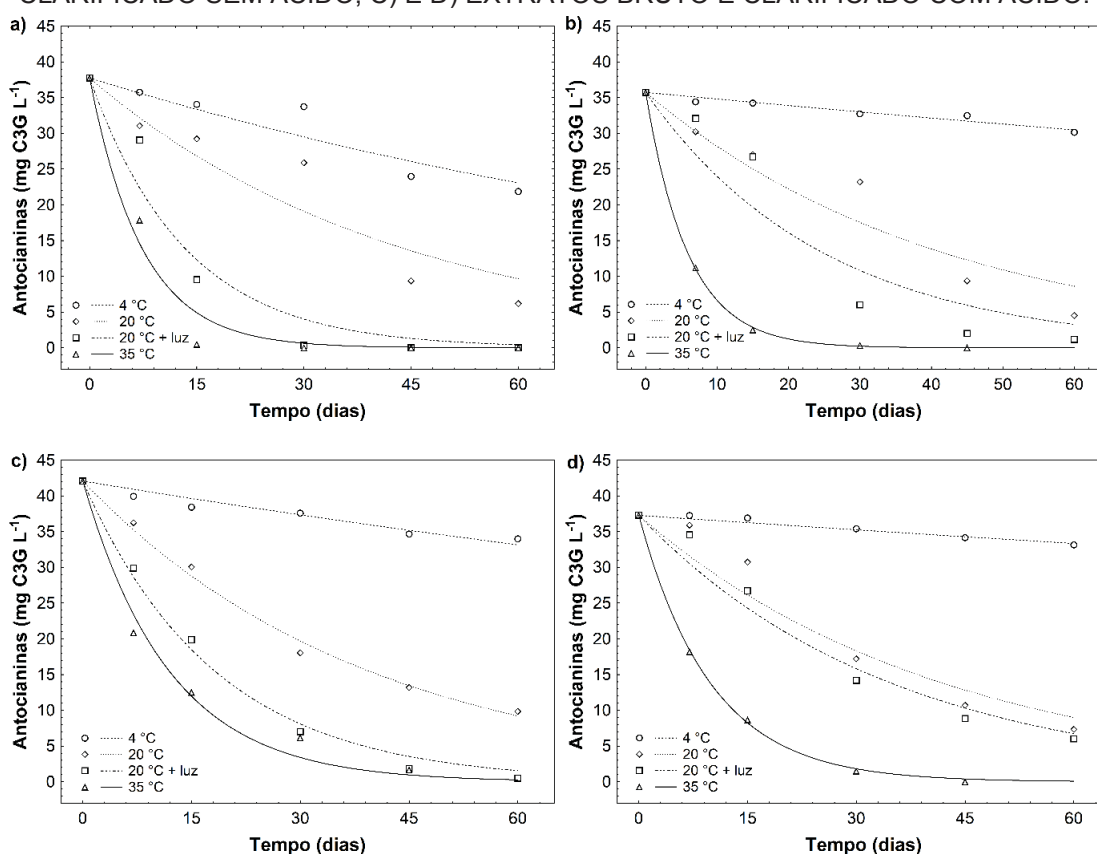
Amostra	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$H^*$	$C^*$
Sem ácido	-0,71	0,92	-0,54	-0,85	0,59
Com ácido	-0,95	0,98	0,88	-0,53	0,99

### 5.3.3.2 Degradação das antocianinas durante o armazenamento

O efeito do tempo e da temperatura foram significativos ( $p \leq 0,05$ ) na degradação das antocianinas durante o armazenamento em diferentes condições. Após 60 dias, a concentração de antocianinas reduziu de 42 a 100 % e 16 a 100 % para os extratos bruto e clarificado sem adição de ácido cítrico, respectivamente, e de 19 a 99 % e 11 a 100 % para os extratos bruto e clarificado com adição de ácido

cítrico, com as maiores perdas obtidas a 35 °C (FIGURA 5.18). O modelo de primeira-ordem foi utilizado para prever a degradação das antocianinas ao longo do tempo e apresentou bom ajuste aos dados, com coeficientes de correlação ( $R^2$ ) entre 0,94 e 0,99. Este modelo já foi utilizado com sucesso para descrever a degradação de antocianinas de diversos extratos como de hibisco (CISSE et al., 2011), cenoura preta (KIRCA; ÖZKAN; CEMEROĞLU, 2006), juçara e uva (PERON; FRAGA; ANTELO, 2017).

FIGURA 5.18 — CONCENTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS NOS EXTRATOS DE MURICI VERMELHO DURANTE ARMAZENAMENTO EM DIFERENTES CONDIÇÕES. A) E B) EXTRATOS BRUTO E CLARIFICADO SEM ÁCIDO; C) E D) EXTRATOS BRUTO E CLARIFICADO COM ÁCIDO.<sup>1</sup>



<sup>1</sup> Símbolos representam dados experimentais e linhas representam os resultados do modelo de primeira-ordem. Condições de obtenção do extrato: água deionizada com e sem adição de ácido cítrico (0,3 % m/m); 50 °C; 30 min; 10 % m/m de polpa *in natura*; 300 rpm. Amostras clarificadas obtidas do ensaio em batelada com MF-PEI.

O processo de degradação foi intensificado com o aumento da temperatura. Os valores das constantes de primeira-ordem ( $k_d$ ) aumentaram significativamente ( $p \leq 0,05$ ) de 4 para 35 °C, ou seja, a taxa de degradação aumentou e, conseqüentemente, o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) diminuiu (TABELA 5.9). A presença de luz também acelerou a degradação em todas as amostras e de maneira mais

evidente nos extratos não clarificados, com redução de mais de 50 % no  $t_{1/2}$ . A influência da clarificação na estabilidade das antocianinas foi evidente apenas a 4 °C e a 20 °C sob incidência de luz, nessas condições houve um aumento no  $t_{1/2}$  de 210 e 88 % para os extratos sem ácido cítrico e de 113 e 84 % para os extratos com ácido cítrico, respectivamente. Nas outras condições, o efeito da temperatura foi tão significativo que a presença de sólidos suspensos não influenciou a taxa de degradação. A adição de ácido cítrico ao extrato, mesmo em pequena quantidade (0,3 %), diminuiu a taxa de degradação das antocianinas em praticamente todas as condições, corroborando a teoria de que estas moléculas são mais estáveis quanto mais ácido for o pH do meio (BUENO et al., 2012).

TABELA 5.9 — EFEITO DA TEMPERATURA NA CONSTANTE DE PRIMEIRA-ORDEM (k) E TEMPO DE MEIA VIDA ( $t_{1/2}$ ) DA DEGRADAÇÃO DAS ANTOCIANINAS DOS EXTRATOS DE MURICI VERMELHO<sup>1</sup>.

CONDIÇÕES	BRUTO		CLARIFICADO	
	$k_d$ (dias x 10 <sup>3</sup> )	$t_{1/2}$ (dias)	$k_d$ (dias x 10 <sup>3</sup> )	$t_{1/2}$ (dias)
		Sem adição de ácido cítrico		
4 °C	8,22±1,05 <sup>c</sup>	84	2,65±0,19 <sup>d</sup>	261
20 °C	22,72±3,65 <sup>c</sup>	30	23,74±3,45 <sup>c</sup>	29
20 °C + luz	74,69±13,26 <sup>b</sup>	9	39,84±8,35 <sup>b</sup>	17
35 °C	136,01±21,78 <sup>a</sup>	5	168,35±2,36 <sup>a</sup>	4
		Com adição de ácido cítrico (0,3 %)		
4 °C	3,97±0,30 <sup>d</sup>	174	1,86±0,13 <sup>c</sup>	372
20 °C	25,32±0,96 <sup>c</sup>	27	23,69±2,92 <sup>b</sup>	29
20 °C + luz	54,92±2,89 <sup>b</sup>	13	28,55±2,65 <sup>b</sup>	24
35 °C	83,83±7,22 <sup>a</sup>	8	100,63±1,90 <sup>a</sup>	7

<sup>1</sup> Condições de obtenção do extrato: água deionizada com e sem adição de ácido cítrico (0,3 % m/m); 50 °C; 30 min; 10 % m/m de polpa *in natura*; 300 rpm. Amostras clarificadas obtidas do ensaio em batelada com MF-PEI.

Médias com letras diferentes na mesma coluna e condição representam resultados com diferença estatística de acordo com teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

As antocianinas podem ser degradadas por meio de vários mecanismos complexos durante a estocagem. Em soluções aquosas elas coexistem entre quatro espécies: cátion flavílico (vermelho), base quinoidal (azul), pseudobase carbinol (incolor) e chalcona (amarelo) (FERNANDES et al., 2014; FRANCIS; MARKAKIS, 1989). O armazenamento em temperaturas elevadas favorece a formação de chalconas que posteriormente se degradam em produtos de coloração marrom. Além disso, a hidrólise de açúcares presentes nas moléculas pode fazer parte deste sistema de degradação por favorecer reações de escurecimento (DELGADO-VARGAS; PAREDES-LÓPEZ, 2002). De acordo com os dados experimentais apresentados, os

extratos de murici vermelho devem ser armazenados em baixas temperaturas e ao abrigo da luz a fim de garantir um produto de alta qualidade nutricional.

## 5.4 RECUPERAÇÃO DE AROMAS

### 5.4.1 Identificação dos compostos aromáticos

O aroma é um dos atributos de qualidade mais importantes de produtos obtidos a partir de frutas, pois afeta diretamente suas características sensoriais e valor econômico. Os compostos aromáticos podem ser facilmente perdidos durante etapas de processamento e armazenamento alterando a qualidade do produto. Portanto, processos como a pervaporação, são importantes para recuperar e concentrar estes compostos que podem ser inseridos no produto final a fim de melhorar sua qualidade sensorial e compensar possíveis perdas devido ao processamento.

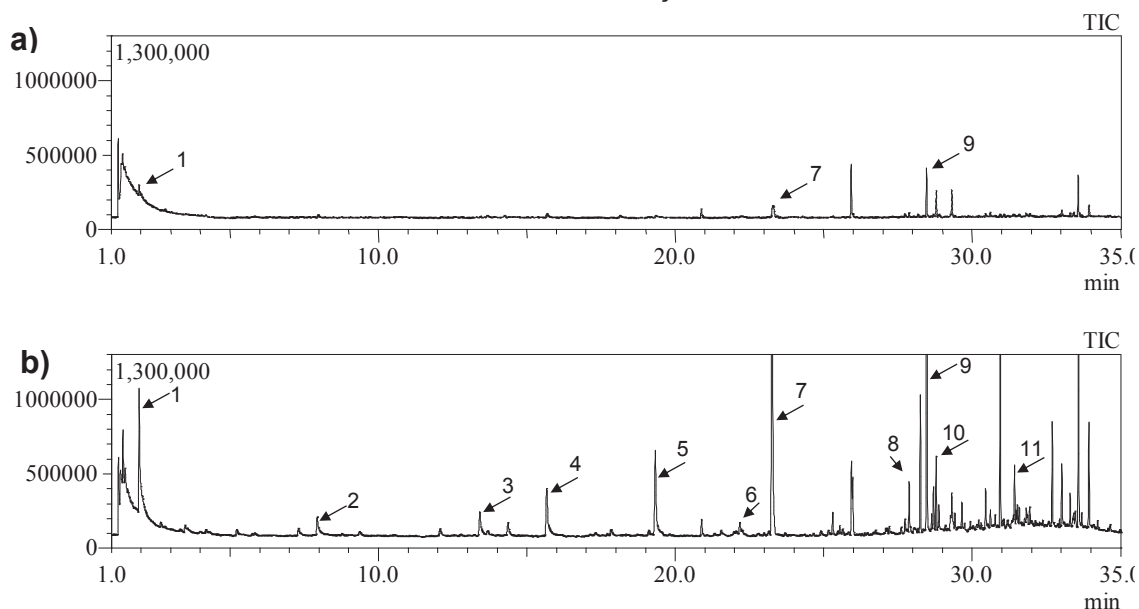
A análise por cromatografia gasosa das amostras indica que os aromas do extrato de murici vermelho foram concentrados via pervaporação, pois os picos obtidos para as amostras de permeado são maiores e mais definidos que os obtidos para a amostra da alimentação. O efeito de concentração foi verificado em todas as condições avaliadas nos ensaios de pervaporação (temperatura e pressão) e está exemplificado na FIGURA 5.19. Esta concentração facilitou a identificação dos picos e compostos através da análise de similaridade consultada na biblioteca de dados do software (Biblioteca NIST) (TABELA 5.10).

Conforme apresentado na TABELA 5.10, a concentração média dos compostos identificados via pervaporação, avaliada por meio da razão das áreas dos picos das amostras de permeado e alimentação, variou entre 405 % (hexanol) e 6473 % (beta-irone). Os compostos 6-metil-5-hepten-2-ona e mentol estavam em concentrações abaixo do limite de detecção da análise na amostra da alimentação e, portanto, só foram identificados nas amostras de permeado. Estes resultados gerais confirmam a capacidade do processo de pervaporação em concentrar compostos aromáticos do extrato de murici vermelho.

A composição do aroma de frutas é complexa, constituída de vários compostos voláteis que definem a característica sensorial do produto. Estes compostos podem ser classificados de acordo com sua estrutura química, sendo que os mais encontrados são: ésteres, álcoois, aldeídos, terpenos (SÁNCHEZ-

RODRÍGUEZ et al., 2018). No extrato de murici vermelho foi possível identificar, com probabilidade entre 66-96 %, 11 compostos, sendo 1 éster, 4 álcoois, 3 aldeídos, 1 terpenóide e 2 cetonas.

FIGURA 5.19 — CROMATOGRAMA DAS AMOSTRAS DE ALIMENTAÇÃO (a) E PERMEADO (b) OBTIDO NO ENSAIO DE PERVAPORAÇÃO A 20 °C E 1,5 kPa<sup>1</sup>.



<sup>1</sup> Picos identificados: (1) – acetato de etila; (2) – hexanol; (3) – 6-metil-5-hepten-2-ona; (4) – 2-etil-hexanol; (5) – nonanal; (6) – mentol; (7) – decanal; (8) – dodecanal; (9) – geranyl acetona; (10) – decanal; (11) – beta-irone. Condições de obtenção do extrato: água acidificada (0,3 % m/m de ácido cítrico); 50 °C; 30 min; 10 % m/m de polpa *in natura*; 300 rpm. Amostra da alimentação clarificada por MF-PEI.

A composição de aroma das frutas é muito particular de cada espécie e depende de diversos fatores como cultivar, maturação, cultivo, condições ambientais e processamento (DEFILIPPI et al., 2009). Conforme apresentado na TABELA 5.10, os mesmos voláteis já foram encontrados em diversas frutas e/ou seu suco/extrato, assim, pode-se dizer que o resultado encontrado está coerente com o reportado na literatura. As características dos aromas encontrados são coerentes e pode-se dizer que predominam notas cítricas, frutadas e florais no murici vermelho.

Entre os compostos identificados, o acetato de etila e o hexanol estão entre os dez mais utilizados em estudos de concentração de aromas de sucos de frutas por pervaporação (PEREIRA et al., 2006). Além disso, nonanal, decanal e geranyl acetona apresentaram as maiores probabilidades médias, picos maiores e mais definidos, o que indica que provavelmente são os principais aromas presentes no extrato.



TABELA 5.10 — COMPOSTOS AROMÁTICOS IDENTIFICADOS NO EXTRATO AQUOSO DO MURICI VERMELHO POR CG-MS.

Composto	Fórmula	Probabilidade <sup>1</sup>	Aroma	Ocorrência <sup>2</sup>	Concentração (%) <sup>3</sup>
Acetato de etila	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	70-93	doce, frutado	romã <sup>a</sup> , maracujá <sup>c</sup> , uva <sup>g</sup> , morango chinês <sup>h</sup> , amora <sup>i</sup> , frutas vermelhas <sup>i</sup> , pêra <sup>j</sup> , maçã <sup>j</sup>	480
Hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	72-87	herbal	romã <sup>a</sup> , maracujá <sup>c</sup> , ameixa <sup>d</sup> , uva <sup>e,g</sup> , melancia <sup>f</sup> , morango chinês <sup>h</sup> , amora <sup>i</sup> , hibisco <sup>j</sup> , frutas vermelhas <sup>i</sup> , maçã <sup>j</sup>	405
6-metil-5-hepten-2-ona	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	70-86	cítrico, frutado, floral	ameixa <sup>d</sup> , melancia <sup>f</sup> , uva <sup>g</sup> , morango chinês <sup>h</sup> , amora <sup>i</sup> , hibisco <sup>j</sup> , pêra <sup>j</sup> , maçã <sup>j</sup>	-
2-etil-hexanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	71-94	cítrico, floral	ameixa <sup>d</sup> , uva <sup>g</sup> , morango chinês <sup>h</sup> , amora <sup>i</sup> , frutas vermelhas <sup>i</sup> , pêra <sup>j</sup> , maçã <sup>j</sup>	845
Nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	78-94	cítrico	tamarindo <sup>b</sup> , ameixa <sup>d</sup> , melancia <sup>f</sup> , uva <sup>g</sup> , morango chinês <sup>h</sup> , amora <sup>i</sup> , hibisco <sup>j</sup> , frutas vermelhas <sup>i</sup> , pêra <sup>j</sup> , maçã <sup>j</sup> , acerola <sup>k</sup>	2660
Mentol	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	78-93	mentolado	morango chinês <sup>h</sup>	-
Decanal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	85-96	cítrico, floral, doce	ameixa <sup>d</sup> , uva <sup>g</sup> , hibisco <sup>j</sup> , frutas vermelhas <sup>i</sup> , pêra <sup>j</sup> , maçã <sup>j</sup> , acerola <sup>k</sup>	1480
Dodecanal	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	78-93	cítrico, floral	ameixa <sup>d</sup>	1100
Geranyl acetona	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	87-95	floral, frutado	tamarindo <sup>b</sup> , maracujá <sup>c</sup> , ameixa <sup>d</sup> , uva <sup>e,g</sup> , melancia <sup>f</sup> , pêra <sup>j</sup> , maçã <sup>j</sup> , acerola <sup>k</sup>	1407
Decanol	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	78-83	doce, floral	morango chinês <sup>h</sup>	1385
Beta-irone	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	66-72	doce, floral, berry	-	6473

<sup>1</sup> Probabilidade de ser o composto, de acordo com a biblioteca NIST do Software GCMS Lab Solutions.

<sup>2</sup> Relato de identificação ou quantificação do composto na fruta e/ou seu suco/extrato.

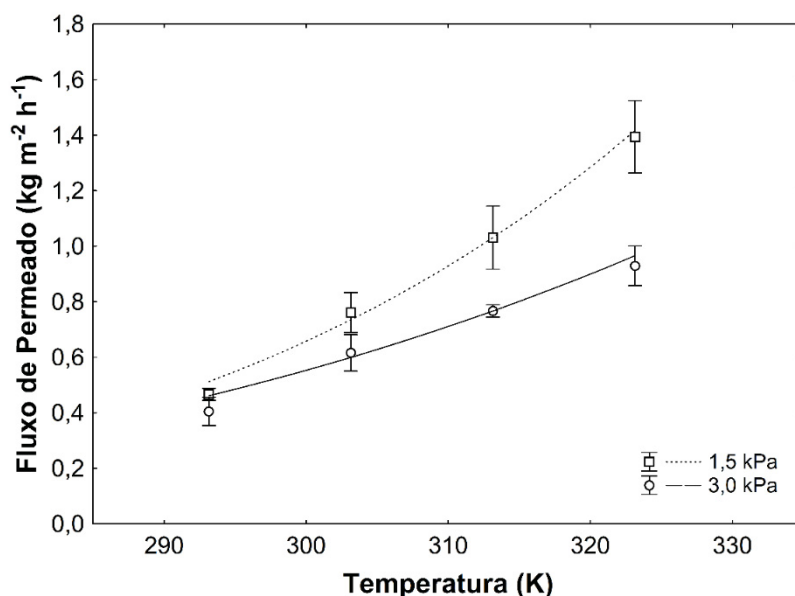
<sup>3</sup> Concentração média via pervaporação: razão entre áreas dos picos obtidos para os permeados e alimentação.

Referências: <sup>a</sup> Tripathi et al. (2014); <sup>b</sup> Lasekan e See (2015); <sup>c</sup> Pontes, Marques e Câmara (2009); <sup>d</sup> Reidel, Cioni e Pistelli (2017); <sup>e</sup> Pedroza et al. (2010); <sup>f</sup> Liu, He e Song (2018); <sup>g</sup> Wu et al. (2019); <sup>h</sup> Xu et al. (2014); <sup>i</sup> Zhu et al. (2018); <sup>j</sup> Perestrelo et al. (2019); <sup>k</sup> Pino e Marbot (2001)

#### 5.4.2 Influência das variáveis de processo na pervaporação

As variáveis temperatura e pressão afetaram significativamente ( $p \leq 0,05$ ) o fluxo de permeado do processo de pervaporação (FIGURA 5.20). A redução da pressão no lado do permeado causou aumento de 15 a 50 % do fluxo em todas as temperaturas avaliadas, sendo que o efeito foi maior conforme o aumento da temperatura. Isci, Sahin e Sumnu (2006) já observaram este comportamento na pervaporação de solução sintética de aromas do morango com membrana de PDMS. De acordo com os autores, a pressão é um parâmetro de grande importância na pervaporação, pois afeta diretamente o gradiente de potencial químico, força motriz do processo. A redução do vácuo aplicado no lado do permeado resulta em um menor gradiente de pressão parcial (alimentação x permeado) e, portanto, menor é a força motriz o que gera menor fluxo de permeado.

FIGURA 5.20 — FLUXO DE PERMEADO DA PERVAPORAÇÃO DO EXTRATO DE MURICI VERMELHO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PRESSÃO E TEMPERATURA<sup>1</sup>.



<sup>1</sup> Símbolos representam dados experimentais e linhas representam os resultados do modelo de Arrhenius.

A influência da temperatura no aumento do fluxo foi adequadamente representada pela equação de Arrhenius que se ajustou bem aos dados experimentais com coeficiente de correlação ( $R^2$ )  $> 0,98$  e erros aleatórios entre 3 e 5 %. A energia de ativação aparente ( $E_a$ ) foi de  $26,69 \pm 1,41$  e  $19,42 \pm 2,4$  kJ mol<sup>-1</sup> para as pressões de 1,5 e 3,0 kPa, respectivamente. Maior valor de  $E_a$  indica um comportamento mais

sensível à mudança de temperatura (CASTRO-MUÑOZ, 2019; MARTÍNEZ; TERESA SANZ; BELTRÁN, 2013) que ocorreu na condição de menor pressão. Este resultado está de acordo com o fundamento da pervaporação de que a força motriz da separação é o gradiente de potencial químico entre as fases da alimentação e permeado. Este gradiente é induzido pela redução da pressão parcial no lado do permeado que, por sua vez, é afetada pela pressão e temperatura. Portanto, quanto maior for a diferença de pressão e temperatura entre as fases, maior será o efeito no fluxo de permeado, corroborando o fato de que na condição de maior vácuo (1,5 kPa) o fluxo é mais sensível frente à mudança de temperatura.

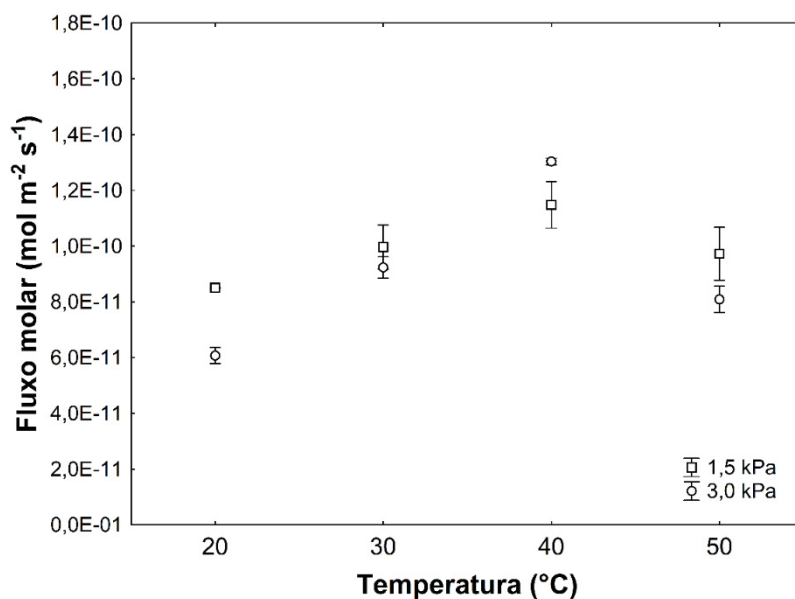
O aumento do fluxo global com aumento da temperatura de alimentação também já foi reportado na pervaporação com membrana de PDMS de extrato de ameixa (DAWIEC-LIŚNIEWSKA et al., 2018), suco de laranja (AROUJALIAN; RAISI, 2007) e de limão (RAFIA; AROUJALIAN; RAISI, 2011). A temperatura é um parâmetro importante pois afeta características dos compostos presentes na alimentação (difusividade e viscosidade) e na membrana (permeabilidade) e também na força motriz do processo. A elevação da temperatura causa um aumento na frequência e amplitude do movimento das cadeias poliméricas da membrana com consequente aumento dos volumes livres, facilitando a difusão dos compostos. Além disso, temperaturas mais elevadas geram maior grau de agitação das moléculas, aumentando a pressão de vapor. Este fenômeno afeta diretamente o gradiente de potencial químico (força motriz do processo) e, conseqüentemente, gera fluxos mais elevados (AROUJALIAN; RAISI, 2007; RAFIA; AROUJALIAN; RAISI, 2011). Embora o aumento da temperatura melhore o fluxo de permeado, há também a possibilidade de diminuir a seletividade do processo. Por isso, devem ser avaliados os fluxos individuais dos compostos a fim de garantir sua eficiência.

Na FIGURA 5.21 está representado o comportamento do fluxo molar do hexanol conforme o aumento da temperatura. Entre as temperaturas de 20 e 40 °C observa-se um aumento no fluxo individual em ambas as pressões, porém a 50 °C há um decréscimo entre 15 e 35 %, um exemplo de que o aumento indiscriminado da temperatura de operação com intuito de aumentar o fluxo de permeado nem sempre é a melhor opção visando a recuperação de aromas. Normalmente, os estudos de pervaporação de aromas são realizados com soluções sintéticas de concentração conhecida e reportam fluxos que aumentam ou diminuem em função da temperatura, geralmente seguindo o comportamento da equação de Arrhenius. No presente estudo

trata-se de uma solução real envolvendo diversos compostos orgânicos que, mesmo em baixas concentrações, podem interferir no comportamento termodinâmico da solução de alimentação com a membrana, como reportado por Weschenfelder et al (2015).

A temperatura afetou significativamente ( $p \leq 0,05$ ) apenas os fluxos molares obtidos na pressão de 3,0 kPa. Entre as pressões avaliadas os fluxos foram estatisticamente iguais ( $p \leq 0,05$ ) em quase todas as temperaturas, exceto a 20 °C, caso em que o fluxo é cerca de 40 % maior na pressão de 1,5 kPa. Portanto, em relação à permeação deste álcool específico, verifica-se que a utilização de um vácuo maior afeta o rendimento apenas em baixas temperaturas (20 °C) e o processo não deve ser conduzido acima de 40 °C.

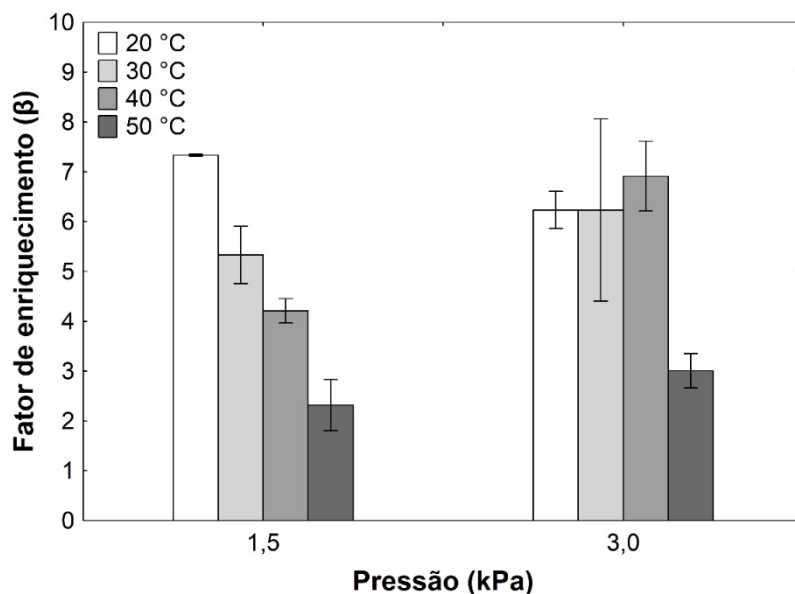
FIGURA 5.21 — FLUXO MOLAR DE HEXANOL EM DIFERENTES PRESSÕES E TEMPERATURAS.



A queda do fluxo molar a 50 °C pode ter ocorrido pela redução da concentração do composto no permeado. Como já discutido, temperaturas mais elevadas favorecem o mecanismo de sorção-difusão do processo, facilitando a permeação dos compostos na membrana. Porém, esta condição também favorece o fluxo de água que pode ter sido desproporcional a um possível aumento da passagem do álcool, causando assim a queda na concentração e, por consequência, no fluxo molar (PENG; LIU, 2003). Desta forma, mesmo ocorrendo os maiores valores de fluxo globais nesta temperatura, a separação é diminuída em virtude da diluição do permeado, o que torna o processo menos eficiente. A redução da concentração do

composto pode ser observada pelo fator de enriquecimento ( $\beta$ ) que relaciona sua concentração no permeado e na alimentação (FIGURA 5.22).

FIGURA 5.22 — FATOR DE ENRIQUECIMENTO ( $\beta$ ) DO HEXANOL EM DIFERENTES PRESSÕES E TEMPERATURAS.



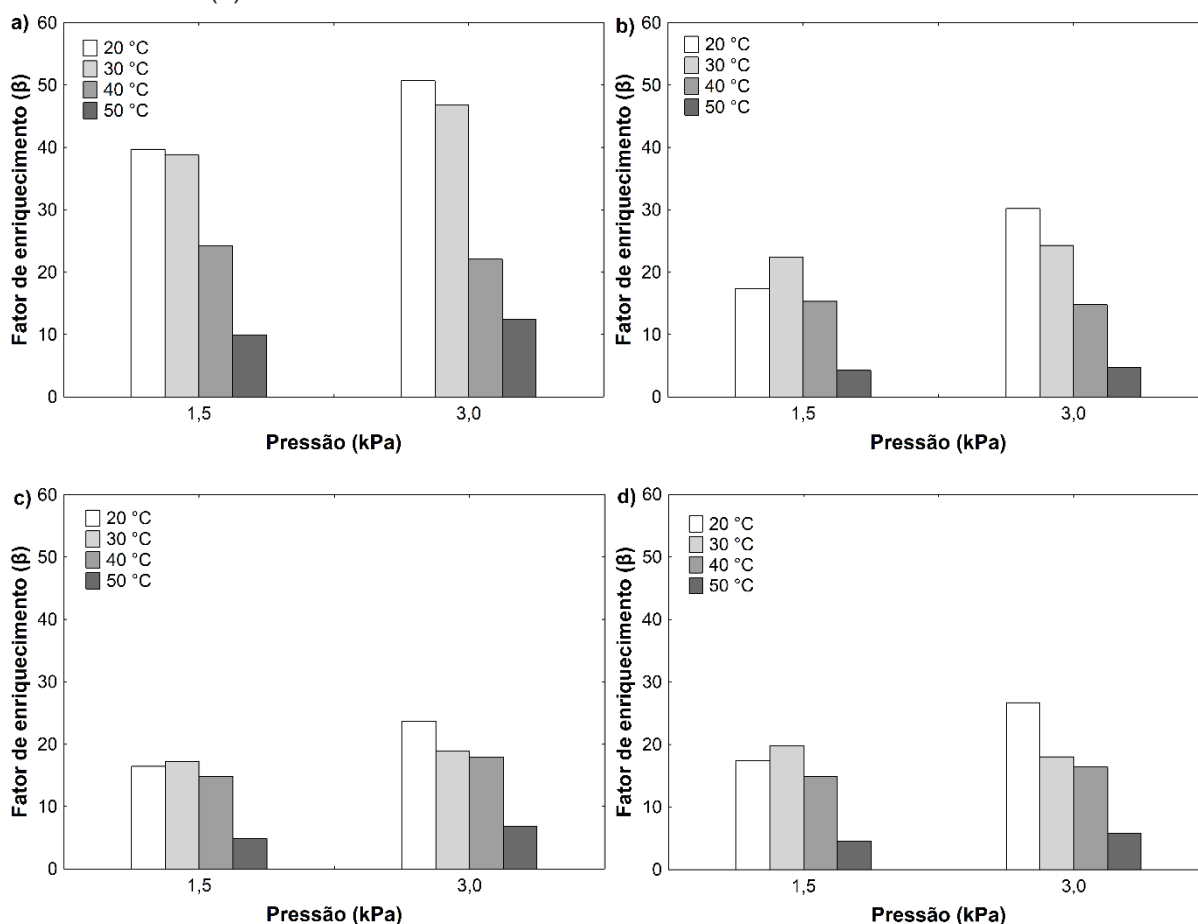
A redução do  $\beta$  a 50 °C nas duas pressões avaliadas pode indicar que, nesta condição, mesmo que possa ter ocorrido uma maior permeação do hexanol na membrana, o aumento da passagem da água e/ou outros compostos acabou reduzindo sua concentração no permeado. Este fenômeno é conhecido como *trade-off*, condição em que permeabilidade e seletividade apresentam comportamentos opostos, neste caso, ocorre aumento na permeabilidade e simultânea redução de seletividade (PENG et al., 2005). Nota-se também, que nas outras temperaturas houve decréscimo no enriquecimento a 1,5 kPa, condição em que o fluxo global foi maior, o que corrobora a discussão de que maior fluxo de permeado não significa necessariamente melhor eficiência de processo. Figoli et al (2010) também observaram redução no fator de enriquecimento do hexanol entre 30 a 50 °C durante a pervaporação de suco de kiwi utilizando membrana de PDMS a uma pressão de 0,66 kPa.

Embora não tenha sido possível quantificar outros compostos por meio de curvas de calibração, pode-se comparar as áreas (concentrações) dos picos obtidos nas amostras da alimentação e permeado daqueles que apresentaram maior frequência e probabilidade (nonanal, decanal e geranyl acetona). Na FIGURA 5.23

estão apresentadas simulações dos fatores de enriquecimento calculados pelas áreas obtidas dos compostos citados e dos aromáticos totais que fornece um panorama geral da capacidade de recuperação de aromas da pervaporação.

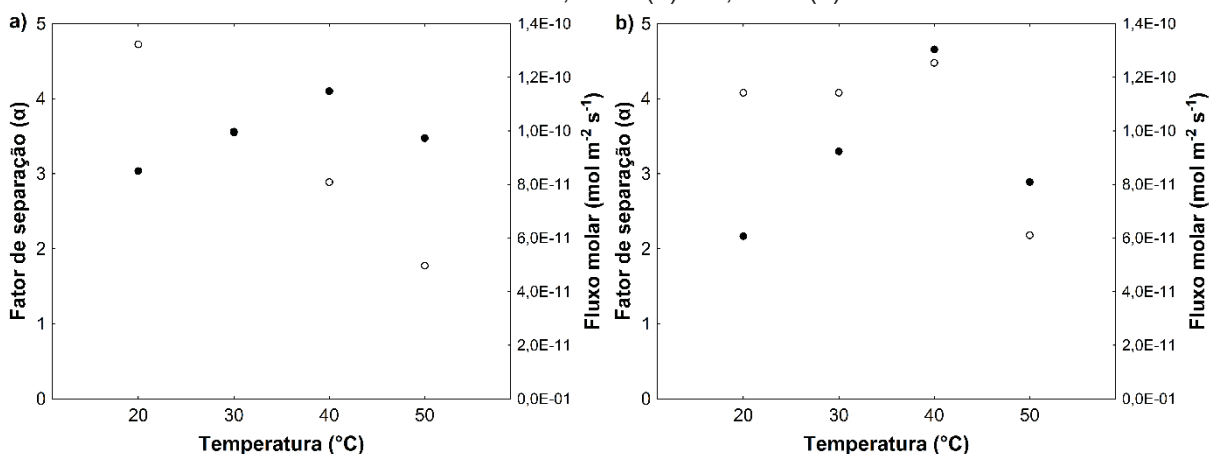
De maneira geral, o fator de enriquecimento é mais afetado pela temperatura que pela pressão dentro dos níveis avaliados. Em quase todos os casos o  $\beta$  é menor conforme aumenta-se a temperatura do processo, este fato pode estar associado ao fenômeno de *trade-off* citado anteriormente. Os valores de  $\beta$  obtidos a 20 °C foram maiores na condição de menor vácuo aplicado no permeado (3,0 kPa) em comparação aos obtidos a 1,5 kPa. Wijmans et al (1996) mostraram que a pervaporação possui uma característica peculiar que, em algumas condições, a separação pode ser melhorada pela diminuição da força motriz do processo. Neste caso, uma diminuição do vácuo no lado do permeado pode ter reduzido a vazão de água mas não ter afetado significativamente a vazão dos aromas.

FIGURA 5.23 — FATOR DE ENRIQUECIMENTO ( $\beta$ ) DO (a) NONANAL, (b) DECANAL, (c) GERANIL ACETONA E (d) AROMÁTICOS TOTAIS EM DIFERENTES TEMPERATURAS E PRESSÕES.



Para determinar a condição da temperatura de alimentação mais adequada na pervaporação, visando a concentração de compostos aromáticos do murici, seria necessário indicar qual ou quais as substâncias de maior interesse, para que o desempenho seja analisado no processo. Tomando como composto de referência o hexanol percebe-se que as melhores condições seriam de 30 e 40 °C nas pressões de 1,5 e 3,0 kPa, respectivamente, momento em que o fluxo molar e o fator de separação apresentam, de maneira simultânea, alto desempenho (FIGURA 5.24). Em resumo, pode-se dizer que a condição de 3,0 kPa e 40 °C é a mais adequada, pois o fluxo molar e a seletividade do hexanol são maiores que na condição de 1,5 kPa e 30 °C, portanto, o processo tem maior rendimento. Desta forma, verifica-se que para o composto em questão, a separação é mais favorecida pelo aumento da temperatura que por uma aplicação de maior vácuo dentro dos níveis avaliados.

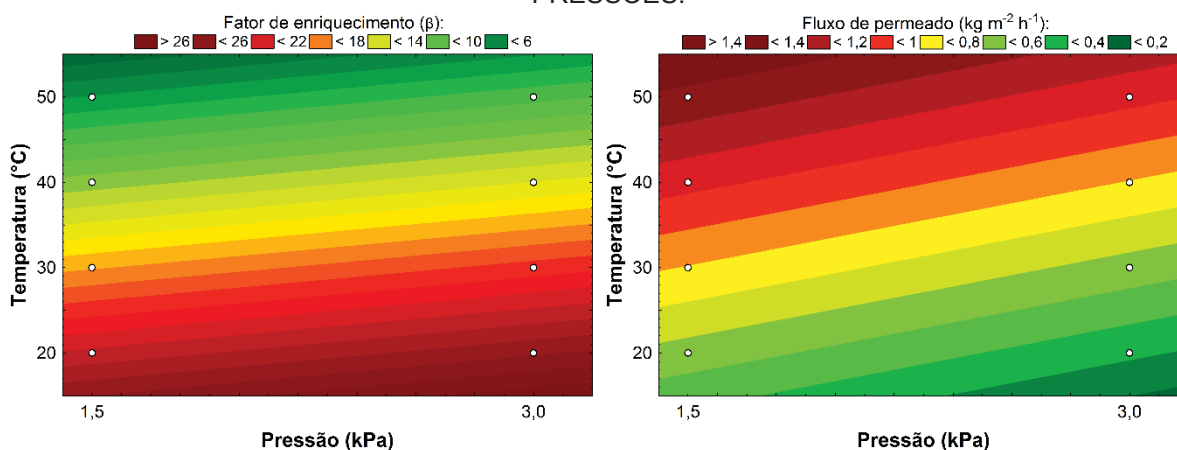
FIGURA 5.24 — FATOR DE SEPARAÇÃO ( $\alpha$ ) (o) E FLUXO MOLAR (●) DO HEXANOL NA PRESSÃO DE 1,5 kPa (a) E 3,0 kPa (b).



Na FIGURA 5.25 estão apresentadas os gráficos de contorno obtidos para o fator de enriquecimento dos aromáticos totais e para o fluxo de permeado nas condições de pressão e temperatura avaliadas. As respostas apresentam comportamento antagônicos: valores de  $\beta$  diminuem e valores de fluxo aumentam conforme o aumento da temperatura. Assim, verifica-se que na condição (20 °C e 3,0 kPa) de maior concentração de compostos, menor foi o fluxo de permeado. Desta forma, considerando a relação entre recuperação (fator de enriquecimento) e produtividade (fluxo de permeado), verifica-se que o processo é mais favorecido nas temperaturas intermediárias (30 e 40 °C) em ambas as pressões avaliadas, condição em que há boa concentração de compostos sem estar na região de fluxo de permeado

mínimo. Esta avaliação está de acordo com os resultados encontrados para o hexanol, porém, conforme foi discutido, os resultados podem variar de acordo com o composto de interesse e o objetivo do processo, especialmente por se tratar de uma solução real de composição complexa.

FIGURA 5.25 — GRÁFICO DE CONTORNO PARA O FATOR DE ENRIQUECIMENTO ( $\beta$ ) DOS AROMÁTICOS TOTAIS E FLUXO DE PERMEADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS E PRESSÕES.



De maneira geral, observa-se que a pervaporação foi eficaz no objetivo de concentrar compostos aromáticos do extrato de murici vermelho sem a necessidade de empregar temperaturas elevadas e alto vácuo, o que representa vantagens econômicas por reduzir o consumo de energia requerido.



## 6 CONCLUSÕES

O murici vermelho apresenta-se como uma boa fonte de compostos bioativos, especialmente antocianinas, que podem ser facilmente extraídos em meio aquoso, gerando um produto de valor agregado para uso da indústria de alimentos. Os fatores avaliados (tempo, temperatura, proporção líquido:sólido, tamanho de partícula) afetaram significativamente o rendimento da extração. A condição de extração que apresentou melhor aproveitamento do fruto como fonte de antocianinas e fenólicos foi de: 50 °C, 30 minutos, proporção de 100 g solvente: 1 g de sólido e diâmetro médio de partícula > 0,72 mm. O uso do ultrassom e enzimas não foi efetivo na intensificação da extração de bioativos do murici vermelho nas condições avaliadas, resultando em redução destes em alguns casos. Assim, a aplicação de um meio aquecido e adição de ácido cítrico como estabilizante, mostrou ser uma opção viável e de menor custo para obtenção do extrato.

A cinética de extração apresentou comportamento padrão de extração sólido-líquido, se aproximando do equilíbrio no intervalo avaliado (120 min). Os modelos de Peleg e Difusivo apresentaram os melhores ajustes aos dados experimentais, indicando que a taxa, o rendimento e o coeficiente de difusão da extração aumentam conforme a temperatura. Os coeficientes de difusão obtidos nas diferentes temperaturas seguem a equação de Arrhenius. Dados de extração independentes dos utilizados da modelagem validaram o uso do modelo difusivo como ferramenta de predição na extração aquosa do murici vermelho visando compostos bioativos.

O extrato bruto de murici vermelho foi clarificado de modo satisfatório pelas membranas de microfiltração (MF-PEI: polieterimida, MF-AI:  $\alpha$ -alumina) e ultrafiltração (UF-PES: polietersulfona), removendo ~100 % da turbidez. O fluxo de permeado aumentou conforme a pressão transmembrana aplicada, sendo que os valores foram significativamente maiores para MF em comparação com a UF. A membrana MF-PEI apresentou coeficientes de rejeição de bioativos e capacidade antioxidante significativamente inferiores aos obtidos pela MF-AI e UF-PES, sendo a alternativa mais viável para obtenção de extrato clarificado com baixa perda de compostos bioativos. A clarificação pela MF-PEI em batelada apresentou fluxo de permeado praticamente constante durante 75 min de operação mesmo com a remoção de 90 % do volume inicial de alimentação. O processo teve como maior resistência a membrana e foi pouco influenciado pelo *fouling*, fator que geralmente dificulta a

aplicação de processamento por membranas por reduzir significativamente a produtividade.

O extrato de murici vermelho apresentou boa estabilidade quando armazenado sob refrigeração (4 °C). A clarificação e a adição de ácido cítrico aumentaram a estabilidade das antocianinas nessa condição, aumentando o tempo de meia-vida em 160 e 70 % em média, respectivamente.

A pervaporação mostrou-se eficiente na concentração dos compostos aromáticos contidos do extrato de murici vermelho. Um perfil exploratório dos possíveis compostos que compõem o aroma do extrato aquoso do murici vermelho pôde ser obtido pela primeira vez. O fluxo de permeado global foi maior na condição de maior vácuo aplicado (1,5 kPa) e na maior temperatura (50 °C). No entanto, considerando a recuperação de aromáticos totais, o processo deve ser conduzido em temperaturas intermediárias (30 e 40 °C).

O murici vermelho pode ser considerado uma matéria-prima de grande potencial para obtenção de extratos aquosos com altas concentrações de bioativos e de frações aromáticas concentradas. Seu uso pela indústria de alimentos pode gerar produtos de alto valor agregado, incentivando sua produção.

## REFERÊNCIAS

ABDELKARIM, Guaadaoui; SOUMAYA, Benaicha; NAIMA, Elmajdoub; MOHAMMED, Bellaoui; ABDELLAH, Hamal. What is a Bioactive Compound? A Combined Definition for a Preliminary Consensus. **International Journal of Nutrition and Food Sciences**, [S. l.], v. 3, n. 3, p. 174–179, 2014. DOI: 10.11648/j.ijnfs.20140303.16. Disponível em: <http://www.sciencepublishinggroup.com/j/ijnfs>.

ALESSANDRO, Leandro Galván D.; DIMITROV, Krasimir; VAUCHEL, Peggy; NIKOV, Iordan. Kinetics of ultrasound assisted extraction of anthocyanins from Aronia melanocarpa (black chokeberry) wastes. **Chemical Engineering Research and Design**, [S. l.], v. 92, p. 1818–1826, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.020>.

ÁLVAREZ, S. et al. New integrated membrane process for producing clarified apple juice and apple juice aroma concentrate. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 46, n. 2, p. 109–125, 2000. DOI: 10.1016/S0308-8146(00)00139-4.

ALVES FILHO, Elenilson G.; SILVA, Lorena Mara A.; DE BRITO, Edy S.; WURLITZER, Nedio Jair; FERNANDES, Fabiano A. N.; RABELO, Maria Cristiane; FONTELES, Thatyane V.; RODRIGUES, Sueli. Evaluation of thermal and non-thermal processing effect on non-prebiotic and prebiotic acerola juices using <sup>1</sup>H qNMR and GC–MS coupled to chemometrics. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 265, p. 23–31, 2018. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.05.038. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.038>.

ALVES, Klayton Marcel Prestes; SILVA, Bruno José Gonçalves Da; SCHEER, Agnes de Paula. Beer aroma recovery and dealcoholisation by a two-step pervaporation process. **Journal of the Institute of Brewing**, [S. l.], v. 126, n. 1, p. 67–76, 2019. DOI: 10.1002/jib.587.

ANVISA. **Resolução - RDC nº 8, de 6 de março de 2013. Dispõe sobre a aprovação de uso de aditivos alimentares para produtos de frutas e de vegetais e geleia de mocotó.** Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2013. Disponível em: [http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0008\\_06\\_03\\_2013.html](http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0008_06_03_2013.html). Acesso em: 20 maio. 2020.

ARNOUS, Anis; MEYER, Anne S. Discriminated release of phenolic substances from red wine grape skins (*Vitis vinifera* L.) by multicomponent enzymes treatment. **Biochemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 49, n. 1, p. 68–77, 2010. DOI: 10.1016/j.bej.2009.11.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2009.11.012>.

AROIJALIAN, Abdolreza; RAISI, Ahmadreza. Recovery of volatile aroma components from orange juice by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 303, p. 154–161, 2007. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.07.004.

ASSIS, André von Randow De; BIZZO, Humberto Ribeiro; MATTA, Virgínia Martins

Da; CABRAL, Lourdes Maria Corrêa. Recuperação e concentração de componentes do aroma de caju (*Anacardium occidentale* L.) por pervaporação. **Food Science and Technology (Campinas)**, [S. l.], v. 27, n. 2, p. 349–354, 2007. DOI: 10.1590/s0101-20612007000200024.

BALYAN, Upasna; VERMA, Satya Pal; SARKAR, Biswajit. Phenolic compounds from *Syzygium cumini* (L.) Skeels leaves: Extraction and membrane purification. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, [S. l.], v. 12, n. February 2018, p. 43–58, 2019. DOI: 10.1016/j.jarmap.2018.12.002. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2018.12.002>.

BANDEIRA REIDEL, Rose Vanessa; CIONI, Pier Luigi; PISTELLI, Luisa. Volatile emission of different plant parts and fruit development from Italian cherry plums (*Prunus cerasifera* and *P. cerasifera* ‘Pissardii’). **Biochemical Systematics and Ecology**, [S. l.], v. 75, p. 10–17, 2017. DOI: 10.1016/j.bse.2017.10.001. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bse.2017.10.001>.

BELWAL, Tarun; DHYANI, Praveen; BHATT, Indra D.; RAWAL, Ranbeer Singh; PANDE, Veena. Optimization extraction conditions for improving phenolic content and antioxidant activity in *Berberis asiatica* fruits using response surface methodology (RSM). **Food Chemistry**, [S. l.], v. 207, p. 115–124, 2016. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.03.081. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.03.081>.

BENZIE, I.; STRAIN, J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: The FRAP assay. **Analytical Biochemistry**, [S. l.], v. 239, p. 70–76, 1996. DOI: 10.1006/abio.1996.0292.

BERK, Zeki. Membrane Processes. In: TAYLOR, Steve L. (org.). **Food Process Engineering and Technology**. London: Academic Press, 2009. p. 233–258.

BERNHOF, Aksel. A brief review on bioactive compounds in plants. In: (Aksel Bernhoft, Org.) BIOACTIVE COMPOUNDS IN PLANTS-BENEFITS AND RISKS FOR MAN AND ANIMALS 2010, Oslo. **Anais** [...]. Oslo: The Norwegian Academy of Science and Letters, 2010. p. 11–17. DOI: 10.1016/j.yexcr.2006.04.012.

BHATTACHARJEE, Chiranjit; SAXENA, V. K.; DUTTA, Suman. Fruit juice processing using membrane technology: A review. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, [S. l.], v. 43, p. 136–153, 2017. DOI: 10.1016/j.ifset.2017.08.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2017.08.002>.

BLACKHALL, Melanie L.; BERRY, Rachael; DAVIES, Noel W.; WALLS, Justin T. Optimized extraction of anthocyanins from Reid Fruits *Prunus avium* “Lapins” cherries. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 256, p. 280–285, 2018. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.02.137. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.137>.

BONFIGLI, M.; GODOY, E.; REINHEIMER, M. A.; SCENNA, N. J. Comparison between conventional and ultrasound-assisted techniques for extraction of anthocyanins from grape pomace. Experimental results and mathematical

modeling. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 207, p. 56–72, 2017. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2017.03.011.

BORAZAN, Alev Akpınar; BOZAN, Berrin. The influence of pectolytic enzyme addition and prefermentative mash heating during the winemaking process on the phenolic composition of Okuzgozu red wine. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 138, n. 1, p. 389–395, 2013. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.10.099. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.10.099>.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVÉLIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, [S. l.], v. 28, n. 1, p. 25–30, 1995. DOI: 10.1016/S0023-6438(95)80008-5.

BRUGGEN, Bart Van Der; VANDECASTEELE, Carlo; GESTEL, Tim Van; DOYEN, Wim; LEYSEN, Roger. A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. **Environmental Progress**, [S. l.], v. 22, n. 1, p. 46–56, 2003. DOI: 10.1002/ep.670220116.

BUCIĆ-KOJIĆ, Ana; PLANINIĆ, Mirela; TOMAS, Srećko; BILIĆ, Mate; VELIĆ, Darko. Study of solid-liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 81, p. 236–242, 2007.

BUENO, Julia Martín; SÁEZ-PLAZA, Purificación; RAMOS-ESCUADERO, Fernando; JIMÉNEZ, Ana Maria; FETT, Roseane; ASUERO, Agustin G. Analysis and Antioxidant Capacity of Anthocyanin Pigments. Part II: Chemical Structure, Color, and Intake of Anthocyanins. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 42, n. 2, p. 126–151, 2012. DOI: 10.1080/10408347.2011.632314.

BUVÉ, Carolien; KEBEDE, Biniam T.; DE BATSELIER, Cédric; CARRILLO, Celia; PHAM, Huong T. T.; HENDRICKX, Marc; GRAUWET, Tara; VAN LOEY, Ann. Kinetics of colour changes in pasteurised strawberry juice during storage. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 216, p. 42–51, 2018. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2017.08.002.

CACACE, J. E.; MAZZA, G. Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 59, p. 379–389, 2003. DOI: 10.1016/S0260-8774(02)00497-1.

CALDAS, Thais W. et al. Phenolic compounds recovery from grape skin using conventional and non-conventional extraction methods. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 111, p. 86–91, 2018. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.10.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.012>.

CAMMACK, Richard; ATTWOOD, Teresa K.; CAMPBELL, Peter N.; PARISH, J. Howard; SMITH, Anthony D.; STIRLING, John L.; VELLA, Francis (ORG.). **OXFORD DICTIONARY OF BIOCHEMISTRY AND MOLECULAR BIOLOGY**. 2. ed. Oxônia: Oxford University Press, 2006. DOI: 10.1093/acref/9780198529170.001.0001.

CARDOZO JUNIOR, Euclides Lara; DONADUZZI, Carmen Maria; FERRARESE-FILHO, Osvaldo; FRIEDRICH, Juliana Cristhina; GONELA, Adriana; STURION, José Alfredo. Quantitative genetic analysis of methylxanthines and phenolic

compounds in mate progenies. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, [S. l.], v. 45, n. 2, p. 171–177, 2010. DOI: 10.1590/S0100-204X2010000200008.

CASAGRANDE, Maira; ZANELA, Juliano; WAGNER, Américo; BUSSO, Cleverson; WOUK, Jéssica; IURCKEVICZ, Genice; MONTANHER, Paula Fernandes; YAMASHITA, Fabio; MALFATTI, Carlos Ricardo Maneck. Influence of time, temperature and solvent on the extraction of bioactive compounds of *Baccharis dracunculifolia*: In vitro antioxidant activity, antimicrobial potential, and phenolic compound quantification. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 125, p. 207–219, 2018. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.08.088. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.08.088>.

CASSANO, A.; FIGOLI, A.; TAGARELLI, A.; SINDONA, G.; DRIOLI, E. Integrated membrane process for the production of highly nutritional kiwifruit juice. **Desalination**, [S. l.], v. 189, p. 21–30, 2006. DOI: 10.1016/j.desal.2005.06.009.

CASSANO, Alfredo. Fruit Juices. In: TAMIME, A. Y. (org.). **Membrane Processing**. Chichester: Blackwell Publishing Ltd, 2013. p. 262–277. DOI: 10.1002/9781118406281.ch22.

CASSANO, Alfredo; CONIDI, Carmela; DRIOLI, Enrico. Clarification and concentration of pomegranate juice (*Punica granatum* L.) using membrane processes. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 107, p. 366–373, 2011. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2011.07.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.07.002>.

CASSANO, Alfredo; DE LUCA, Giorgio; CONIDI, Carmela; DRIOLI, Enrico. Effect of polyphenols-membrane interactions on the performance of membrane-based processes. A review. **Coordination Chemistry Reviews**, [S. l.], v. 351, p. 45–75, 2017. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.06.013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.013>.

CASSANO, Alfredo; DONATO, L.; DRIOLI, E. Ultrafiltration of kiwifruit juice: Operating parameters, juice quality and membrane fouling. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 79, n. 2, p. 613–621, 2007. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2006.02.020.

CASTAÑEDA-OVANDO, Araceli; PACHECO-HERNÁNDEZ, Ma de Lourdes; PÁEZ-HERNÁNDEZ, Ma Elena; RODRÍGUEZ, José A.; GALÁN-VIDAL, Carlos Andrés. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 113, n. 4, p. 859–871, 2009. DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.09.001.

CASTRO-MUÑOZ, Roberto. Pervaporation: The emerging technique for extracting aroma compounds from food systems. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 253, p. 27–39, 2019. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2019.02.013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.02.013>.

CHATHAM, Laura A.; HOWARD, Jay E.; JUVIK, John A. A natural colorant system from corn: Flavone-anthocyanin copigmentation for altered hues and improved shelf life. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 310, n. April, p. 125734, 2020. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125734. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125734>.

CHEMAT, F.; ROMBAUT, N.; SICAIRE, A. G.; MEULLEMIESTRE, A.; FABIANO-TIXIER, A. S.; ABERT-VIAN, M. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 34, p. 540–560, 2017. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.06.035. Disponível em: <http://www.embase.com/search/results?subaction=viewrecord&from=export&id=L610994811%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.035>.

CHEYNIER, Véronique; DUEÑAS-PATON, Montserrat; SALAS, Erika; MAURY, Chantal; SOUQUET, Jean Marc; SARNI-MANCHADO, Pascale; FULCRAND, Hélène. Structure and properties of wine pigments and tannins. **American Journal of Enology and Viticulture**, [S. l.], v. 57, n. 3, p. 298–305, 2006.

CISSÉ, Mady; BOHUON, Philippe; SAMBE, Falillou; KANE, Cheikhou; SAKHO, Mama; DORNIER, Manuel. Aqueous extraction of anthocyanins from Hibiscus sabdariffa: Experimental kinetics and modeling. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 109, n. 1, p. 16–21, 2012. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2011.10.012.

CISSE, Mady; VAILLANT, Fabrice; SORO, Doudjo; REYNES, Max; DORNIER, Manuel. Crossflow microfiltration for the cold stabilization of roselle (Hibiscus sabdariffa L.) extract. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 106, n. 1, p. 20–27, 2011. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2011.04.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.04.001>.

CLIFFORD, Michael N. Anthocyanins – nature, occurrence and dietary burden. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [S. l.], v. 80, p. 1063–1072, 2000.

COFFANI-NUNES, João Vicente; AZZOLINI, Aline Prestes; MORGANTE, Patrícia Gleydes. Morphological characterization of fruits and in vitro germination of *Byrsonima ligustrifolia* A. Juss. (Malpighiaceae). **Communications in Plant Sciences**, [S. l.], v. 2, n. 3–4, p. 121–123, 2012.

CONIDI, Carmela; CASSANO, Alfredo; CAIAZZO, Francesca; DRIOLI, Enrico. Separation and purification of phenolic compounds from pomegranate juice by ultrafiltration and nanofiltration membranes. [S. l.], v. 195, p. 1–13, 2017. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2016.09.017.

CRANK, J. **THE MATHEMATICS OF DIFFUSION**. 2. ed. Bristol: Clarendon Press Oxford, 1975.

CROZIER, Alan; JAGANATH, Indu B.; CLIFFORD, Michael N. Phenols, polyphenols and tannins: an overview. In: CROZIER, Alan; CLIFFORD, Michael N.; AHIHARA, Hiroshi (org.). **Plant Secondary Metabolites: Occurrence, Structure and Role in the Human Diet**. Hoboken: Blackwell Publishing Ltd, 2006. DOI: 10.1002/anie.200685491. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200685491>.

ĆUJIĆ, Nada; ZDUNIĆ, Gordana; PLJEVLJAKUŠIĆ, Dejan; JANKOVIĆ, Teodora; IBRIĆ, Svetlana; ŠAVIKIN, Katarina. Optimization of polyphenols extraction from dried chokeberry using maceration as traditional technique. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 201, p. 1–10, 2016. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.05.041.

*I.*, v. 194, p. 135–142, 2015. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.08.008.

CUPERUS, F. Petrus; NIJHUIS, Herry H. Applications of membrane technology to food processing. **Trends in Food Science and Technology**, [*S. I.*], v. 4, n. 9, p. 277–282, 1993.

DA PORTO, Carla; NATOLINO, Andrea. Extraction kinetic modelling of total polyphenols and total anthocyanins from saffron floral bio-residues: Comparison of extraction methods. **Food Chemistry**, [*S. I.*], v. 258, n. November 2017, p. 137–143, 2018. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.03.059.

DALAGNOL, Luíza M. G.; DAL MAGRO, Lucas; SILVEIRA, Vitória C. C.; RODRIGUES, Eliseu; MANFROI, Vitor; RODRIGUES, Rafael C. Combination of ultrasound, enzymes and mechanical stirring: A new method to improve *Vitis vinifera* Cabernet Sauvignon must yield, quality and bioactive compounds. **Food and Bioproducts Processing**, [*S. I.*], v. 105, p. 197–204, 2017. DOI: 10.1016/j.fbp.2017.07.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2017.07.009>.

DAUFIN, G.; ESCUDIER, J. P.; CARRÈRE, H.; BÉROT, S.; FILLAUDEAU, L.; DECLoux, M. Recent and Emerging Applications of Membrane Processes in the Food and Dairy Industry. **Food and Bioproducts Processing**, [*S. I.*], v. 79, n. 2, p. 89–102, 2001. DOI: 10.1205/096030801750286131. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960308501702441>.

DAVIS, Charles C.; ANDERSON, William R. A complete generic phylogeny of Malpighiaceae inferred from nucleotide sequence data and morphology. **American Journal of Botany**, [*S. I.*], v. 97, n. 12, p. 2031–2048, 2010. DOI: 10.3732/ajb.1000146.

DAWIEC-LIŚNIEWSKA, Anna; SZUMNY, Antoni; PODSTAWCZYK, Daria; WITEK-KROWIAK, Anna. Concentration of natural aroma compounds from fruit juice hydrolates by pervaporation in laboratory and semi-technical scale. Part 1. Base study. **Food Chemistry**, [*S. I.*], v. 258, n. March, p. 63–70, 2018. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.03.023.

DE PASCUAL-TERESA, Sonia; SANCHEZ-BALLESTA, Maria Teresa. Anthocyanins: From plant to health. **Phytochemistry Reviews**, [*S. I.*], v. 7, n. 2, p. 281–299, 2008. DOI: 10.1007/s11101-007-9074-0.

DEFILIPPI, Bruno G.; MANRÍQUEZ, Daniel; LUENGWILAI, Kietsuda; GONZÁLEZ-AGÜERO, Mauricio. Aroma Volatiles: Biosynthesis and Mechanisms of Modulation During Fruit Ripening. **Advances in Botanical Research**, [*S. I.*], v. 50, n. 08, p. 1–37, 2009. DOI: 10.1016/S0065-2296(08)00801-X.

DELGADO-VARGAS, Francisco; PAREDES-LÓPEZ, Octavio. **Natural Colorants for Food and Nutraceutical Uses**. [s.l.]: CRC Press, 2002.

DENEV, Petko; CIZ, Milan; AMBROZOVA, Gabriela; LOJEK, Antonin; YANAKIEVA, Irina; KRATCHANOVA, Maria. Solid-phase extraction of berries' anthocyanins and evaluation of their antioxidative properties. **Food Chemistry**, [*S. I.*], v. 123, n. 4, p. 1055–1061, 2010. DOI: 10.1016/j.foodchem.2010.05.061.



DESTANI, Fitim; CASSANO, Alfredo; FAZIO, Alessia; VINCKEN, Jean Paul; GABRIELE, Bartolo. Recovery and concentration of phenolic compounds in blood orange juice by membrane operations. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 117, n. 3, p. 263–271, 2013. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2013.03.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.03.001>.

DINKOVA, Rada; HEFFELS, Peter; SHIKOV, Vasil; WEBER, Fabian; SCHIEBER, Andreas; MIHALEV, Kiril. Effect of enzyme-assisted extraction on the chilled storage stability of bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) anthocyanins in skin extracts and freshly pressed juices. **Food Research International**, [S. l.], v. 65, n. PA, p. 35–41, 2014. DOI: 10.1016/j.foodres.2014.05.066.

DOWNES, J. W. Equipment for extraction and processing of soft and pome fruit juices. *In: Production and Packaging of Non-Carbonated Fruit Juices and Fruit Beverages*. 2. ed. Dordrecht: Springer, 1995. p. 197–220. DOI: 10.1016/0144-8617(94)90027-2.

DUTTA, Binay K. Membrane separation. *In: DUTTA, Binay K. (org.). Principles of mass transfer and separation processes*. New Dheli: PHI Learning Private Limited, 2009. p. 728–822.

ESPADA-BELLIDO, Estrella; FERREIRO-GONZÁLEZ, Marta; CARRERA, Ceferino; PALMA, Miguel; BARROSO, Carmelo G.; BARBERO, Gerardo F. Optimization of the ultrasound-assisted extraction of anthocyanins and total phenolic compounds in mulberry (*Morus nigra*) pulp. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 219, p. 23–32, 2017. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.09.122. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.122>.

ESPINASSE, Benjamin; BACCHIN, Patrice; AIMAR, Pierre. Filtration method characterizing the reversibility of colloidal fouling layers at a membrane surface: Analysis through critical flux and osmotic pressure. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 320, n. 2, p. 483–490, 2008. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.01.023.

ESPINOZA-PÉREZ, J. D.; VARGAS, A.; ROBLES-OLVERA, V. J.; RODRÍGUEZ-JIMENES, G. C.; GARCÍA-ALVARADO, M. A. Mathematical modeling of caffeine kinetic during solid-liquid extraction of coffee beans. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 81, n. 1, p. 72–78, 2007. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2006.10.011.

FERNANDES, Iva; FARIA, Ana; CALHAU, Conceição; DE FREITAS, Victor; MATEUS, Nuno. Bioavailability of anthocyanins and derivatives. **Journal of Functional Foods**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 54–66, 2014. DOI: 10.1016/j.jff.2013.05.010.

FIGOLI, A.; TAGARELLI, A.; CAVALIERE, B.; VOCI, C.; SINDONA, G.; SIKDAR, S. K.; DRIOLI, E. Evaluation of pervaporation process of kiwifruit juice by SPME-GC/Ion Trap Mass Spectrometry. **Desalination**, [S. l.], v. 250, n. 3, p. 1113–1117, 2010. DOI: 10.1016/j.desal.2009.09.120. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.120>.

FRANCIS, F. J.; MARKAKIS, Pericles C. Food colorants: Anthocyanins. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [S. l.], v. 28, n. 4, p. 273–314, 1989. DOI:

10.1080/10408398909527503.

GALANAKIS, Charis M. Introduction. *In*: GALANAKIS, Charis M. (org.). **Nutraceutical and Functional Food Components - Effects of Innovative Processing Techniques**. London: Nikki Levy, 2017.

GARCIA-MENDOZA, Maria P.; PAULA, Julia T.; PAVIANI, Losiane C.; CABRAL, Fernando A.; MARTINEZ-CORREA, Hugo A. Extracts from mango peel by-product obtained by supercritical CO<sub>2</sub> and pressurized solvent processes. **LWT - Food Science and Technology**, [S. l.], v. 62, n. 1, p. 131–137, 2015. DOI: 10.1016/j.lwt.2015.01.026. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2015.01.026>.

GAROFULIC, Ivona Elez; DRAGOVIC-UZELAC, Verica; JAMBRAK, Anet Rezek; JUKIC, Marijana. The effect of microwave assisted extraction on the isolation of anthocyanins and phenolic acids from sour cherry Marasca (*Prunus cerasus* var. Marasca). **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 117, p. 437–442, 2013. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2012.12.043.

GERKE, Isabel B. B. **EXTRATO AQUOSO DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis* St. Hill) CLARIFICADO: EXTRAÇÃO EM BATELADA E PROCESSAMENTO POR MEMBRANAS**. 2016. Universidade Federal do Paraná, [S. l.], 2016.

GERKE, Isabel B. B.; HAMERSKI, Fabiane; SCHEER, Agnes P.; SILVA, Vitor R. Clarification of crude extract of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) by membrane processes: Analysis of fouling and loss of bioactive compounds. **Food and Bioproducts Processing**, [S. l.], v. 2, p. 204–212, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2016.12.008>.

GIUSTI, Mónica M.; WROLSTAD, Ronald E. Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-visible Spectroscopy. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**2, [S. l.], p. 19–31, 2001. DOI: 10.1002/0471709085.ch18.

GOMES, Raimundo Pimentel. **Fruticultura Brasileira**. São Paulo: Nobel, 2007.

GUERRERO, M. Sánchez; TORRES, J. Sineiro; NUÑEZ, María José. Extraction of polyphenols from white distilled grape pomace: Optimization and modelling. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 99, n. 5, p. 1311–1318, 2008. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.02.009.

HABERT, Alberto Cláudio; BORGES, Cristiano Piacsek; NOBREGA, Ronaldo. **Processos de Separação por Membranas**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HELDMAN, Dennis R.; LUND, Daryl B. **Handbook of Food Engineering**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, 2007.

INC, Ionics. Membrane technology benefits the food processing industry. **Filtration and Separation**, [S. l.], v. 41, n. 8, p. 32–33, 2004.

ISCI, Asli; SAHIN, Serpil; SUMNU, Gulum. Recovery of strawberry aroma compounds by pervaporation. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 75, n. 1, p. 36–42, 2006. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.03.048.

JIMENEZ-GARCIA, Sandra Neli; GUEVARA-GONZALEZ, Ramon Gerardo; MIRANDA-LOPEZ, Rita; FEREGRINO-PEREZ, Ana Angelica; TORRES-PACHECO, Irineo; VAZQUEZ-CRUZ, Moises Alejandro. Functional properties and quality characteristics of bioactive compounds in berries: Biochemistry , biotechnology , and genomics. **Food Research International**, [S. l.], v. 54, p. 1195–1207, 2013. DOI: 10.1016/j.foodres.2012.11.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2012.11.004>.

JING, P.; GIUSTI, M. M. Effects of extraction conditions on improving the yield and quality of an anthocyanin-rich purple corn (*Zea mays* L.) color extract. **Journal of Food Science**, [S. l.], v. 72, n. 7, p. 363–368, 2007. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2007.00441.x.

JU, Zhi Yong; HOWARD, Luke R. Effects of solvent and temperature on pressurized liquid extraction of anthocyanins and total phenolics from dried red grape skin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. l.], v. 51, n. 18, p. 5207–5213, 2003. DOI: 10.1021/jf0302106.

KADERIDES, Kyriakos; PAPAIOKONOMOU, Lygeri; SERAFIM, Melania; GOULA, Athanasia M. Microwave-assisted extraction of phenolics from pomegranate peels: Optimization, kinetics, and comparison with ultrasounds extraction. **Chemical Engineering and Processing**, [S. l.], v. 137, p. 1–11, 2019. DOI: 10.1016/j.cep.2019.01.006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.01.006>.

KANEKASHI, S.; NAGAI, K. Fundamentals and Perspectives for Pervaporation. *In: Comprehensive Membrane Science and Engineering*. [s.l: s.n.]. v. 2p. 243–271. DOI: 10.1016/B978-0-08-093250-7.00040-2.

KHAN, Muhammad Kamran; ABERT-VIAN, Maryline; FABIANO-TIXIER, Anne Sylvie; DANGLES, Olivier; CHEMAT, Farid. Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides) from orange (*Citrus sinensis* L.) peel. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 119, n. 2, p. 851–858, 2010. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.08.046. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.08.046>.

KIRCA, Ayşegül; ÖZKAN, Mehmet; CEMEROĞLU, Bekir. Stability of black carrot anthocyanins in various fruit juices and nectars. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 97, n. 4, p. 598–605, 2006. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.05.036.

KONCZAK, Izabela; ZHANG, Wei. Anthocyanins — More Than Nature ' s Colour. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, [S. l.], v. 5, p. 239–240, 2004.

KONG, Jin Ming; CHIA, Lian Sai; GOH, Nghoh Khang; CHIA, Tet Fatt; BROUILLARD, R. Analysis and biological activities of anthocyanins. **Phytochemistry**, [S. l.], v. 64, n. 5, p. 923–933, 2003. DOI: 10.1016/S0031-9422(03)00438-2.

KOROKNAI, Balázs; CSANÁDI, Zsófia; GUBICZA, László; BÉLAFI-BAKÓ, Katalin. Preservation of antioxidant capacity and flux enhancement in concentration of red fruit juices by membrane processes. **Desalination**, [S. l.], v. 228, p. 295–301, 2008.

DOI: 10.1016/j.desal.2007.11.010.

KOZÁK, Áron; BÁNVÖLGYI, Szilvia; VINCZE, Ivetta; KISS, István; BÉKÁSSY-MOLNÁR, Erika; VATAI, Gyula. Comparison of integrated large scale and laboratory scale membrane processes for the production of black currant juice concentrate. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [S. l.], v. 47, n. 7, p. 1171–1177, 2008. DOI: 10.1016/j.ccep.2007.12.006.

LASEKAN, Ola; SEE, Ng Siew. Key volatile aroma compounds of three black velvet tamarind (*Dialium*) fruit species. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 168, p. 561–565, 2015. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.07.112. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.112>.

LIMBO, S.; PIERGIOVANNI, L. Shelf life of minimally processed potatoes: Part 1. Effects of high oxygen partial pressures in combination with ascorbic and citric acids on enzymatic browning. **Postharvest Biology and Technology**, [S. l.], v. 39, n. 3, p. 254–264, 2006. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2005.10.016.

LINARES, A. R.; HASE, Sandra Liliana; VERGARA, María Laura; RESNIK, Silvia Liliana. Modeling yerba mate aqueous extraction kinetics: Influence of temperature. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 97, n. 4, p. 471–477, 2010. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2009.11.003.

LIPNIZKI, F. Cross-flow membrane applications in the food industry. In: PEINEMANN, K. V; NUNES, S. P.; GIORNO, L. (org.). **Membranes for food applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. p. 1–23.

LIU, Ye; HE, Congcong; SONG, Huanlu. Comparison of fresh watermelon juice aroma characteristics of five varieties based on gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry. **Food Research International**, [S. l.], v. 107, n. 11, p. 119–129, 2018. DOI: 10.1016/j.foodres.2018.02.022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.02.022>.

LORRAINE, Le Carbone. Industrial applications of pervaporation. In: TURNER, M. K. (org.). **Effective industrial membrane processes: benefits and opportunities**. London: Elsevier Applied Science, 1991. p. 282–294. DOI: 10.1007/978-94-011-3682-2.

LUIS, Patricia. Pervaporation. In: LUIS, Patricia (org.). **Fundamentals Modeling of Membrane Systems**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2018. p. 71–101. DOI: 10.1016/B978-0-12-384746-1.00004-5. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-813483-2.00003-4>.

MACHADO, Ana Paula Da Fonseca; PEREIRA, Ana Luiza Duarte; BARBERO, Gerardo Fernández; MARTÍNEZ, Julian. Recovery of anthocyanins from residues of *Rubus fruticosus*, *Vaccinium myrtillus* and *Eugenia brasiliensis* by ultrasound assisted extraction, pressurized liquid extraction and their combination. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 231, p. 1–10, 2017. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.03.060. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.03.060>.

MAMEDE, M. C. H.; FRANCENER, A. **Byrsonima in Lista de Espécies da Flora do Brasil**. 2015. Disponível em:

<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/jabot/FichaPublicaTaxonUC/FichaPublicaTaxonUC.do?id=FB8838>. Acesso em: 25 jun. 2019.

MARTÍNEZ, Rodrigo; TERESA SANZ, María; BELTRÁN, Sagrario. Concentration by pervaporation of brown crab volatile compounds from dilute model solutions: Evaluation of PDMS membrane. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 428, p. 371–379, 2013. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.10.035.

MEIRELES, M. A. A. Extraction and Purification of Bioactive Compounds. *In*: MEIRELES, M. A. A. (org.). **Extracting Bioactive Compounds ifor Food Products**. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, 2009. p. 1–9.

MERIN, U.; DAUFIN, G. Crossflow microfiltration in the dairy industry: state-of-the-art. **Le Lait**, [S. l.], v. 70, n. 4, p. 281–291, 1990. DOI: 10.1051/lait:1990421.

MIRSAEEDGHAZI, Hossein; EMAM-DJOMEH, Zahra; MOUSAVI, Sayed Mohammad; AROUJALIAN, Abdolreza; NAVIDBAKHS, Mahdi. Clarification of pomegranate juice by microfiltration with PVDF membranes. **Desalination**, [S. l.], v. 264, n. 3, p. 243–248, 2010. DOI: 10.1016/j.desal.2010.03.031.

MOHAMMAD, Abdul Wahab; NG, Ching Yin; LIM, Ying Pei; NG, Gen Hong. Ultrafiltration in Food Processing Industry: Review on Application, Membrane Fouling, and Fouling Control. **Food and Bioprocess Technology**, [S. l.], v. 5, n. 4, p. 1143–1156, 2012. DOI: 10.1007/s11947-012-0806-9.

MOULIK, Siddhartha; VANI, Bukke; VAISHNAVI, D.; SRIDHAR, S. Pervaporation Membrane Separation: Fundamentals and Applications. *In*: SRIDHAR, Sundergopal; MOULIK, Siddhartha (org.). **Membrane Processes: Pervaporation, Vapor Permeation and Membrane Disitllation for Industrial Scale Separations**. Beverly: Scrivener Publishing LLC, 2018. p. 37–87. DOI: 10.1002/9781119418399.ch2.

MULDER, M. H. V. Polarization phenomena and membrane fouling. *In*: NOBLE, R. D.; STERN, S. A. (org.). **Membrane Science and Technology**. London: Eslevier, 1995. v. 2p. 45–84. DOI: 10.1016/S0927-5193(06)80004-5.

MUNIZ, H. J. T. **Frutas do Mato – um guia de identificação e cultivo: Byrsonima ligustrifolia**. 2016. Disponível em: <http://www.colecionandofrutas.org/byrsonimaligustrifolia.htm>.

NADAR, Shamraja S.; RAO, Priyanka; RATHOD, Virendra K. Enzyme assisted extraction of biomolecules as an approach to novel extraction technology: A review. **Food Research International**, [S. l.], v. 108, p. 309–330, 2018. DOI: 10.1016/j.foodres.2018.03.006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.03.006>.

PATIL, Ganapathi; MADHUSUDHAN, M. C.; BABU, B. Ravindra; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Extraction , dealcoholization and concentration of anthocyanin from red radish. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [S. l.], v. 48, p. 364–369, 2009. DOI: 10.1016/j.cep.2008.05.006.

PEDROZA, Miguel A.; ZALACAIN, Amaya; LARA, Jose Felix; SALINAS, M.

Rosario. Global grape aroma potential and its individual analysis by SBSE-GC-MS. **Food Research International**, [S. l.], v. 43, n. 4, p. 1003–1008, 2010. DOI: 10.1016/j.foodres.2010.01.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2010.01.008>.

PELEG, M. An Empirical Model for the Description Moisture Sorption Curves. **Journal of f**, [S. l.], v. 53, n. 4, p. 1216–1219, 1988.

PENG, Fubing; LU, Lianyu; SUN, Honglei; WANG, Yanqiang; LIU, Jiaqi; JIANG, Zhongyi. Hybrid organic-inorganic membrane: Solving the tradeoff between permeability and selectivity. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 17, n. 26, p. 6790–6796, 2005. DOI: 10.1021/cm051890q.

PENG, M.; LIU, S. X. Recovery of Aroma Compounds from Dilute Model Blueberry Solution by Pervaporation. **Journal of Food Science**, [S. l.], v. 68, n. 9, p. 2706–2710, 2003. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2003.tb05792.x.

PEREIRA, Cristina C.; RIBEIRO, Cláudio P.; NOBREGA, Ronaldo; BORGES, Cristiano P. Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 274, p. 1–23, 2006. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.10.016.

PERESTRELO, Rosa; SILVA, Catarina; SILVA, Pedro; MEDINA, Sonia; CÂMARA, José S. Differentiation of fresh and processed fruit juices using volatile composition. **Molecules**, [S. l.], v. 24, n. 5, p. 1–20, 2019. DOI: 10.3390/molecules24050974.

PERON, D. V.; FRAGA, S.; ANTELO, F. Thermal degradation kinetics of anthocyanins extracted from juçara (*Euterpe edulis* Martius) and “Italia” grapes (*Vitis vinifera* L.), and the effect of heating on the antioxidant capacity. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 232, p. 836–840, 2017. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.04.088. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.04.088>.

PESSOA JÚNIOR, Adalberto; KILIKIAN, Beatriz Vahan. **Purificação de Produtos Biotecnológicos**. Barueri, SP: Manole, 2005.

PIN, K. Y.; CHUAN, A. L.; RASHIH, A. A.; RASADAH, M. A.; LAW, C. L.; CHOONG, T. S. Y. Solid-liquid extraction of betel leaves (*Piper Betle* L.). **Journal of Food Process Engineering**, [S. l.], v. 34, p. 549–565, 2011. DOI: 10.1111/j.1745-4530.2009.00395.x.

PINELO, Manuel; RUBILAR, Monica; JEREZ, María; SINEIRO, Jorge; NÚÑEZ, María José. Effect of solvent, temperature, and solvent-to-solid ratio on the total phenolic content and antiradical activity of extracts from different components of grape pomace. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. l.], v. 53, n. 6, p. 2111–2117, 2005. DOI: 10.1021/jf0488110.

PINO, Jorge A.; MARBOT, Rolando. Volatile flavor constituents of acerola (*Malpighia emarginata* DC.) fruit. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. l.], v. 49, n. 12, p. 5880–5882, 2001. DOI: 10.1021/jf010270g.

PONTES, M.; MARQUES, J. C.; CÂMARA, J. S. Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-quadrupole mass spectrometric methodology

for the establishment of the volatile composition of Passiflora fruit species. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 93, n. 1, p. 1–11, 2009. DOI: 10.1016/j.microc.2009.03.010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2009.03.010>.

POOJARY, Mahesha M.; PASSAMONTI, Paolo. Extraction of lycopene from tomato processing waste: Kinetics and modelling. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 173, p. 943–950, 2015. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.10.127. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.127>.

QIAO, Liping; YE, Xingqian; SUN, Yujing; YING, Jieqi; SHEN, Yan; CHEN, Jianchu. Sonochemical effects on free phenolic acids under ultrasound treatment in a model system. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 20, n. 4, p. 1017–1025, 2013. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2012.12.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.12.007>.

QU, Wenjuan; PAN, Zhongli; MA, Haile. Extraction modeling and activities of antioxidants from pomegranate marc. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 99, n. 1, p. 16–23, 2010. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2010.01.020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.01.020>.

RADHA KRISHNAN, K.; SIVARAJAN, M.; BABUSKIN, S.; ARCHANA, G.; AZHAGU SARAVANA BABU, P.; SUKUMAR, M. Kinetic modeling of spice extraction from *S. aromaticum* and *C. cassia*. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 117, n. 3, p. 326–332, 2013. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2013.03.011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.03.011>.

RAFIA, Nesa; AROUJALIAN, Abdolreza; RAISI, Ahmadreza. Pervaporative aroma compounds recovery from lemon juice using poly(octyl methyl siloxane) membrane. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, [S. l.], v. 86, n. 4, p. 534–540, 2011. DOI: 10.1002/jctb.2547.

RAVEN, Peter H.; EVERT, Ray F.; EICHHORN, Susan E. **Biologia Vegetal**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001.

RAZI, Behnaz; AROUJALIAN, Abdolreza; FATHIZADEH, Mahdi. Modeling of fouling layer deposition in cross-flow microfiltration during tomato juice clarification. **Food and Bioprocess Processing**, [S. l.], v. 90, n. 4, p. 841–848, 2012. DOI: 10.1016/j.fbp.2012.05.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2012.05.004>.

RE, Roberta; PELLEGRINI, Nicoletta; PROTEGGENTE, Anna; PANNALA, Ananth; YANG, Min; RICE-EVANS, Catherine. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, [S. l.], v. 26, n. 9/10, p. 1231–1237, 1999. DOI: 10.1016/S0891-5849(98)00315-3.

RODRIGUES, Sueli; FERNANDES, Fabiano A. N.; DE BRITO, Edy Sousa; SOUSA, Adriana Dutra; NARAIN, Narendra. Ultrasound extraction of phenolics and anthocyanins from jabuticaba peel. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 69, p. 400–407, 2015. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.02.059. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.02.059>.

RODRÍGUEZ-JIMENES, Guadalupe C.; VARGAS-GARCIA, Armando; ESPINOZA-PÉREZ, Dolores J.; SALGADO-CERVANTES, Marco A.; ROBLES-OLVERA, Victor J.; GARCÍA-ALVARADO, Miguel A. Mass Transfer During Vanilla Pods Solid Liquid Extraction: Effect of Extraction Method. **Food and Bioprocess Technology**, [S. l.], v. 6, n. 10, p. 2640–2650, 2013. DOI: 10.1007/s11947-012-0975-6.

ROGEZ, H.; POMPEU, D. R.; AKWIE, S. N. T.; LARONDELLE, Y. Sigmoidal kinetics of anthocyanin accumulation during fruit ripening: A comparison between açai fruits (*Euterpe oleracea*) and other anthocyanin-rich fruits. **Journal of Food Composition and Analysis**, [S. l.], v. 24, n. 6, p. 796–800, 2011. DOI: 10.1016/j.jfca.2011.03.015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfca.2011.03.015>.

ROUTRAY, Winny; ORSAT, Valerie. Blueberries and Their Anthocyanins: Factors Affecting Biosynthesis and Properties. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, [S. l.], v. 10, n. 6, p. 303–320, 2011. DOI: 10.1111/j.1541-4337.2011.00164.x.

SAGU, Sorel Tchewonpi; KARMAKAR, Sankha; NSO, Emmanuel Jong; KAPSEU, Cesar; DE, Sirshendu. Ultrafiltration of Banana (*Musa acuminata*) Juice Using Hollow Fibers for Enhanced Shelf Life. **Food and Bioprocess Technology**, [S. l.], v. 7, n. 9, p. 2711–2722, 2014. DOI: 10.1007/s11947-014-1309-7.

SAMPAIO, Camila Ramos Pinto; ANASTÁCIO, Lua Maria Crespo; FRANCISCO, Thais Martins Guimarães; RIBANI, Rosemary Hoffmann. Anthocyanins and phenolic compounds in five ripening stages of *Byrsonima ligustrifolia* after extraction optimization. **Journal of Food and Nutrition Research**, [S. l.], v. 54, n. 4, p. 365–378, 2015.

SAMPAIO, Camila Ramos Pinto; HAMERSKI, Fabiane; RIBANI, Rosemary Hoffmann. Antioxidant phytochemicals of *Byrsonima ligustrifolia* throughout fruit developmental. **Journal of Functional Foods**, [S. l.], v. 18, p. 400–410, 2015. DOI: 10.1016/j.jff.2015.08.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2015.08.004>.

SÁNCHEZ-RODRÍGUEZ, Lucía; ALI, Nusaibah Syd; CANO-LAMADRID, Marina; NOGUERA-ARTIAGA, Luis; LIPAN, Leontina; CARBONELL-BARRACHINA, Ángel A.; SENDRA, Esther. Flavors and Aromas. *In: Postharvest Physiology and Biochemistry of Fruits and Vegetables*. [s.l.] : Elsevier Inc., 2018. p. 385–404. DOI: 10.1016/b978-0-12-813278-4.00019-1. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-813278-4.00019-1>.

SANT'ANNA, Voltaire; BRANDELLI, Adriano; DAMASCENO, Ligia; MARCZAK, Ferreira; CRISTINA, Isabel. Kinetic modeling of total polyphenol extraction from grape marc and characterization of the extracts. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 100, p. 82–87, 2012. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.09.004.

SANT'ANNA, Voltaire; DAMASCENO, Ligia; MARCZAK, Ferreira; TESSARO, Isabel Cristina. Kinetic Modeling of Anthocyanin Extraction from Grape Marc. **Food and Bioprocess Technology**, [S. l.], v. 6, p. 3473–3480, 2013. DOI: 10.1007/s11947-012-1016-1.



SANTOS, Cláudia Destro; SCHERER, Roberta Külzer; CASSINI, Aline Schilling; MARCZAK, Ligia Damasceno Ferreira; TESSARO, Isabel Cristina. Clarification of red beet stalks extract by microfiltration combined with ultrafiltration. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 185, p. 35–41, 2016. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2016.03.031.

SANTOS, J. A. L.; MATEUS, M.; CABRAL, J. M. S. Pressure Driven Membrane Processes. **Chromatographic and Membrane Processes in Biotechnology**, [S. l.], p. 177–205, 1991. DOI: 10.1007/978-94-011-3470-5\_9.

SEADER, J. D.; HENLEY, Ernest J.; ROPER, D. Keith. **Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations**. 3. ed. Estados Unidos: John Wiley & Sons, 2010.

SEERAM, N. P. Berries. In: BLACKBURN, G.; GO, V.; MILNER, J. (org.). **Nutritional Oncology**. 2. ed. London: Academic Press, 2006. p. 615–625.

SEGOVIA, Francisco J.; CORRAL-PÉREZ, Juan J.; ALMAJANO, María P. Avocado seed: Modeling extraction of bioactive compounds. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 85, p. 213–220, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.005>.

SETFORD, Patrick C.; JEFFERY, David W.; GRBIN, Paul R.; MUHLACK, Richard A. Factors affecting extraction and evolution of phenolic compounds during red wine maceration and the role of process modelling. **Trends in Food Science and Technology**, [S. l.], v. 69, p. 106–117, 2017. DOI: 10.1016/j.tifs.2017.09.005.

SETFORD, Patrick C.; JEFFERY, David W.; GRBIN, Paul R.; MUHLACK, Richard A. Modelling the mass transfer process of malvidin-3-glucoside during simulated extraction from fresh grape solids under wine-like conditions. **Molecules**, [S. l.], v. 23, n. 9, p. 1–16, 2018. DOI: 10.3390/molecules23092159.

SIMÕES, Cláudia Maria Oliveira; SCHENKEL, Eloir Paulo; GOSMANN, Grace; MELLO, João Carlos Palazzo De; MENTZ, Lilian Auler; PETROVICK, Pedro Ros. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5. ed. Porto Alegre/Florianópolis: UFRGS/UFSC, 2004.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, [S. l.], v. 16, n. 3, p. 144–158, 1965.

SMERIGLIO, Antonella; BARRECA, Davide; BELLOCCO, Ersilia; TROMBETTA, Domenico. Chemistry, Pharmacology and Health Benefits of Anthocyanins. **Phytotherapy Research**, [S. l.], v. 30, p. 1265–1286, 2016. DOI: 10.1002/ptr.5642.

SMITHA, B.; SUHANYA, D.; SRIDHAR, S.; RAMAKRISHNA, M. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - A review. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 241, n. 1, p. 1–21, 2004. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.03.042.

SOCACIU, Carmen. **Food Colorants: Chemical and functional Properties**. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, 2008.

STEWART, Derek; MCDUGALL, Gordon J.; SUNGURTAS, Julie; VERRALL, Susan; GRAHAM, Julie; MARTINUSSEN, Inger. Metabolomic approach to identifying bioactive compounds in berries: Advances toward fruit nutritional enhancement. **Molecular Nutrition and Food Research**, [S. l.], v. 51, n. 6, p. 645–651, 2007. DOI: 10.1002/mnfr.200700056.

STOLLER, Marco; BRAVI, Marco. Critical flux analyses on differently pretreated olive vegetation waste water streams: Some case studies. **Desalination**, [S. l.], v. 250, n. 2, p. 578–582, 2010. DOI: 10.1016/j.desal.2009.09.027. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.027>.

STOLLER, Marco; OCHANDO-PULIDO, Javier Miguel. **The Boundary Flux Handbook**. Amsterdam: Elsevier, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2014-0-00504-7>.

SWER, Tanya L.; CHAUHAN, Komal. Stability studies of enzyme aided anthocyanin extracts from *Prunus nepalensis* L. **Lwt**, [S. l.], v. 102, n. December 2018, p. 181–189, 2019. DOI: 10.1016/j.lwt.2018.12.016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.12.016>.

SWER, Tanya L.; MUKHIM, C.; BASHIR, Khalid; CHAUHAN, Komal. Optimization of enzyme aided extraction of anthocyanins from *Prunus nepalensis* L. **LWT - Food Science and Technology**, [S. l.], v. 91, p. 382–390, 2018. DOI: 10.1016/j.lwt.2018.01.043. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.01.043>.

TAO, Yang; ZHANG, Zhihang; SUN, Da Wen. Kinetic modeling of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from grape marc: Influence of acoustic energy density and temperature. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 21, n. 4, p. 1461–1469, 2014. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2014.01.029.

TIWARI, B. K.; O'DONNELL, C. P.; CULLEN, P. J. Effect of non thermal processing technologies on the anthocyanin content of fruit juices. **Trends in Food Science and Technology**, [S. l.], v. 20, n. 3–4, p. 137–145, 2009. DOI: 10.1016/j.tifs.2009.01.058. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2009.01.058>.

TORUN, Mehmet; DINCER, Cuneyt; TOPUZ, Ayhan; SAHIN-NADEEM, Hilal; OZDEMIR, Feramuz. Aqueous extraction kinetics of soluble solids, phenolics and flavonoids from sage (*Salvia fruticosa* Miller) leaves. **Journal of Food Science and Technology**, [S. l.], v. 52, p. 2797–2805, 2014. DOI: 10.1007/s13197-014-1308-8.

TRIPATHI, Jyoti; CHATTERJEE, Suchandra; GAMRE, Sunita; CHATTOPADHYAY, Subrata; VARIYAR, Prasad S.; SHARMA, Arun. Analysis of free and bound aroma compounds of pomegranate (*Punica granatum* L.). **LWT - Food Science and Technology**, [S. l.], v. 59, n. 1, p. 461–466, 2014. DOI: 10.1016/j.lwt.2014.05.055. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2014.05.055>.

TURKER, Nuzhet; ERDOGDU, Ferruh. Effects of pH and temperature of extraction medium on effective diffusion coefficient of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* var. L.). **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 76, n. 4, p. 579–

583, 2006. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.06.005.

ULBRICHT, Mathias; ANSORGE, Wolfgang; DANIELZIK, Inge; KÖNIG, Martin; SCHUSTER, Oliver. Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 68, n. 3, p. 335–342, 2009. DOI: 10.1016/j.seppur.2009.06.004.

UROŠEVIĆ, Tijana; POVRENOVIĆ, Dragan; VUKOSAVLJEVIĆ, Predrag; UROŠEVIĆ, Ivan; STEVANOVIĆ, Snežana. Recent developments in microfiltration and ultrafiltration of fruit juices. **Food and Bioproducts Processing**, [S. l.], v. 106, p. 147–161, 2017. DOI: 10.1016/j.fbp.2017.09.009.

USHIKUBO, Fernanda Yumi; WATANABE, Anna Paula; VIOTTO, Luiz Antonio. Microfiltration of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice using polypropylene membrane. **Desalination**, [S. l.], v. 200, p. 549–551, 2006.

USHIKUBO, Fernanda Yumi; WATANABE, Anna Paula; VIOTTO, Luiz Antonio. Microfiltration of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 288, n. 1–2, p. 61–66, 2007. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.11.003.

VERNHET, Aude; MOUTOUNET, Michel. Fouling of organic microfiltration membranes by wine constituents: importance, relative impact of wine polysaccharides and polyphenols and incidence of membrane properties. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 201, n. 1–2, p. 103–122, 2002. DOI: 10.1016/S0376-7388(01)00723-2.

VIEIRA, Luciana Marques; MARINHO, Letícia Mafle Guimarães; ROCHA, Juliana de Cássia Gomes; BARROS, Frederico Augusto Ribeiro; STRINGHETA, Paulo César. Chromatic analysis for predicting anthocyanin content in fruits and vegetables. **Food Science and Technology**, [S. l.], v. 39, n. 2, p. 415–422, 2019. DOI: 10.1590/fst.32517.

VLADISAVLJEVIĆ, Goran T.; VUKOSAVLJEVIĆ, Predrag; VELJOVIĆ, Mile S. Clarification of red raspberry juice using microfiltration with gas backwashing: A viable strategy to maximize permeate flux and minimize a loss of anthocyanins. **Food and Bioproducts Processing**, [S. l.], v. 91, n. 4, p. 473–480, 2013. DOI: 10.1016/j.fbp.2013.05.004.

WAHYUNINGSIH, S.; WULANDARI, L.; WARTONO, M. W.; MUNAWAROH, H.; RAMELAN, A. H. The Effect of pH and Color Stability of Anthocyanin on Food Colorant. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [S. l.], v. 193, n. 1, 2017. DOI: 10.1088/1757-899X/193/1/012047.

WANG, Li-Shu; STONER, Gary D. Anthocyanins and their role in cancer prevention. **Cancer letters**, [S. l.], v. 269, n. 2, p. 281–90, 2008. DOI: 10.1016/j.canlet.2008.05.020. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18571839> <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=PMC2582525>.

WANG, Wenjie; JUNG, Jooyeoun; TOMASINO, Elizabeth; ZHAO, Yanyun. Optimization of solvent and ultrasound-assisted extraction for different anthocyanin

rich fruit and their effects on anthocyanin compositions. **LWT - Food Science and Technology**, [S. l.], v. 72, p. 229–238, 2016. DOI: 10.1016/j.lwt.2016.04.041. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2016.04.041>.

WANI, S. M.; JAN, Nusrat; WANI, Touseed Ahmed; AHMAD, Mukhtar; MASOODI, F. A.; GANI, Adil. Optimization of antioxidant activity and total polyphenols of dried apricot fruit extracts (*Prunus armeniaca* L.) using response surface methodology. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, [S. l.], v. 16, n. 2, p. 119–126, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2015.03.006>.

WEBER, Fabian; LARSEN, Lena Rebecca. Influence of fruit juice processing on anthocyanin stability. **Food Research International**, [S. l.], v. 100, p. 354–365, 2017. DOI: 10.1016/j.foodres.2017.06.033. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2017.06.033>.

WESCHENFELDER, Thiago André. **Recuperação de aromas de café solúvel pelo processo de pervaporação**. 2015. Universidade Federal do Paraná, [S. l.], 2015.

WESCHENFELDER, Thiago André; LANTIN, Pedro; VIEGAS, Marcelo Caldeira; DE CASTILHOS, Fernanda; SCHEER, Agnes De Paula. Concentration of aroma compounds from an industrial solution of soluble coffee by pervaporation process. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 159, p. 57–65, 2015. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2015.03.018.

WIJMANS, J. G.; ATHAYDE, A. L.; DANIELS, R.; LY, J. H.; KAMARUDDIN, H. D.; PINNAU, I. The role of boundary layers in the removal of volatile organic compounds from water by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 109, n. 1, p. 135–146, 1996. DOI: 10.1016/0376-7388(95)00194-8.

WONGKITTIPONG, R.; PRAT, L.; DAMRONGLERD, S.; GOURDON, C. Solid-liquid extraction of andrographolide from plants - Experimental study, kinetic reaction and model. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 40, n. 2, p. 147–154, 2004. DOI: 10.1016/j.seppur.2004.02.002.

WU, Y. et al. Study on the volatile composition of table grapes of three aroma types. **Lwt**, [S. l.], v. 115, n. February, p. 108450, 2019. DOI: 10.1016/j.lwt.2019.108450. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108450>.

XU, Yi Xiu; ZHANG, Min; FANG, Zhong Xiang; SUN, Jin Cai; WANG, Ying Qiang. How to improve bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) juice flavour quality: Effect of juice processing and storage on volatile compounds. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 151, p. 40–46, 2014. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.10.118. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.118>.

ZHISHEN, Jia; MENGCHENG, Tang; JIANMING, Wu. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 64, p. 555–559, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00102-2](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00102-2). Disponível em: [papers3://publication/uuid/A51884BD-9DFD-47F8-9BFF-B17112EAA4DC](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00102-2).

ZHU, Jian Cai; WANG, Ling Ying; XIAO, Zuo Bing; NIU, Yun Wei. Characterization

of the key aroma compounds in mulberry fruits by application of gas chromatography–olfactometry (GC-O), odor activity value (OAV), gas chromatography-mass spectrometry (GC–MS) and flame photometric detection (FPD). **Food Chemistry**, [S. l.], v. 245, n. November, p. 775–785, 2018. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.11.112. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.112>.