UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Efeito Térmico na Retenção de Voláteis da Polpa de Acerola Microencapsulada

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por HENELITA SILVA SANTOS e aprovada pela Comissão Julgadora em 26.02.1997.

Campinas, 26 de fevereiro de 1997

Prof.Dr.CARLOS ALBERTO GASPARETTO
Presidente da Banca

Henelyta Silva Santos
Engenheira Química

Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto
Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, para obtenção de título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Campinas
São Paulo - Brasil
fevereiro/1997

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto
(Orientador)

Profa. Dra. Enny Therezinha Martucci
(Membro)

Profa. Dra. Lídia Regina Nascimento
(Membro)

Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi
(Membro)

Campinas, ____de_____de 1997.

" O caminho da Sabedoria é não ter medo de errar ".

Aos meus pais, João e Terezinha

pelo amor, compreensão, e pincipalmente pela vida;

e à Wanderléia "In memoriam".

IDADE BC
CHAMADA
T/UNICAMP
Sa59e
Ex.
TOMBO BC/30054
PROC. 281/97
C [ ] D [x]
PREÇO R$ 11,00
DATA 10/05/97
Nº CPD

CM-00098901-9

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

Sa59e

Santos, Henelyta Silva
Efeito térmico na retenção de voláteis da polpa de acerola microencapsulada / Henelyta Silva Santos. -- Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientador: Carlos Alberto Gasparetto
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Microencapsulação. 2.Acerola. 3.Atomização. 4.Pasteurização. I.Gasparetto, Carlos Alberto. II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida.

À UNICAMP e ao Departamento de Engenharia de Alimentos pela oportunidade de somar conhecimentos.

À CAPES pelo auxílio financeiro, indispensável na realização desta tese.

Ao Departamento de Nutrição da UNICAMP pela infra-estrutura cedida.

Ao Prof. Dr. Carlos Grosso pelo auxílio, paciência e apoio, onde sempre esteve comigo em todos os passos deste trabalho.

Ao Chico pelo carinho, amizade e atenção em todas etapas experimentais.

Ao Prof. Dr. Carlos A. Gasparetto pelo apoio na conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Vivaldo Silveira Júnior pela amizade, compreensão e sugestões apresentadas; e aos demais professores que tive a oportunidade de aproveitar seus ensinamentos.

Às funcionárias do DEAN, Aracilda, Liana, Iná, Bete e Nadeje.

Ao CPQBA pela disponibilidade de realização de parte deste trabalho, e em especial à Lídia e Adilson pela atenção e ajuda prestada nas análises dos espectros de massa, resultados finais e sugestões.

À Fundação Osvaldo Cruz pelas análises cromatográficas e de espectrometria de massa.

À Cristina pelas sugestões e descobertas de grande ajuda, e pela experiência transmitida.

À Rossana e Profa. Enny pela presteza e fornecimento da matéria-prima para execução da tese.

À Maricilda, Marcelo, Mário, Maria Elita, Arnaldo e Ângela pela ajuda inestimável.

Aos amigos Jaime, Flávio, Álvaro, Raniere, Edilson, Rose, Rity, Denise, Luciana Taba, Paulo, Marcos, Cida e Daniela Mara pela amizade.

Em especial às amigas Luciane e Lia pela grande ajuda, paciência e amizade.

À todas as pessoas e amigos que conviveram comigo no período de mestrado, e de alguma forma, contribuíram para a execução deste trabalho.

À Selino Rodrigues da Silva Filho pelo incentivo indireto nesta conquista em minha vida.

À Madison Nogueira pelo carinho e atenção.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS III

ÍNDICE DE TABELAS VII

RESUMO VIII

ABSTRACT IX

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 1

1.1. INTRODUÇÃO 1

1.2. OBJETIVOS 3

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4

2.1. MICROENCAPSULAÇÃO 4

2.1.1. MATERIAL DE PAREDE 4

2.1.2. LIBERAÇÃO DO MATERIAL ATIVO 8

2.1.3. PRODUÇÃO DAS MICROCÁPSULAS 12

2.1.3.1. PROCESSAMENTO POR ATOMIZAÇÃO 14

2.1.4. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROESTRUTURAS 16

2.1.5. APLICAÇÕES 18

2.2. ANÁLISE DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS 20

2.2.1. ISOLAMENTO 20

2.2.2. SEPARAÇÃO DOS ISOLADOS 23

2.2.3. IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS 24

2.3. CONSTITUINTES DA ACEROLA (*MALPIGHIA PUNICIFOLIA*) 26

2.4. SABOR RESIDUAL 29

3. MATERIAIS E MÉTODOS 30

3.1. SELEÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA 30

3.2. ANÁLISE DOS "COMPOSTOS VOLÁTEIS TOTAIS" 31

3.2.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS 31

3.2.2. EXTRAÇÃO DOS "VOLÁTEIS TOTAIS" 31

3.2.2.1. PADRONIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO 32

3.2.2.1.1. Primeira Extração 32
3.2.2.1.2. Segunda Extração 35
3.2.2.2. Extração dos Produtos Processados por Atomização 39
3.2.2.3. Cálculo da Concentração das Amostras 40
3.2.3. Análise Cromatográfica dos Extratos 41
3.2.4. Identificação dos Componentes 41
3.2.4.1. Análises de Espectrometria de Massa 42
3.2.4.2. Determinação dos Indices de Retenção 43

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO **45**
4.1. Extração dos "Voláteis da Acerola" **45**
4.1.1. Padronização do Solvente e do Tempo de Extração 46
4.1.2. Extração dos Produtos Processados por Atomização 51
4.2. Separação e Identificação de Alguns Compostos Voláteis da Polpa, Suco e Produto Microencapsulado de Acerola **57**
4.2.1. Análises Utilizando Cromatógrafo modelo HP-5890 57
4.2.1.1. Porcentagens Relativas dos Componentes Voláteis de cada amostra 57
4.2.1.2. Identificação de Alguns Compostos Voláteis das Amostras 62
4.2.2. Análises Utilizando Cromatógrafo modelo HP-6890 91
4.2.2.1. Identificação de Alguns Compostos Voláteis das Amostras 91

5. CONCLUSÕES **117**

6. SUGESTÕES **119**

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **120**

APÊNDICE **130**

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 01- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM SECADOR POR ATOMIZAÇÃO..... 15

FIGURA 02 - FLUXOGRAMA DO PRIMEIRO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DOS VOLÁTEIS DA POLPA E SUCO DE ACEROLA..... 35

FIGURA 03 - FLUXOGRAMA DO SEGUNDO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DOS VOLÁTEIS DA POLPA E SUCO DE ACEROLA..... 39

FIGURA 04 - PERFIL CROMATOGRÁFICO REFERENTE ÀS AMOSTRAS OBTIDAS NA PRIMEIRA EXTRAÇÃO DA POLPA (01) E SUCO (03) UTILIZANDO DICLORO METANO COMO SOLVENTE..... 47

FIGURA 05 - PERFIL CROMATOGRÁFICO REFERENTE ÀS AMOSTRAS OBTIDAS NA SEGUNDA EXTRAÇÃO DA POLPA (05) E SUCO (07) UTILIZANDO DICLORO METANO COMO SOLVENTE..... 48

FIGURA 06 - PERFIL CROMATOGRÁFICO REFERENTE ÀS AMOSTRAS OBTIDAS NA PRIMEIRA EXTRAÇÃO DA POLPA (02) E SUCO (04) UTILIZANDO PENTANO COMO SOLVENTE. 49

FIGURA 07 - PERFIL CROMATOGRÁFICO REFERENTE ÀS AMOSTRAS OBTIDAS NA SEGUNDA EXTRAÇÃO DA POLPA (06) E SUCO (08) UTILIZANDO PENTANO COMO SOLVENTE. 50

FIGURA 08 - PERFIL CROMATOGRÁFICO REFERENTE ÀS AMOSTRAS DOS PRODUTOS MICROENCAPSULADOS (AMOSTRAS 09 E 10)..... 52

FIGURA 09 - CROMATOGRAMAS ILUSTRANDO AS DIFERENÇAS ENTRE OS PERFIS DAS AMOSTRAS DE POLPA E SUCO..... 55

FIGURA 10 - CROMATOGRAMAS ILUSTRANDO AS DIFERENÇAS ENTRE OS PERFIS CROMATOGRÁFICOS DAS AMOSTRAS DOS PRODUTOS MICROENCAPSULADOS..... 56

FIGURA 11 - PERFIL CROMATOGRÁFICO REFERENTE AOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DA POLPA DE ACEROLA..... 58

FIGURA 12 - PERFIL CROMATOGRÁFICO REFERENTE AOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DO SUCO DE ACEROLA..... 59

FIGURA 13 - PEFIL CROMATOGRÁFICO REFERENTE AOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DO PRODUTO MICROENCAPSULADO..... 60

FIGURA 14 - PERFIL CROMATOGRÁFICO REFERENTE AOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DO MATERIAL DE PAREDE ATOMIZADO..... 61

FIGURA 15 - ESPECTRO DE MASSA DO L-LIMONENO OBTIDO NESTE TRABALHO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA RESPECTIVAMENTE..... 71

FIGURA 16 - ESPECTRO DE MASSA DO DODECANO OBTIDO NESTE TRABALHO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA RESPECTIVAMENTE..... 72

FIGURA 17 - ESPECTRO DE MASSA DO TRIDECANO OBTIDO NESTE TRABALHO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA RESPECTIVAMENTE. 73

FIGURA 18 - ESPECTRO DE MASSA DO 4,6(E), 8(E)-TRIENO MEGASTIGMA OBTIDO NESTE TRABALHO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA RESPECTIVAMENTE. 74

FIGURA 19 - ESPECTRO DE MASSA DO TETRADECANO OBTIDO NESTE TRABALHO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA RESPECTIVAMENTE. 75

FIGURA 20 - ESPECTRO DE MASSA DO α-BERGAMOTENO OBTIDO NESTE TRABALHO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA RESPECTIVAMENTE. 76

FIGURA 21 - ESPECTRO DE MASSA DO Z-(β)-FARNESENO OBTIDO NESTE TRABALHO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA RESPECTIVAMENTE. 77

FIGURA 22 - ESPECTRO DE MASSA DA β-IONONA OBTIDO NESTE TRABALHO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA RESPECTIVAMENTE. 78

FIGURA 23 - ESPECTRO DE MASSA DO HEXATRIACONTANO OBTIDO NESTE TRABALHO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA RESPECTIVAMENTE. 79

FIGURA 24 - ESPECTRO DE MASSA DO HEXADECANO OBTIDO NESTE TRABALHO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA RESPECTIVAMENTE 80

FIGURA 25 - ESPECTRO DE MASSA DO CICLODECANO OBTIDO NESTE TRABALHO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA RESPECTIVAMENTE. 81

FIGURA 26 - ESPECTRO DE MASSA DO HEPTADECANO OBTIDO NESTE TRABALHO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA RESPECTIVAMENTE. 82

FIGURA 27 - ESPECTRO DE MASSA DO CICLOHEXADECANO OBTIDO NESTE TRABALHO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA RESPECTIVAMENTE. 83

FIGURA 28 - ESPECTRO DE MASSA DO DIBUTIL 1,2 BENZENODICARBOXILATO OBTIDO NESTE TRABALHO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA RESPECTIVAMENTE. 84

FIGURA 29 - ESPECTRO DE MASSA DO BIS(2-METILPROPIL) 1,2 BENZENODICARBOXILATO OBTIDO NESTE TRABALHO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA RESPECTIVAMENTE 85

FIGURA 30 - ESPECTRO DE MASSA DO ÁCIDO HEXADECANÓICO OBTIDO NESTE TRABALHO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA RESPECTIVAMENTE. 86

FIGURA 31 - ESPECTRO DE MASSA DO ÁCIDO OCTADECANÓICO OBTIDO NESTE TRABALHO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA RESPECTIVAMENTE. 87

FIGURA 32 - ESPECTRO DE MASSA DO TETRACOSANO OBTIDO NESTE TRABALHO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA RESPECTIVAMENTE. 88

FIGURA 33 - ESPECTROS DE MASSAS DE DOIS COMPOSTOS VOLÁTEIS DO MATERIAL ENCAPSULANTE. 89

FIGURA 34 - ESPECTROS DE MASSAS DOS OUTROS DOIS COMPOSTOS VOLÁTEIS DO MATERIAL ENCAPSULANTE. 90

FIGURA 35 - CROMATOGRAMA DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DA POLPA DE ACEROLA..... 92

FIGURA 36 - CROMATOGRAMA DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DO SUCO DE ACEROLA..... 93

FIGURA 37 - CROMATOGRAMA DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DO PRODUTO MICROENCAPSULADO DO SUCO DE ACEROLA..... 94

FIGURA 38 - CROMATOGRAMA DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DO MATERIAL ENCAPSULANTE ATOMIZADO..... 95

FIGURA 39 - ESPECTROS DE MASSAS DO LIMONENO OBTIDOS NA AMOSTRA DE POLPA E NA LITERATURA RESPECTIVAMENTE..... 99

FIGURA 40 - ESPECTROS DE MASSAS DO BIS(2-METILPROPIL) 1,2 BENZENODICARBOXILATO OBTIDOS NA AMOSTRA DE POLPA E NA LITERATURA RESPECTIVAMENTE..... 100

FIGURA 41 - ESPECTROS DE MASSAS DO BIS(2-METILPROPIL) 1,2 BENZENODICARBOXILATO OBTIDOS NA AMOSTRA DE POLPA E NA LITERATURA RESPECTIVAMENTE..... 101

FIGURA 42 - ESPECTROS DE MASSAS DO (TRANS) 2-NONADECENO OBTIDOS NA AMOSTRA DE POLPA E NA LITERATURA RESPECTIVAMENTE..... 102

FIGURA 43 - ESPECTROS DE MASSAS DA VITAMINA E OBTIDOS NA AMOSTRA DE POLPA E NA LITERATURA RESPECTIVAMENTE..... 103

FIGURA 44 - ESPECTROS DE MASSAS DO STIGMAST-5-EN-3-OL OBTIDOS NA AMOSTRA DE POLPA E NA LITERATURA RESPECTIVAMENTE..... 104

FIGURA 45 - ESPECTROS DE MASSAS DO LIMONENO OBTIDOS NA AMOSTRA DE SUCO E NA LITERATURA RESPECTIVAMENTE..... 105

FIGURA 46 - ESPECTROS DE MASSAS DO ÁCIDO BENZÓICO OBTIDOS NA AMOSTRA DE SUCO E NA LITERATURA RESPECTIVAMENTE..... 106

FIGURA 47 - ESPECTROS DE MASSAS DO BIS(2-METILPROPIL) 1,2 BENZENODICARBOXILATO OBTIDOS NA AMOSTRA DE SUCO E NA LITERATURA RESPECTIVAMENTE..... 107

FIGURA 48 - ESPECTROS DE MASSAS DO ÁCIDO HEXADECANÓICO OBTIDOS NA AMOSTRA DE SUCO E NA LITERATURA RESPECTIVAMENTE..... 108

FIGURA 49 - ESPECTROS DE MASSAS DO STIGMAST-5-EN-3-OL OBTIDOS NA AMOSTRA DE SUCO E NA LITERATURA RESPECTIVAMENTE..... 109

FIGURA 50 - ESPECTROS DE MASSAS DO ÁCIDO BENZÓICO OBTIDOS NA AMOSTRA DE PRODUTO MICROENCAPSULADO E NA LITERATURA RESPECTIVAMENTE..... 110

FIGURA 51 - ESPECTROS DE MASSAS DO BIS(2-METILPROPIL) 1,2 BENZENODICARBOXILATO OBTIDOS NA AMOSTRA DE PRODUTO MICROENCAPSULADO E NA LITERATURA RESPECTIVAMENTE..... 111

FIGURA 52 - ESPECTROS DE MASSAS DO ÁCIDO HEXADECANÓICO OBTIDOS NA AMOSTRA DE PRODUTO MICROENCAPSULADO E NA LITERATURA RESPECTIVAMENTE..... 112

FIGURA 53 - ESPECTROS DE MASSAS DO ÁCIDO 9-OCTADECENÓICO OBTIDOS NA AMOSTRA DE PRODUTO MICROENCAPSULADO E NA LITERATURA RESPECTIVAMENTE..... 113

FIGURA 54 - ESPECTROS DE MASSA DO γ-TOCOFEROL OBTIDOS NA AMOSTRA DE PRODUTO MICROENCAPSULADO E NA LITERATURA RESPECTIVAMENTE..... 114

FIGURA 55 - ESPECTROS DE MASSA DA VITAMINA E OBTIDOS NA AMOSTRA DE PRODUTO MICROENCAPSULADO E NA LITERATURA RESPECTIVAMENTE. 115

FIGURA 56 - ESPECTROS DE MASSA DO STIGMAST-5-EN-3-OL OBTIDOS NA AMOSTRA DE PRODUTO MICROENCAPSULADO E NA LITERATURA RESPECTIVAMENTE..... 116

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 01 - MECANISMO DE LIBERAÇÃO PARA SISTEMAS DE PAREDES SOLÚVEIS EM ÁGUA.....10

TABELA 02 - MECANISMOS DE LIBERAÇÃO PARA SISTEMAS DE PAREDE INSOLÚVEIS EM ÁGUA.....11

TABELA 03 - MÉTODOS FÍSICOS PARA OBTENÇÃO DAS MICROCÁPSULAS.....13

TABELA 04 - MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS PARA OBTENÇÃO DAS MICROCÁPSULAS.....13

TABELA 05 - COMPOSIÇÃO DA ACEROLA *(MALPIGHIA PUNICIFOLIA)* POR 100 GRAMAS DE POLPA.....26

TABELA 06 - COMPOSTOS VOLÁTEIS DO AROMA DE ACEROLA.....27

TABELA 07 - AMOSTRAS REFERENTES À PRIMEIRA EXTRAÇÃO.....32

TABELA 08 - AMOSTRAS REFERENTES À SEGUNDA EXTRAÇÃO.....36

TABELA 09 - AMOSTRAS REFERENTES AOS PRODUTOS PROCESSADOS POR ATOMIZAÇÃO.....40

TABELA 10 - VALORES DO ÍNDICE DE RETENÇÃO E SUGESTÃO DE IDENTIFICAÇÃO PARA ALGUNS COMPOSTOS PRESENTES NA POLPA DE ACEROLA.....65

TABELA 11 - VALORES DO ÍNDICE DE RETENÇÃO E SUGESTÃO DE IDENTIFICAÇÃO PARA ALGUNS COMPOSTOS PRESENTES NO SUCO DE ACEROLA.....67

TABELA 12 - VALORES DO ÍNDICE DE RETENÇÃO E SUGESTÃO DE IDENTIFICAÇÃO PARA ALGUNS COMPOSTOS PRESENTES NO PRODUTO MICROENCAPSULADO DO SUCO DE ACEROLA.....68

TABELA 13 - VALORES DO ÍNDICE DE RETENÇÃO E SUGESTÃO DE IDENTIFICAÇÃO PARA ALGUNS COMPOSTOS PRESENTES NO MATERIAL DE PAREDE ATOMIZADO.....69

TABELA 14 - COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS NA POLA, SUCO E PRODUTO MICROENCAPSULADO POR ESPECTROMETRIA DE MASSA.....96

Tese de Mestrado: Efeito Térmico na Retenção de Voláteis da Polpa de Acerola Microencapsulada

Autora: Eng. Química Henelyta Silva Santos

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto

Departamento de Engenharia de Alimentos - FEA - UNICAMP - fevereiro/1997.

RESUMO

Neste trabalho é analisada a polpa de acerola (*Malphigia punicifolia*) pasteurizada, microencapsulada com maltodextrina e goma arábica obtida pela secagem por atomização. Essa análise foi feita por comparação com a polpa *in natura* e polpa pasteurizada. As análises basearam-se na determinação de compostos voláteis, utilizando método de extração líquido-líquido, onde foram usados dois solventes, o pentano e o dicloro metano, ambos com 30% de cloreto de sódio. As amostras foram filtradas em sulfato de sódio anidro e concentradas com nitrogênio à pressão atmosférica. A separação dos compostos voláteis foi feita por cromatografia gasosa e a identificação por espectrometria de massa. Os compostos voláteis foram comparados quantitativamente e qualitativamente através de seus respectivos cromatogramas, sendo observadas alterações significativas em seus perfis após processamento térmico, principalmente após a pasteurização. Tendo em vista as características das microcápsulas em reter o aroma (material ativo) por períodos mais longos, sua aplicação abre um grande campo de pesquisas, levando em consideração o processamento de secagem por atomização por ser o mais viável economicamente.

Palavras chaves: Microencapsulação, Acerola, Atomização, Voláteis, Pasteurização.

Master thesis: Thermal Effect on the Retention of Volatiles in Microencapsulated Acerola Pulp

Authoress: Chemical Engineer Henelyta Silva Santos

Adviser: Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto

Department of Food Engineering - FEA - UNICAMP - February/1997.

ABSTRACT

This is an experimental work of analysis of pasteurized acerola (*Malpighia punicifolia*) pulp microencapsulated with maltodextrin and gum arabic in a spray dryer. This evaluation was conduct in comparison to pulp both "in natura" and pasteurized. Analytical determination of volatile was possible after liquid-liquid extraction using two solvent pentane and dichloro-methane, both with 30% sodium chlorine. Sample were filtered through anhydrous sodium sulphate and concentrated with nitrogen at atmospheric pressure. Volatile were separated through gas chromatography and identification with mass spectrometry. Quantitative and qualitative volatile comparison were conducted based on chromatograms, where large modifications showed up, after thermal processing, mainly due to pasteurization. Considering the ability of microcapsules in retaining active flavor material for long periods, its application open a wide range for research.

Keys words: Microencapsulation, Acerola (*Malpighia punicifolia*), Atomization, Volatile, Pasteurization.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

Os aromas dos alimentos são voláteis e quimicamente instáveis em presença de luz, temperatura, oxigênio e umidade. A microencapsulação surgiu como uma técnica para proteger, estabilizar e liberar gradualmente estes compostos. Essa técnica tem por objetivo produzir um material particulado sólido, contendo o ingrediente encapsulado, possibilita melhor manuseio do produto, maior tempo de liberação do material ativo, e maior vida de prateleira. As microcápsulas protegem os componentes sensíveis minimizando suas perdas nutricionais, podendo também preservar seu sabor e aroma (BALSSA & FANGER, 1971).

O primeiro encapsulamento de aroma foi realizado em 1930 por secagem com atomização, utilizando goma arábica como agente encapsulante (BLENFORD, 1986). O processo de secagem por atomização ("spray-drying") é um dos melhores e mais econômicos dos métodos conhecidos. É evidenciado por sua alta capacidade de retenção e estabilidade satisfatória do pó (BHANDARI *et alii*, 1992).

Os sistemas microcapsulares são uma nova estratégia para aumentar a eficiência e a faixa de aplicação de muitos compostos naturais, podendo transformar líquidos em sólidos para aplicações específicas e aumentar o tempo de vida útil do produto final.

A película formada em torno do material encapsulado é chamada de "material de parede". As propriedades do material de parede são de proteger o produto encapsulado contra a transferência do material ativo ao meio externo, ou condições adversas; controlar sua velocidade de liberação e

reter compostos voláteis para liberação sob condições pré-definidas (SHAHIDI & HAN, 1993).

Os compostos utilizados como material de parede são: amidos, derivados de amido, gomas, proteínas ou lipídeos.

Basicamente a microencapsulação visa a redução da reatividade do material microencapsulado em relação ao meio externo como luz, oxigênio e água; redução na taxa de transferência de massa; prevenção contra o efeito de aglomeração do produto; a obtenção de um material com tamanho e superfície externa uniformes e, pode também, controlar a liberação gradativa do produto microencapsulado (ANDRES, 1977; VERSIC, 1988).

Diante de tais vantagens oferecidas à microencapsulação de aromas, este trabalho visa a determinação dos compostos voláteis totais da polpa de acerola pasteurizada (suco) submetida a um processo de microencapsulação na secagem por atomização, sendo o material de parede utilizado uma mistura de maltodextrina e goma arábica, onde foram comparados com os compostos voláteis totais da polpa *in natura* e da polpa pasteurizada, permitindo assim avaliar a retenção de voláteis do conjunto encapsulado/encapsulante após a secagem.

Os compostos voláteis totais das amostras foram isolados por extração líquido-líquido, separados por cromatografia gasosa utilizando coluna capilar de sílica fundida, e identificados por espectrometria de massa.

1.2. Objetivos

Este trabalho visa avaliar a retenção dos voláteis totais da polpa de acerola microencapsulada com maltodextrina e goma arábica com secagem por atomização.

Verificar a formação, degradação, ou perda destes compostos devido ao efeito térmico após o processamento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Microencapsulação

TODD (1970) e SPARKS (1981) definiram a microencapsulação como a tecnologia de envolver sólidos, líquidos e gases em cápsulas microscópicas, que liberam seus conteúdos a taxas controladas sob condições específicas. Tais estruturas possuem tamanhos de micrometros, podendo ter inúmeras formas dependendo do material e método utilizado em sua obtenção (BAKAN, 1978).

A estrutura externa das microcápsulas pode ser composta de um único componente, ou de misturas, dependendo do produto a ser encapsulado, dos propósitos em relação à produção, do tempo de estocagem e liberação dos ingredientes ativos (SHAHIDI & HAN, 1993).

2.1.1. Material de Parede

A escolha do material de parede é o passo inicial na encapsulação de ingredientes de alimentos. A composição deste depende primeiramente do produto a ser encapsulado e das características desejadas do produto final. Eles são basicamente materiais formadores de filmes e podem ser selecionados por uma grande variedade de polímeros sintéticos ou naturais (BAKAN, 1978).

A composição é o principal determinante das propriedades funcionais das microcápsulas. Um material de cobertura ideal deve apresentar algumas características como boas propriedades reológicas a

altas concentrações; facilidade de manipulação durante o processo de encapsulação; habilidade em dispersar ou emulsificar o ingrediente ativo; estabilizar a emulsão produzida; não ser reativo com o material a ser encapsulado, pois pode causar danos durante o processamento e em estocagens prolongadas; ter o poder de fechar e reter o material ativo dentro da estrutura durante o processamento e estocagem; oferecer máxima proteção ao produto microencapsulado quanto à umidade, luz, calor e oxigênio, e ser solúvel em solventes aceitáveis em indústria de alimentos (SHAHIDI & HAN, 1993).

Os materiais de parede mais usados são os carboidratos e polissacarídeos, as gomas, os lipídios e as proteínas.

Os carboidratos são especialmente usados no encapsulamento de aromas, pela sua grande capacidade em absorver voláteis em seu meio. Os mais utilizados são maltodextrinas, xarope de milho, celulose, amido modificado, ciclodextrinas, ciclodextrinas modificadas, sacarose e quitosanas.

As maltodextrinas são polissacarídeos que possuem em sua estrutura moléculas de α-(1$\rightarrow$4) ligados à D-glicose, ou seja, é um amido parcialmente hidrolizado. O número de dextrose equivalente determina as características desses polissacarídeos, quando este número for menor que 20 (DE<20), denomina-se maltodextrina e para valores de DE$\geq$20 são chamados de xarope de milho. Os valores de dextrose equivalente influenciam significativamente na capacidade de retenção de voláteis. Um produto com alto DE é extremamente estável e possui uma vida de prateleira de anos sem a utilização de um antioxidante (ANANDARAMAN & REINECCIUS, 1986). Eles são agentes encapsulantes, protegem contra oxidação, e são úteis na proteção de enzimas e outros materiais biológicos sensíveis durante sua desidratação e subsequente estocagem.

A celulose constitui a parede das células das plantas. É utilizada no processamento de alimentos, e pode funcionar como um filme comestível

atuando na preservação de produtos alimentícios e outros ingredientes. Sua permeabilidade pode ser mudada por combinação com outros materiais de cobertura (VOJANI & TORRIS, 1990).

As gomas são polímeros de longas cadeias que se dissolvem em água proporcionando um efeito viscoso. Sua principal propriedade é de dar textura aos produtos alimentícios. São geralmente utilizadas na estabilização de emulsões, controle de cristalização, suspensão de partículas, inibição da liberação de água dos produtos alimentícios fabricados, e importante agente encapsulante (GLICKSMAN, 1982a e 1982b). Algumas são produzidas por biossíntese microbiológica, por modificações químicas de polissacarídeos naturais, e a grande maioria são obtidas de algas marinhas como alginato de sódio, ágar e carragena; outras são obtidas por extração de sementes de plantas, e por exudação de árvores, onde se destacam a goma acácia, goma ghatti, goma karaya e goma tragacanth.

A goma acácia, também chamada de goma arábica é a mais usada das gomas exudadas no encapsulamento de ingredientes. Esta é um polímero que consiste de ácido D-glicurônico, L-rhamnose, D-galactose e L-arabinose, e possui em sua estrutura aproximadamente 5% de proteína, sendo esta porcentagem responsável pelas propriedades de emulsificação da goma. A goma arábica é a mais utilizada no encapsulamento de aromas com secagem por atomização. Uma interessante propriedade que apenas a goma arábica possui é sua baixa viscosidade em soluções aquosas, formando emulsões aquosas totalmente estáveis (SHAHIDI & HAN, 1993).

Comparada à maltodextrina, a goma arábica proporciona uma retenção de aromas superior durante a secagem, e quase nenhum aroma é perdido durante a estocagem a umidades baixas (ROSENBERG & KOPELMAN, 1983). Já a mistura desses dois materiais encapsulantes tem sido usada no encapsulamento de aromas, onde oferecem excelente estabilidade à oxidação (BHANDARI *et alii*, 1992).

ZHAO & WHISTLER (1994) utilizaram três diferentes combinações de materiais de parede na encapsulação de aromas por processo de secagem por atomização. Primeiro utilizaram amido de amaranto em dispersão com pequena quantidade de proteína; nos outros processamentos utilizaram amido de trigo e amido de arroz em diferentes dispersões com a mesma proteína. Os resultados obtidos foram surpreendentes, onde as esferas formadas tinham uma estrutura semelhante a uma "bola de pipoca", proporcionando uma alta retenção do material ativo em longo período de tempo e uma melhor proteção contra oxidação.

Os lipídios são geralmente utilizados no encapsulamento de ingredientes alimentícios solúveis em água. Os mais utilizados são: cera, parafina, cera de abelha, ácido triesteárico, monoglicerídeos, diglicerídeos, óleos, gorduras, lecitinas, lipossomas e óleos endurecidos (SHAHIDI & HAN, 1993).

As proteínas são muito úteis como agentes encapsulantes, destacando-se a gelatina. Outras proteínas utilizadas são: o glúten, a caseína, a albumina, a hemoglobina e os peptídeos. A mistura de proteínas e carboidratos tem sido aplicados no encapsulamento de substâncias oleosas (ONO, 1980; ONO & AOYAMA, 1979).

MOREAU & ROSENBERG (1993), utilizaram proteína do soro de leite na microencapsulação de gordura de leite anidra, posteriormente fizeram uma combinação desta proteína com lactose, então observaram as diferenças nas estruturas obtidas. Os resultados indicaram que a lactose limita a extração de gordura de leite das microcápsulas.

BEATUS *et alii* (1985) utilizaram vários materiais de parede em diferentes combinações na microencapsulação de *Paprika oleoresin* por atomização, sendo estes: maltodextrina-15, goma arábica, gelatina e caseinato de sódio. De todos os materiais estudados a maltodextrina-15 proporcionou uma melhor proteção do corante encapsulado.

2.1.2. Liberação do Material Ativo

O processo de microencapsulação envolve a formação de uma parede em volta do material a ser encapsulado, onde este fica retido dentro da cápsula, sendo protegido de agentes que possam causar alterações em suas propriedades.

Uma das mais importantes propriedades da microencapsulação é a liberação do material ativo a um longo tempo e a taxas controladas (VERSIC, 1988).

As taxas de liberação são geralmente de ordem zero, meia ordem e primeira ordem (KAREL & LANGER, 1988). Os fatores que afetam a taxa de liberação são numerosos, podendo citar dentre eles as propriedades do material de parede como densidade, cristalinidade, solubilidade, pré-tratamento e nível de plasticidade; as propriedades das cápsulas, que são o tamanho, espessura da parede, configuração, número de camadas, conformidade e pós-tratamento; e também os parâmetros experimentais como a temperatura, pH, solvente, mistura, mecanismo de ação, pressão parcial dentro e fora da cobertura (SHAHIDI & HAN, 1993).

Existem vários mecanismos de liberação dos ingredientes encapsulados, e os que mais se destacam são a dissolução, biodegradação, difusão e fratura.

No processo de fratura, a cobertura pode ser quebrada ou fraturada por forças externas como pressão, cisalhamento, sonicação, ou por forças internas.

Na difusão ocorre um gradiente de concentração, fazendo que ocorra a transferência de massa de um meio mais concentrado para um menos, ou pode ser conduzido também por forças atrativas intermoleculares

como Van der Waals e pontes de hidrogênio. As microcápsulas possuem uma parede fina, que pode funcionar como uma membrana semipermeável.

Na dissolução ou fusão, a cobertura pode ser dissolvida em um solvente apropriado ou por tratamento térmico, que é um método usado em cápsulas de gorduras. No caso de materiais de parede solúveis em água, estes podem ser facilmente dissolvidos aumentando a umidade do sistema. Para coberturas insolúveis em água, utiliza-se um solvente capaz de dissolvê-las.

A biodegradação consiste na liberação enzimática do material ativo. É utilizada na degradação de coberturas de lipídeos por lipases (YAZAWA *et alii*, 1974).

As tabelas 01 e 02 ilustram os sistemas de paredes solúveis e insolúveis em água mais utilizados na microencapsulação de substâncias e seus mecanismos de liberação.

Tabela 01 - Mecanismo de Liberação para sistemas de parede solúveis em água

Sistema de Parede	Mecanismos de Liberação			
	Mecânico	Térmico	Dissolução	Químico
Alginato	★		★	
Carragena	★		★	
Caseinato	★		★	
Derivados de celulose	★		★	
Quitosanas	★			
Gelatina	★		★	
Goma Gelan	★	★		
Goma arábica	★	★		
Látex	★		★	
Polietilenoglicol	★	★	★	
Óxido de polietileno	★	★	★	
Polipectato	★		★	
Álcool polivinílico	★		★	
Polivinilpirrolidina	★		★	
Amidos	★		★	
Derivados de açúcares	★	★	★	★

Fonte: Southwest Research Institute, A Capability Statement for Microencapsulation, 1995.

Tabela 02 - Mecanismos de Liberação para sistemas de parede insolúveis em água

Sistema de Parede	Mecanismo de Liberação			
	Mecânico	Térmico	Dissolução	Químico
Etilcelulose	★			
Polímero de acetato de etilenovinila	★	★		
Ácidos carboxílicos	★	★		★
Álcool graxo	★	★		★
Resinas de hidrocarbonetos	★	★		
Ftalato de hidroxipropilmetilcelulose	★			★
Monodiglicerídeos e triglicerídeos	★	★		
Parafina microcristalina e ceras naturais	★	★		
Polianidridos	★		★	★
Polibuteno	★	★		

Sistema de Parede	Mecanismo de Liberação			
	Mecânico	Térmico	Dissolução	Químico
Polietileno	★	★		
Polilactídio	★		★	★
Polilactídio coglicolídio	★		★	★
Éster de polimetacrilato	★		★	★
Poliortoésteres	★		★	★
Acetatoftalato de polivinila	★			★
Saran®	★			
Shellac	★			★
Cloreto de vinilideno acrilonitrila	★			
Zein	★			

Fonte: Southwest Research Institute, A Capability Statement for Microencapsulation, 1995.

2.1.3. Produção das Microcápsulas

Inúmeras são as técnicas desenvolvidas para a produção de microencapsulados, e estas tem sido usadas no encapsulamento de produtos alimentícios, farmacêuticos, cosméticos, dentre outros. Essas técnicas são divididas em três grupos, conhecidos como métodos físicos, químicos e físico-químicos.

Os métodos físicos compreendem, a Secagem por atomização, Liofilização, "Spray-chilling", "Spray-cooling", Leito Fluidizado, Extrusão, Extrusão centrífuga com múltiplos orifícios e Cocristalização. Nos métodos químicos, utiliza-se a Inclusão molecular e a Polimerização interfacial. Nos métodos físico-químicos são usados o encapsulamento por lipossomas, Separação por fase orgânica e Coacervação (NORI, 1996).

Os fatores que influenciam na escolha do melhor método depende do tamanho desejado da microcápsula, das propriedades físicas e químicas da cobertura e do material a ser envolvido, da sensibilidade do material encapsulado, do custo de operação, da aplicabilidade para produtos alimentícios e do mecanismo de liberação do material ativo.

As tabelas 03 e 04 mostram as técnicas utilizadas na microencapsulação e os tamanhos das partículas obtidas pelos respectivos métodos citados acima.

Tabela 03 - Métodos Físicos para obtenção das Microcápsulas.

Método de Encapsulação	Material Encapsulado	Faixa de Tamanhos (μm)
Extrusão Estacionária	Sólido/Líquido/Gás	1.000 - 6.000
Bico Submergido	Sólido/Líquido/Gás	700 - 6.000
Extrusão Centrífuga	Sólido/Líquido/Gás	125 - 3.000
Bico Vibrador	Sólido/Líquido/Gás	500 - 2.000
Secagem por Atomização	Sólido/Líquido	5 - 150
Disco Rotatório	Sólido/Líquido	5 - 1.000
Cobertura por Imersão	Sólido	> 500
Suspensão a ar	Sólido	50 - 10.000

Fonte: Southwest Research Institute, A Capability Statement for Microencapsulation, 1995.

Tabela 04 - Métodos Químicos e Físico-químicos para obtenção das microcápsulas.

Método de Encapsulação	Material Encapsulado	Faixa de Tamanhos (μm)
Coacervação (Separação de fases)	Sólido/Líquido	1 - 500
Polimerização Interfacial	Sólido/Líquido	1 - 500
Evaporação do Solvente	Sólido/Líquido	1 - 5.000
Polimerização *In situ*	Sólido/Líquido	1 - 500

Fonte: Southwest Research Institute, A Capability Statement for Microencapsulation, 1995.

Os dois processos mais usados no encapsulamento de aromas de produtos alimentícios são a secagem por atomização e a extrusão (REINECCIUS, 1989). O processo de secagem por atomização é econômico e flexível, produzindo partículas de boa qualidade (HEATH, 1985; TAYLOR, 1983).

2.1.3.1. Processamento por Atomização

O processo de secagem por atomização consiste de quatro estágios, sendo estes a atomização do material líquido, o contato líquido-ar, a secagem do líquido pulverizado e a separação do produto seco com o ar quente.

Na etapa de evaporação da água, são envolvidas simultâneas transferências de calor e massa. O contato entre as partículas atomizadas e o ar quente é transferido por convecção, onde o calor latente é o responsável pela evaporação da água. A umidade do vapor é transportada pelo ar por convecção direta na camada limite que envolve cada partícula. A velocidade das partículas na saída do bico atomizador é diferente da velocidade do ar. As taxas de transferência de calor e massa dependem da temperatura, umidade e propriedade de transporte do ar envolvido em cada partícula, e dependem também do diâmetro das partículas e velocidade relativa entre as partículas e o ar (MASTER, 1972).

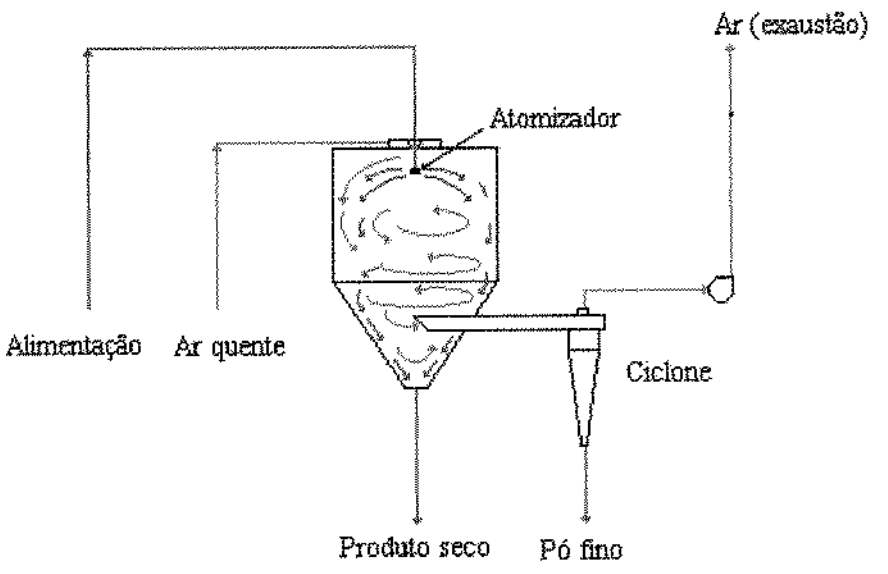


Figura 01- Representação esquemática de um Secador por atomização.

As etapas de microencapsulação por atomização envolvem a preparação da emulsão ou dispersão onde é adicionado o material de parede, sendo o nível de sólidos no produto a ser encapsulado o mais importante determinante na retenção de flavor durante a secagem, a homogeneização da dispersão, a atomização da emulsão, e a desidratação das partículas atomizadas (SHAHIDI & HAN, 1993).

Segundo DZIEZAK (1988) e JACKSON & LEE (1991), ingredientes alimentícios como compostos do aroma e sabor, óleos e gorduras, vitaminas, e óleos essenciais são comumente microencapsulados em secagem por atomização.

CHUMPITAZ (1995) utilizou secagem por atomização na microencapsulação de óleo essencial de laranja, onde usou como material encapsulante goma arábica, maltodextrina e amido de milho modificado (capsul), e observou que a temperatura do ar de secagem, o diâmetro das gotículas, a viscosidade e a tensão superficial são determinantes no processo.

Um aumento na temperatura de saída do secador por atomização observados por BHANDARI *et alii* (1992), resultou em decréscimo na retenção de citral e acetato de linalila no interior das cápsulas formadas por goma arábica e maltodextrina, e notou-se com isso um acréscimo da retenção destes voláteis na superfície das partículas. Um aumento na temperatura de saída pode desenvolver fissuras nas microcápsulas.

A perda de voláteis durante o processo de atomização são associados não apenas com a interação entre as partículas e o ar quente, mas também com o processo de formação das microcápsulas. Em estudos realizados por ROSENBERG *et alii* (1990), foram observados que os fatores mais importantes na retenção de voláteis por atomização é a concentração de sólidos e a temperatura de secagem.

2.1.4. Caracterização das Microestruturas

Na caracterização das microcápsulas, são utilizados métodos físicos, químicos, físico-químicos e até organolépticos.

Os métodos físicos e físico-químicos possibilitam a observação das estruturas das microcápsulas. As técnicas mais utilizadas são: Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), "Electron Spin Resonance" (ESR) e Ressonância Magnética Nuclear (NMR) que são técnicas de espectroscopia, Absorção Ultrassônica, Marcadores Radioativos e técnicas envolvendo Fluorescência.

ROSENBERG *et alii* (1985) e BEATUS *et alii* (1985) utilizando microscopia eletrônica de varredura (SEM), observaram a adequação do método à determinação visual e a habilidade dos materiais encapsulantes usados no envolvimento de ingredientes.

COLOMBO & GERBER (1991) aplicaram o método SEM para caracterização das microestruturas do pó de vitaminas e carotenóides. O estudo de microestruturas de partículas de leite processados na secagem por atomização utilizando o método SEM, mostrou excelentes resultados observados por BUMA & HENSTRA (1971). A microencapsulação de gordura de leite em sistemas de parede compostas de proteínas do soro de leite e lactose foram analisados por MOREAU & ROSENBERG (1993), onde foram observadas as estruturas internas e externas das microcápsulas utilizando este mesmo método. Os resultados observados pelo método SEM mostram a organização do material central em sua forma de matriz sólida. Através deste método pode-se notar a existência de deformações nas estruturas, vazios internos, e como sua formação é afetada pela concentração de sólidos na emulsão, além de outras características de formação.

Várias são as técnicas utilizadas na verificação da estabilidade e retenção dos voláteis nas microcápsulas. Através de métodos químicos, BHANDARI *et alii* (1992), utilizaram a hidrodestilação para verificar a retenção de citral e acetato de linalila no produto final. No mesmo trabalho, determinou-se a retenção destes mesmos compostos na superfície das partículas do pó, através de extração com solvente.

MOREAU & ROSENBERG (1993), estudaram a extração de gorduras microencapsuladas em diferentes proporções de proteínas do soro de leite e lactose utilizando éter de petróleo como solvente. Analisaram também a estabilidade do material frente a diferentes umidades relativas de equilíbrio. Notaram que havia uma diferença apreciável na extração da gordura em função da atividade de água do produto.

2.1.5. Aplicações

A microencapsulação pode oferecer numerosos benefícios, onde várias propriedades dos ingredientes ativos podem ser mudadas. O manuseio e as propriedades de fluxo do processo podem ser melhoradas convertendo o líquido a um sólido na forma de cápsulas. Materiais higroscópicos podem ser protegidos de umidade, e ingredientes como voláteis, ou sensíveis ao calor, luz ou oxidação podem ser conservados e estabilizados. Materiais que são diferentemente incompatíveis podem ser misturados e usados juntos (SHAHIDI & HAN, 1993).

Um dos produtos que podem ser encapsulados são os acidulantes, que geralmente são usados na indústria alimentícia como modificadores de aromas, e na preservação de produtos processados (WERNER, 1980). São utilizados frequentemente em produtos de carne, especialmente salsichas, ou derivados de carne de porco (PERCEL & PERKINS, 1985), e no acondicionamento de farinha para a produção de pães (SPECIALLY, 1973).

Agentes flavorizantes e especiarias são encapsulados por uma variedade de processos e oferecem numerosas vantagens ao alimento industrializado. Usualmente são microencapsulados os óleos essenciais, pois estes são muito suscetíveis a oxidação devido a locais de insaturação em suas estruturas mono e sesquiterpenóides. Outros exemplos de óleos que são encapsulados são os de cebola, alho e menta (SHAHIDI & HAN, 1993).

Foram obtidos bons resultados na microencapsulação aplicada ao citral e ao acetato de linalila, onde houve uma retenção de 84% dos voláteis, utilizando goma arábica e maltodextrina como material suporte na microencapsulação pela secagem por atomização (BHANDARI *et alii*, 1992).

Açúcares e adoçantes artificiais podem ser encapsulados, melhorando suas propriedades sensoriais e higroscopicidade. Açúcares tem sido encapsulados com gorduras e incorporados em gomas de mascar. O aspartame, um dos adoçantes sintéticos, é o mais estudado, pois seu encapsulamento pode ser usado para proporcionar à goma de mascar uma vida de prateleira prolongada (YANG, 1986).

Outra possível aplicação é na utilização de corantes naturais e artificiais, oferecendo uma melhor solubilidade, facilidade no manuseio e estabilidade à oxidação (KINNISON & CHAPMAN, 1972).

POPPLEWELL *et alii* (1995) obtiveram excelentes resultados na encapsulação de aromas e corantes utilizando o processo "Solid-melt", onde puderam observar uma vida de prateleira prolongada do material produzido.

A encapsulação de lipídios é também bastante utilizada. Estes são bastante propícios à oxidação quando processados e estocados em seu estado líquido. Vários estudos têm sido realizados no encapsulamento de gorduras de leite utilizando como suporte proteínas do soro de leite em combinação com a lactose, resultados satisfatórios foram obtido por MOREAU & ROSENBERG (1993).

Vitaminas e minerais podem ser microencapsulados para serem adicionados aos alimentos como suplemento alimentar e fortificante. Outros aplicações é na microencapsulação de enzimas, microrganismos e até gases, como o gás carbônico (SHAHIDI & HAN, 1993).

2.2. Análise dos Compostos Voláteis

2.2.1. Isolamento

WEURMAN (1969) escreve sobre o isolamento de compostos voláteis do sabor, onde estes podem ser isolados pela "análise total" ou pela análise direta do vapor em equilíbrio com o alimento (ou odor), chamada "análise do headspace". Ele destaca as técnicas mais utilizadas no isolamento dos compostos voláteis dos alimentos, onde aborda as vantagens e desvantagens de cada método.

Para melhor conhecimento do sabor dos alimentos, WEURMAN (1969) denota três aspectos básicos: a composição qualitativa e quantitativa dos voláteis no alimento, onde aplica-se a "análise total"; a composição dos vapores dos componentes voláteis sobre e em equilíbrio com o alimento tal como percebemos pelo nosso sentido de olfato, onde requer a "análise do headspace"; e por último diz respeito ao estado físico e a distribuição dos componentes voláteis no alimento. Este último denota a causa efetiva do sabor do alimento e relaciona a composição do "headspace" à composição total dos voláteis, onde pode ser considerado a causa do sabor final perceptível.

JENNINGS & RAPP (1983) relatam várias técnicas utilizadas no isolamento de compostos voláteis constituintes do sabor dos alimentos, onde estes citam técnicas de destilação, como destilação "flash", à vácuo, com vapor à pressão atmosférica; técnicas de extração, incluindo extração com solvente, fluido supercrítico; técnicas mistas, onde inclui-se destilação-extração simultâneas também chamada de "aparato de Likens & Nickerson", sendo o aparelho desenvolvido pelos mesmos. Este processo utiliza pequena

quantidade de solvente e tempo reduzido de processo; captura de aroma em sistema fechado, adsorção em carvão, polímeros porosos, sílica gel, liofilização, e permeação em gel.

A escolha do melhor método depende da finalidade do trabalho, do resultado a ser alcançado e da matéria-prima a ser estudada. ALVES & JENNINGS (1979) E NIKIFOROV *et alii* (1992) utilizaram pentano na extração de compostos voláteis de frutas. Outros pesquisadores como TATSUKA *et alii* (1990), SCHIPPA *et alii* (1993) e VENDRAMINI *et alii* (1995 e 1996), escolheram o dicloro metano no isolamento de aromas de frutas, sendo que estes dois últimos autores trabalharam com extração de compostos voláteis da acerola, onde os resultados observados cromatograficamente foram bons. Neste trabalho será dada ênfase no método de extração com solvente orgânico, ou extração por contato, baseando-se nos trabalhos deste parágrafo.

Algumas destilações são utilizadas no isolamento dos materiais voláteis, onde por exemplo a destilação a alto vácuo resulta em um extrato rico e altamente concentrado, sendo desvantajoso por requerer equipamento caro. A destilação a vapor tem a vantagem de utilizar pequenas quantidades de amostras, mas o resultado da extração é muitas vezes menos rico em compostos. Uma restrição deste método é o risco de decomposição das substâncias termolábeis (IMHOF & BOSSET, 1991). Durante o processo de concentração é conveniente trabalhar a temperaturas baixas, utilizando por exemplo nitrogênio, onde pode-se prevenir contra reações enzimáticas e químicas dos componentes (WEURMAN).

Extrações e Adsorções são às vezes aplicadas como um primeiro procedimento, onde componentes não voláteis são isolados juntamente com os voláteis, sendo necessário a utilização de outra técnica de separação para isolar apenas os compostos voláteis. A destilação é o método mais usado no isolamento dos voláteis totais, os outros métodos são

julgados como procedimentos de concentração, e como uma regra, são melhor aplicados seguidos de isolamento com destilação. Existem entretanto, aceitáveis exceções para esta regra, particularmente no estudo de produtos como suco de frutas, vinho e pães, que contém pequenas quantidades de materiais não-voláteis solúveis no solvente orgânico.

Embora a concentração de odores voláteis de destilados aquosos poderem ser efetuados por inúmeros caminhos, extração com solvente orgânico não polar é o procedimento mais comum. Estes solventes necessitam de um alto grau de pureza, baixo ponto de ebulição, ser inerte e eficiente.

A utilização de soluções saturadas com sal, auxiliam consideravelmente na extração, sendo usualmente utilizados cloreto de sódio ou sulfato de sódio, onde estes previnem quanto à transformações enzimáticas durante a extração. Em 1980, FRANCO observou diferenças apreciáveis em cromatogramas de suco natural de graviola com e sem a adição de cloreto de sódio, concluindo que este é indispensável na manutenção da composição original durante o isolamento dos voláteis de frutas. Um procedimento final utilizado para a remoção de traços de água é a adição ou filtragem do concentrado de voláteis com sulfato de sódio.

A "análise do headspace" é uma técnica simples, pois evita etapas de preparação da amostra. Esta refere-se à retirada do vapor em equilíbrio com a amostra em um sistema fechado, e a uma determinada temperatura, por uma seringa e o vapor é imediatamente injetado em um cromatógrafo (FRANCO, 1992). Esta técnica vem se aperfeiçoando ao longo dos anos com a utilização de polímeros porosos. Hoje é chamada de "headspace dinâmico" e inúmeros trabalhos vem sendo desenvolvidos, onde consegue-se uma composição da amostra semelhante à em equilíbrio em um sistema fechado. A adsorção dos compostos do aroma sobre polímeros

porosos seguido de dessorção e eluição com solventes, proporciona um meio para minimizar a destruição dos compostos sensíveis durante o isolamento.

2.2.2. Separação dos Isolados

As frutas com seus delicados aromas foram objetos dos primeiros estudos dos químicos aromistas. A complexidade dos aromas naturais das frutas requer um alto grau de resolução, onde foram conseguidos bons resultados com o surgimento de modernos cromatógrafos com colunas capilares de sílica fundida acoplados a um espectrômetro de massa (CG-MS). Através da determinação dos aromas, foi possível definir novos campos de aplicação, principalmente na aromatização de produtos alimentícios, que é essencial na qualidade de um alimento, pois este determina a satisfação ao paladar de quem o está consumindo (MAARSE, 1991).

A cromatografia gasosa é uma técnica com uma alto grau de resolução, podendo ser analisadas várias substâncias de uma mesma amostra. Seu mecanismo baseia-se na migração diferencial dos componentes de uma mistura em um sistema, que compreende uma fase estacionária podendo ser sólida ou líquida, e uma fase móvel que é a gasosa. Através da fase móvel, torna-se possível um equilíbrio rápido entre as diferentes fases.

A amostra é introduzida por um sistema de injeção e percorre a coluna que contém a fase estacionária. Com o uso de temperaturas apropriadas no injetor e na coluna, ocorre uma melhor vaporização dos componentes da amostra, que com suas propriedades associadas às da fase estacionária, são retidos por determinados tempos e chegam à saída da coluna em tempos diferentes (MCNAIR & BONELLI, 1969). É comum a utilização de programação de temperatura na coluna, pois como as amostras

normalmente possuem componentes com pontos de ebulição diferentes, torna-se necessário mudanças controladas de temperatura durante a análise. Esta facilita e acelera a separação, possibilitando uma melhor quantificação e identificação dos compostos.

O uso de um detector adequado na saída da coluna possibilita a detecção e quantificação dos componentes da amostra, onde a detecção por ionização em chama proporciona excelentes resultados pela sua alta sensibilidade. O sinal gerado pelo detector, após a substância eluir da coluna é registrado graficamente, estes gráficos são chamados cromatogramas e apresentam os tempos de retenção e as área de cada pico.

As vantagens do método são a rapidez que se consegue analisar quantidades mínimas de amostras (microlitro), alto poder de resolução e alta sensibilidade. Como desvantagens, necessita-se que as substâncias sejam termicamente estáveis, e as etapas de preparação de amostras podem ser longas e complexas.

2.2.3. Identificação dos Compostos

O acoplamento do espectrômetro de massa ao cromatógrafo à gás, facilitou o campo de pesquisa referente à identificação de compostos. Seu funcionamento fundamenta-se na ligação de dois sistemas onde há uma câmara de ionização para formação dos íons dos componentes da amostra em estudo fracionados pela cromatografia gasosa, e uma câmara mantida sob vácuo onde os íons se separam, e no final ocorre a detecção dos íons e interpretação dos dados. A rapidez que são analisados os resultados revolucionou esta técnica, pois os computadores são capazes de processar os dados instantaneamente. Os espectros de massa da amostra são

comparados com a biblioteca instalada no software, ajudando na interpretação dos mesmos.

A identificação pode ser feita também através de padrões onde é comparado o tempo de retenção deste com a amostra, pelo Índice de Kovats, que é determinado também pelos dados de retenção, podendo ter a confirmação da provável existência de determinados compostos pela coinjeção do padrão com a amostra. O aumento significativo na abundância do componente em questão em diferentes programações de temperaturas e fases estacionárias (colunas), confirma a sua presença e portanto o composto foi realmente identificado.

2.3. Constituintes da Acerola (*Malpighia punicifolia*)

A tabela 05 ilustra a composição da acerola segundo MILLER *et alii* (1961) citado por SIMÃO (1971).

Tabela 05 - Composição da acerola (*Malpighia punicifolia*) por 100 gramas de polpa.

Composição	gramas	Minerais	Miligramas	Vitaminas	miligramas
Umidade	91,10	Cálcio	8,70	Caroteno	0,408
Proteína	0,68	Fósforo	16,20	Thiamina	0,028
Carboidratos	6,98	Ferro	0,17	Niacina	0,340
Fibra	0,60			Riboflavina	0,079
Extrato de éter	0,19			Ácido Ascórbico	2.329,0
Cinzas	0,45				

Fonte: MILLER *et alii* (1961).

SCHIPPA *et alii* (1993), estudaram os constituintes voláteis da polpa de acerola (*Malpighia punicifolia)* utilizando extração por sonicação com solvente dicloro metano, separação por cromatografia gasosa de alta resolução e identificação por espectrometria de massa. Foram identificados 111 compostos voláteis, sendo que 27 destes predominaram na amostra, outros 2 compostos não puderam ser identificados. O composto 3-metil but-3-en-1-ol foi o que apresentou maior quantidade na amostra. A tabela 06 mostra os compostos voláteis determinados por estes autores.

Tabela 06 - Compostos voláteis do aroma de acerola.

Componente	Componente
Ácidos	4-Propil guaiacol
Ácido acético	4-Hidroxi β-ionol
Ácido butírico	3-oxo α--ionol[◎]
Ácido pent-2-enóico	4-oxo β-ionol[◎]
Ácido valérico	Hexadecanol[◎]
Ácido hexanóico	
Ácido heptanóico	***Aldeídos***
Ácido etil-2-hexanóico	Isovaleraldeído
Ácido benzóico	Pent-2(E)-enal
Ácido octanóico[◎]	Hexanal
Ácido nonanóico	Furfural
Ácido dodecanóico	Hex-2(E)-enal[◎]
Ácido tetradecanóico	Hept-2(E)-enal
	Benzaldeído
Álcoois	Aldeído fenil acético
Acetil metil carbinol[◎]	Decanal
3-Metil but-3-en-1-ol[◎]	Anisaldeído
Álcool isoamílico	
Prenol	***Amina***
Furfurol	Vanilina[◎]
Hex-3(E)-en-1-ol	
Hex-3(Z)-en-1-ol[◎]	***Cetonas***
Hex-2(E)-en-1-ol	Metil propil cetona
Hexanol	3-Hidroxi pir-2-ona[◎]
Fenol	Acetofenona
Oct-1-en-3-ol[◎]	4-Oxo isoforona
Octan-3-ol	β-Damascona
2-Etil hexanol	α-Ionona
Álcool benzílico	3 Hidroxi β-damascona[◎]
Octanol	
Guaiacol	
Álcool fenil etílico	
Mentol	
α-Terpineol	
Benzotiazole	
p-Vinil fenol	
p-Vinil guaiacol[◎]	
Eugenol	

Fonte: SCHIPPA *et alii* (1993).

Continuação da Tabela 06:

Componente	Componente
Ésteres	***Hidrocarbonetos***
Acetato de metila	2,3-Dihidroxibutano
Acetato de etila[◎]	p-Cimeno
Butirato de metila	Limoneno
Butirato de etila[◎]	
Acetato de butila	***Lactonas***
Valerato de metila	γ-Butirolactona
Crotonato de etila	2-Metil γ-butirolactona
3-Hidroxibutirato de metila	γ-Hexalactona[◎]
Acetato de isoamila	δ-Hexalactona[◎]
Acetato de 3-metil but-3-en-1-ila[◎]	δ-Octalactona[◎]
Valerato de etila	γ-Decalactona
Acetato de prenila	δ-Deceno-2-lactona
Hexanoato de metila[◎]	δ-Decalactona
3-Hidroxi butirato de etila	
3-hidroxi isovalerato de metila	***Outros***
Hex-2(E)-enoato de etila	β-Ionoma
Furoato de metila	Dihidroactinidiolida
Propionato de 3-metil but-3-en-1-ila	Não identificado[◎]
Butirato de butila	Não identificado +
Hexanoato de etila[◎]	Epoxy magastigmadieno[◎]
Acetato de hex-3(Z)-enila	
Acetato de hex-2(E)-enila	
Furoato de etila	
3-Hidroxihexanoato de metila	
Butirato de isoamila	
Butirato de isoprenila[◎]	
Heptanoato de etila	
3-Hidroxi hexanoato de etila[◎]	
Octanoato de metila	
Benzoato de etila	
4-Hidroxi hexanoato de etila	
Butirato de hex-3(Z)-enila	
ββ-Dimetil acrilato de 3-metil but-3-en-1-ila	
Butirato de hexila	
Octanoato de etila	
Isovalerato de hexila	
Nonanoato de etila[◎]	
Hexanoato de 3-metil but-3-en-1-ila[◎]	
Hexanoato de hexila	
Octanoato de 3-metil but-3-en-1-ila	

[◎] Compostos majoritários

2.4. Sabor Residual

Durante o processamento, o sabor original dos alimentos pode ser mantido, modificado ou algumas vezes totalmente mudado, especialmente por processos que envolvem aquecimento ou fermentação. Outras mudanças ocorrem durante a estocagem que pode ser às vezes positiva, como ocorre durante o envelhecimento de alguns queijos, vinhos e outras bebidas alcoólicas, e neste caso este processo de estocagem é considerado como parte do processo tecnológico; podem também surgir sabores inesperados, que são agradáveis ao paladar. Negativamente pode ocorrer a formação de sabores residuais que são sabores indesejáveis ou estranhos, tais como a rancificação ou reações de escurecimento (DAVÍDEK *et alii*, 1990).

Processos microbianos podem levar à formação de sabores residuais ("off-flavors") descrito como aquecido ou cozido, onde os responsáveis por estes sabores indesejáveis ainda não foram identificados. Sabores indesejáveis podem ser produzidos por processamento térmico e prolongadas estocagem do produto processado. As substâncias responsáveis pela degradação térmica dos sabores, são os óleos essenciais, compostos fenólicos, açúcares, lipídeos que formam ácidos graxos, ácido ascórbico, compostos contendo enxofre, e outros produtos de reação de escurecimento não enzimático que podem levar à formação de furanóis, pirróis, ciclopentanonas, carbonilas e piranonas, que possuem um odor descrito como açúcar caramelizado (NAGY *et alii*, 1989).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi conduzido no Laboratório Central do Departamento de Nutrição da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, sendo que, as análises de espectrometria de massa foram realizadas no Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas (CPQBA), e na Fundação Osvaldo Cruz no Rio de Janeiro.

3.1. Seleção da Matéria-Prima

Foram estudadas três matérias-primas, sendo estas a polpa de acerola congelada, polpa pasteurizada de acerola (suco) e polpa de acerola pasteurizada microencapsulada com secagem por atomização, onde seu revestimento é composto de maltodextrina e goma arábica em diferentes proporções. Este produto foi fornecido pelo Departamento de Engenharia de Alimentos, onde foi processado. Além dessas matérias-primas, analisou-se também os materiais de parede, a maltodextrina e goma arábica processadas na secagem por atomização sem a polpa de acerola pasteurizada, nas mesmas proporções quando eram processados com o suco, sendo que neste caso os materiais de parede eram obtidos sem o material ativo, sendo um branco para que pudesse ser comparado com os resultados obtidos da polpa de acerola microencapsulada.

3.2. Análise dos "Compostos Voláteis Totais"

3.2.1. Preparação das Amostras

Inicialmente a polpa de acerola *in natura* foi descongelada. Foram pesados 100 gramas de cada amostra, que são a polpa *in natura*, polpa pasteurizada, polpa pasteurizada microencapsulada e material de parede; e reservou-se para a etapa seguinte. As amostras de produto microencapsulado e agente encapsulante foram umedecidas com 100 ml de água ultradeionizada. Posteriormente todas as amostras foram colocadas em erlenmeyer de 300 ml com tampa.

3.2.2. Extração dos "Voláteis Totais"

A extração dos compostos voláteis foi feita através de extração líquido-líquido com adição de solvente orgânico e agitação magnética (VENDRAMINI *et alii*, 1995).

Foram utilizados dois solventes orgânicos, o dicloro metano e o n-pentano para comparação da melhor eficiência de extração. O tempo de extração foi otimizado também pela eficiência, onde analisou-se o número de picos obtidos nas análises cromatográficas. Na sequência serão descritos os procedimentos para extração, onde foram utilizados para otimização apenas a polpa e o suco de acerola.

3.2.2.1. Padronização da Extração

3.2.2.1.1. Primeira Extração

Foram adicionados 100 ml de solventes (P.A.) da marca Merck em cada erlenmeyer que continham as amostras de polpa e suco, totalizando quatro amostras a serem analisadas nessa etapa, onde duas delas contém dicloro metano e as outras duas n-pentano, conforme ilustra a tabela 07. Após adição do solvente, colocou-se 30% de cloreto de sódio. Os sistemas foram então submetidos à agitação magnética e deixados por um período de vinte três horas.

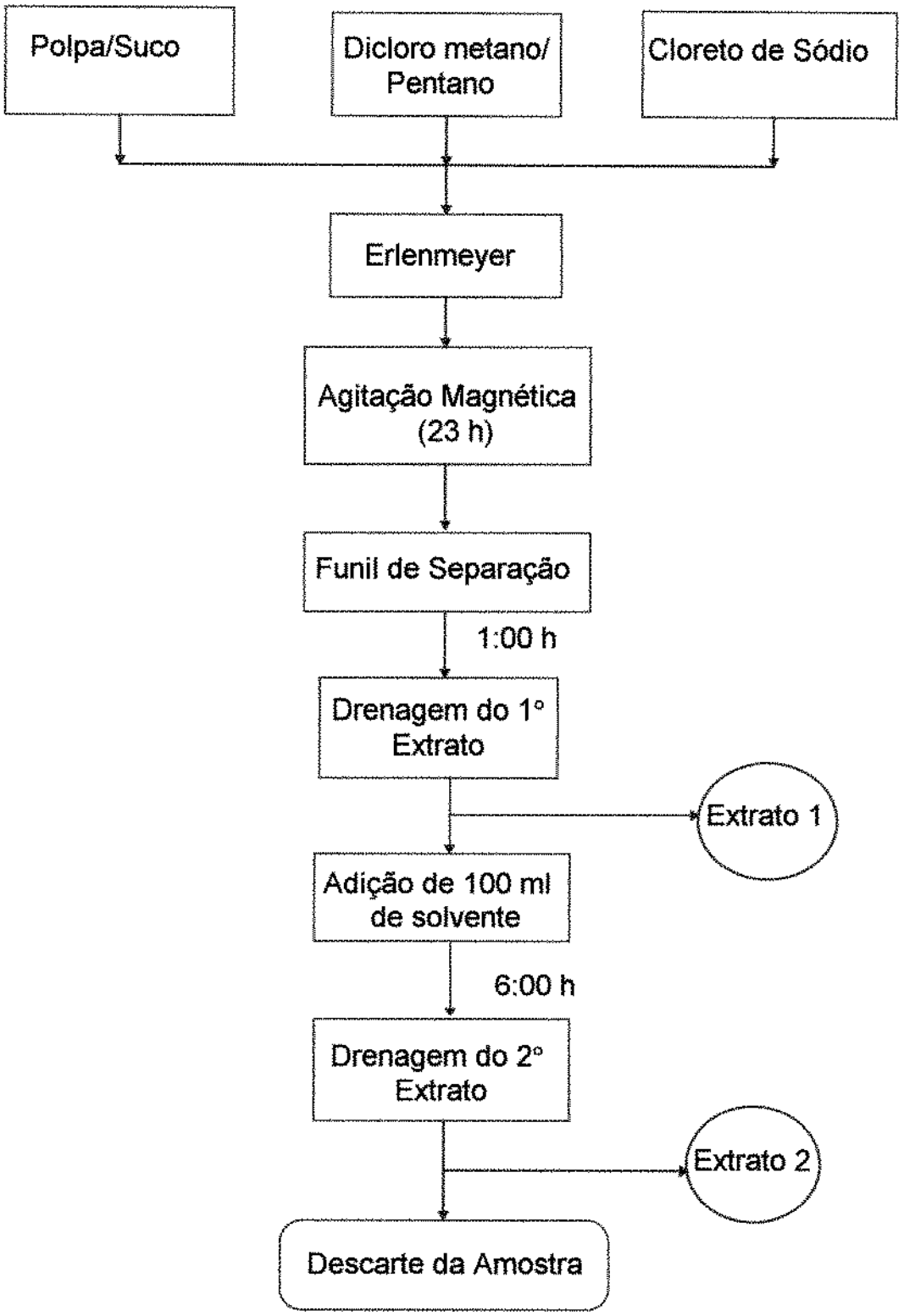
Tabela 07 - Amostras referentes à primeira extração.

Amostra	Extrato
01	*polpa/dicloro metano*
02	*polpa/pentano*
03	*suco/dicloro metano*
04	*suco/pentano*

Após as vinte três horas sob agitação, as amostras foram colocadas em funis de separação e foram deixadas por uma hora, até a separação das fases, então foi coletada a parte que continha o extrato. O procedimento seguinte foi a adição de mais 100 ml de solvente sobre o material, agitando até a mistura das duas fases. Foi então deixado por um

período de seis horas, recolhendo novamente a parte do extrato. A parte que continha a polpa foi descartada.

Recolhidos os extratos, adicionou-se uma espátula de sulfato de sódio anidro para eliminação de traços de água. O extrato foi filtrado e concentrado à pressão atmosférica em nitrogênio gasoso até um volume de 2,0 mililitros.


Polpa/Suco
Dicloro metano/ Pentano
Cloreto de Sódio
Erlenmeyer
Agitação Magnética (23 h)
Funil de Separação
1:00 h
Drenagem do 1° Extrato
Extrato 1
Adição de 100 ml de solvente
6:00 h
Drenagem do 2° Extrato
Extrato 2
Descarte da Amostra

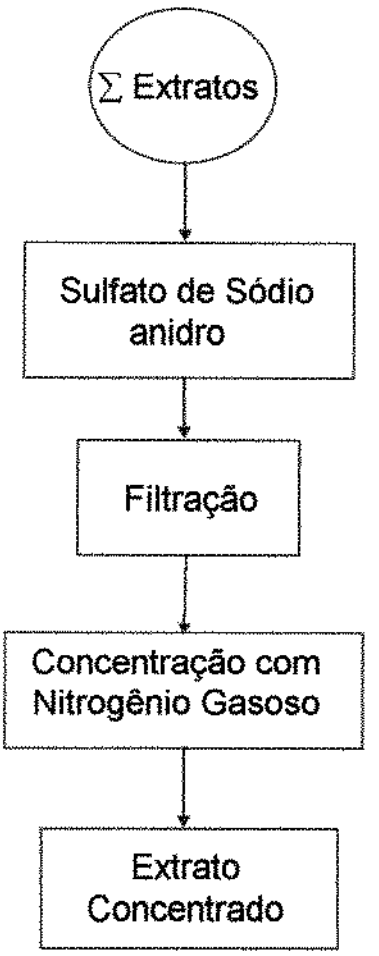


Figura 02 - Fluxograma do primeiro processo de extração dos voláteis da polpa e suco de acerola.

3.2.2.1.2. Segunda Extração

O mesmo procedimento foi utilizado para a segunda extração, aumentando o número de coletas efetuadas, consequentemente aumentando o tempo de extração.

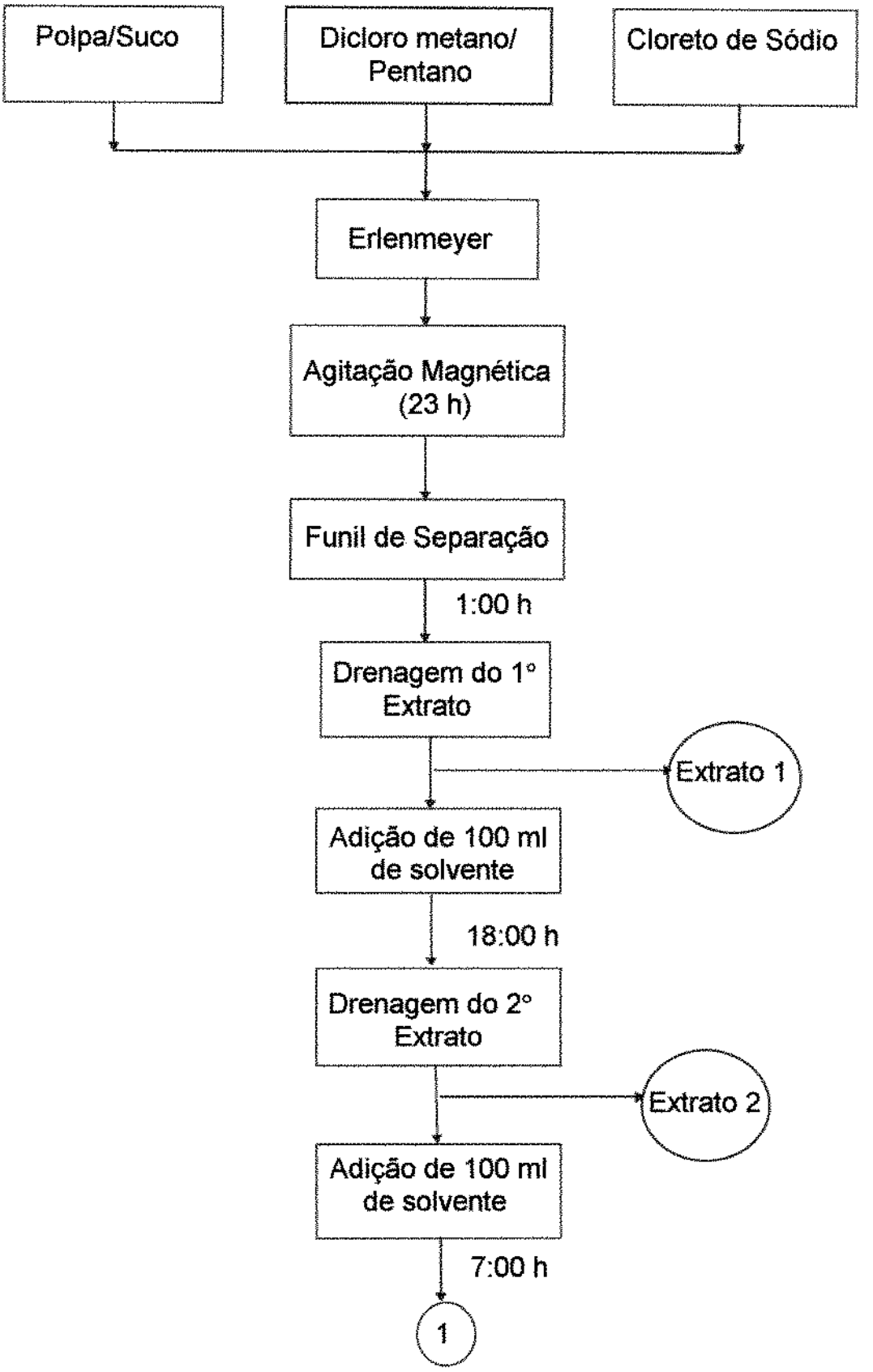
As amostras foram submetidas a quatro coletas de extratos. A primeira foi realizada após uma hora cessada a agitação magnética. A segunda após dezoito horas, a terceira depois de sete horas, e a quarta dezenove horas depois. Foram adicionados 100 ml de solvente após as drenagens dos extratos, conforme estão esquematizadas na figura 03. O

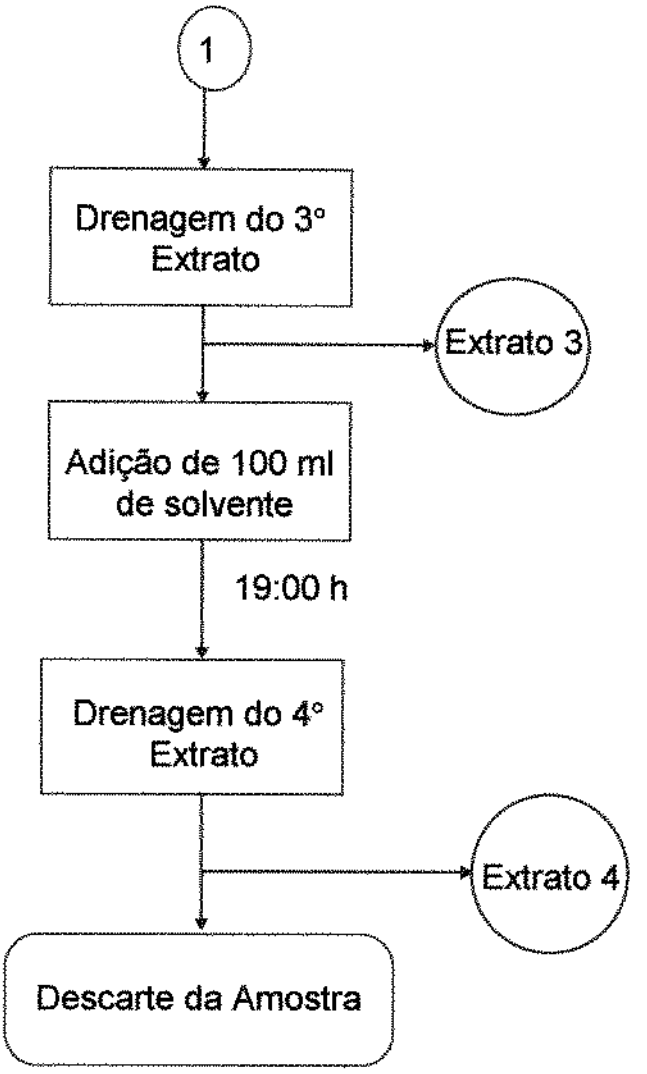
procedimento final é o mesmo utilizado nas amostras 1, 2, 3 e 4, onde foi adicionado sulfato de sódio anidro seguido de filtragem e concentração das amostras, através de injeção de nitrogênio gasoso à pressão atmosférica.

Tabela 08 - Amostras referentes à segunda extração.

Amostra	Extrato
05	*polpa/dicloro metano*
06	*polpa/pentano*
07	*suco/dicloro metano*
08	*suco/pentano*

Todo o processo de extração originou oito extratos, conforme ilustrado nas tabelas 07 e 08, os quais foram analisados por cromatografia gasosa.


Polpa/Suco
Dicloro metano/ Pentano
Cloreto de Sódio
Erlenmeyer
Agitação Magnética (23 h)
Funil de Separação
1:00 h
Drenagem do 1° Extrato
Extrato 1
Adição de 100 ml de solvente
18:00 h
Drenagem do 2° Extrato
Extrato 2
Adição de 100 ml de solvente
7:00 h
1



UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

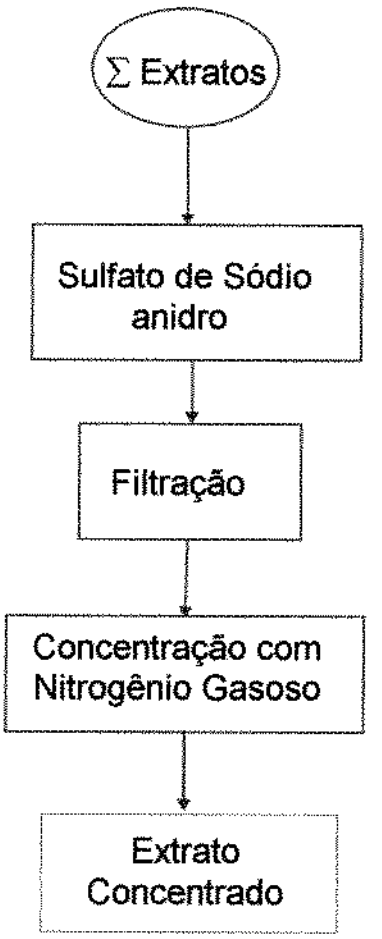


Figura 03 - Fluxograma do segundo processo de extração dos voláteis da polpa e suco de acerola.

3.2.2.2. Extração dos Produtos Processados na Secagem por Atomização

Para o produto microencapsulado do suco de acerola e para o material encapsulante, utilizou-se a segunda extração como padrão, pois foi a que obteve um maior número de compostos observados nos cromatogramas.

Após umedecidas as amostras, procedeu-se o processo conforme mostra a figura 03.

Tabela 10 - Amostras referentes aos produtos processados por atomização.

Amostra	Extrato
09	*produto microencapsulado/ dicloro metano*
10	*maltodextrina e goma arábica/dicloro metano*

3.2.2.3. Cálculo da Concentração das Amostras

Para o cálculo da concentração das amostras, foi utilizada a seguinte equação:

$$C = \frac{m}{V}$$

m = massa da amostra em gramas.

V = volume de solvente utillizado em mililitros.

Os valores das concentrações dos extratos da polpa, suco, produto microencapsulado e material encapsulante são 0,169 g/ml; 0,162 g/ml; 0,25 g/ml e 0,25 g/ml respectivamente. Para este cálculo, utilizou-se o volume de 400 ml de solvente. Não foi possível calcular a concentração dos extratos após a injeção de nitrogênio gasoso, porque para este procedimento as amostras deveriam ser levadas à secura (evaporação total do solvente), causando um arraste dos compostos voláteis de cadeias menores, e a degradação de outros.

3.2.3. Análise Cromatográfica dos Extratos

Injetou-se 1,5 μl de cada extrato no cromatógrafo a gás marca Varian modelo 3600, onde foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida (DB-WAX) de 30 m de comprimento; 0,252 mm de diâmetro interno, revestida com filme de polietileno glicol de espessura 0,25 μm. A técnica de introdução das amostras foi "split" numa razão de 1:30.

As condições de operação foram:

- Temperatura do injetor: 200°C
- Temperatura do detector: 250°C
- Programação de Temperatura na Coluna: 40°C a 120°C numa razão 2°C/min e de 120°C-190°C a 1°C/min.
- Gás de arraste: Nitrogênio
- Velocidade do gás de arraste: 23,7 cm/s
- Fluxo de nitrogênio no make-up: 30 ml/min
- Fluxo de hidrogênio e ar no detector: 30 ml/min e 300 ml/min respectivamente.
- Detector: Ionização de Chama (FID).

3.2.4. Identificação dos Componentes

Os componentes da amostra foram identificados por espectrometria de massa e índice de retenção.

3.2.4.1. Análises de Espectrometria de Massa

Os compostos voláteis das amostras 5, 7, 9 e 10 foram analisados em dois cromatógrafos à gás Hewlett-Packard, acoplados com detector de massa.

Primeiramente foi utilizado um cromatógrafo modelo HP-5890, equipado com um detector de massa HP-5970. Utilizou-se uma coluna de sílica fundida HP-5 de 25 m de comprimento e 0,200 mm de diâmetro interno, sendo a espessura do filme (5% fenil metil polisiloxano) igual a 0,30 μm. As amostras foram injetadas pela técnica de "split" numa razão de 1:100.

As condições de operação para este equipamento foram:

- Temperatura do injetor: 220°C
- Temperatura do detector: 250°C
- Programação de Temperatura na Coluna: 50°C por 2 minutos, 50°C-240°C a 3°C/min, 240°C-300°C a 5°C/min, 300°C por 10 minutos.
- Gás de arraste: Hélio
- Velocidade do gás de arraste: 41,7 cm/s
- Voltagem de ionização: 70 eV0

No segundo cromatógrafo, modelo HP-6890 equipado com detector de massa HP-5972, utilizou-se também uma coluna de sílica fundida HP-5, de dimensões iguais a 30 m de comprimento; 0,320 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme.

As condições de operação foram:

- Temperatura do injetor: 250°C
- Injeção: "split" 1:50

- Temperatura do detector: 280°C
- Coluna: 70°C permanecendo 5 minutos, 70°C-290°C a 3°C/min, 290°C durante 25 minutos.
- Gás de arraste: Hélio
- Velocidade do gás de arraste: 11 cm/s
- Voltagem de ionização: 70 eV

3.2.4.2. Determinação dos Índices de Retenção

Foi injetada uma mistura de padrões de alcanos no cromatógrafo à gás HP-5890 nas mesmas condições de operação descritas para este equipamento no item anterior. Os padrões utilizados foram: C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{15}, C_{16}, C_{17}, C_{18}, C_{19}, C_{20}, C_{21}, C_{22}, C_{23} e C_{24}. Os índices de retenção obtidos das amostras foram calculados e comparados entre as mesmas.

A fórmula utilizada para calcular os índices de retenção de cada amostra é apresentada:

$$I = 100 \times Z + 100 \times \left(\frac{T_{Ra} - T_{R(n-1)}}{T_{R(n)} - T_{R(n-1)}} \right)$$

Onde:

I = índice de retenção

Z = número de carbonos do hidrocarboneto "n-1"

T_{Ra} = tempo de retenção da amostra analisada

$T_{R(n)}$ = tempo de retenção do hidrocarboneto com "n" carbonos

$T_{R(n-1)}$ = tempo de retenção do hidrocarboneto com "n-1" carbonos

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Extração dos "Voláteis da Acerola"

Este trabalho foi conduzido baseando-se em trabalhos existentes que se referem à extração líquido-líquido por contato com solvente orgânico (VENDRAMINI *et alii*, 1995). Primeiramente foi escolhido um solvente que tivesse sido utilizado com sucesso na extração de compostos voláteis de frutas. Retomando do capítulo 2, item 2.2.1., viu-se que ALVES & JENNINGS (1979) e NIKIFOROV *et alii* (1994) utilizaram pentano na extração de compostos voláteis de frutas. Outros pesquisadores como TATSUKA *et alii* (1990), SCHIPPA *et alii* (1993) e VENDRAMINI *et alii* (1995 e 1996), escolheram o dicloro metano no isolamento de aromas de frutas, sendo que estes dois últimos autores trabalharam com extração de compostos voláteis da acerola, onde os resultados observados cromatograficamente foram bons. Com base nestes dados, foram feitas inicialmente para este trabalho as extrações do suco e da polpa de acerola, utilizando estes dois solventes, sendo analisado qual proporcionaria melhor isolamento dos constituintes das amostras. Escolhidos os solventes, foi necessário determinar o melhor tempo de extração, possibilitando um bom isolamento dos componentes nos extratos.

4.1.1. Padronização do Solvente e do Tempo de Extração

Pelos perfis cromatográficos ilustrados nas figuras 04, 05, 06 e 07; observou-se um aumento na quantidade de compostos (maior quantidade de picos) quando a extração foi efetuada até a exaustão das amostras, sendo estas submetidas a quatro reciclos de extração. Através destes dados, a segunda extração possibilitou um isolamento mais rico em componentes voláteis da acerola, o que não ocorreu com a primeira extração.

O dicloro metano é um solvente orgânico muito empregado na extração de voláteis de frutas, proporcionando um melhor isolamento, conforme observado nas figuras 04 e 05, onde nota-se a melhor eficiência de extração. Fica evidente a maior quantidade de compostos voláteis através dos picos existentes nos cromatogramas das amostras.

Os cromatogramas das amostras extraídas com pentano (figuras 06 e 07) apresentam uma quantidade menor de picos, não resultando em um isolamento satisfatório.

Após a verificação do melhor tempo de extração e do melhor solvente, foram selecionadas as amostras 05 e 07 (tabela 08) para identificação de seus compostos e comparação com os produtos microencapsulados. Portanto definiu-se a segunda extração, tendo dicloro metano como solvente de contato (figura 05) como o procedimento padrão para ser aplicado nas subsequentes extrações do produto microencapsulado e material encapsulante.

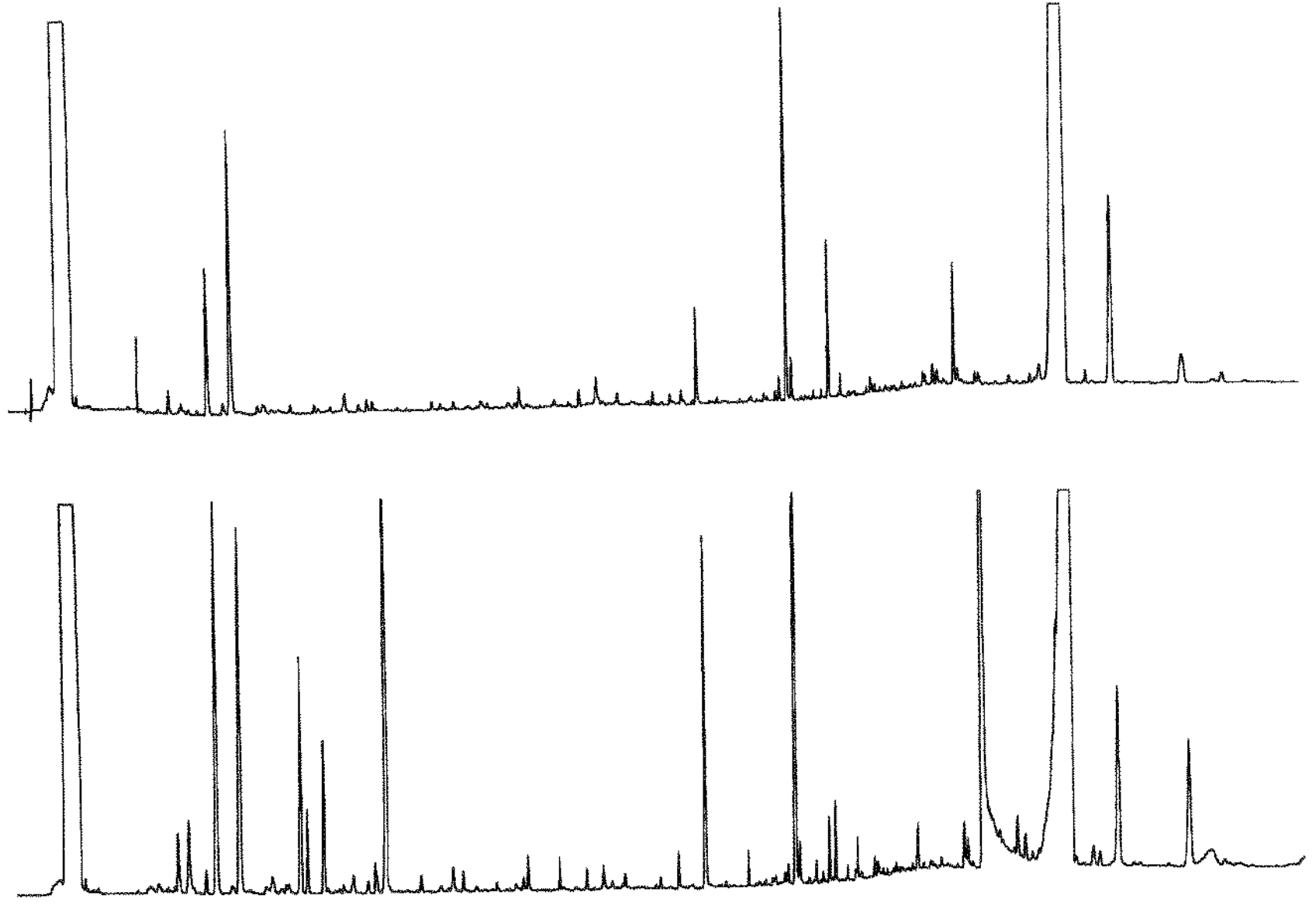


Figura 04 - Perfil cromatográfico referente às amostras obtidas na primeira extração da polpa (01) e suco (03) utilizando dicloro metano como solvente.

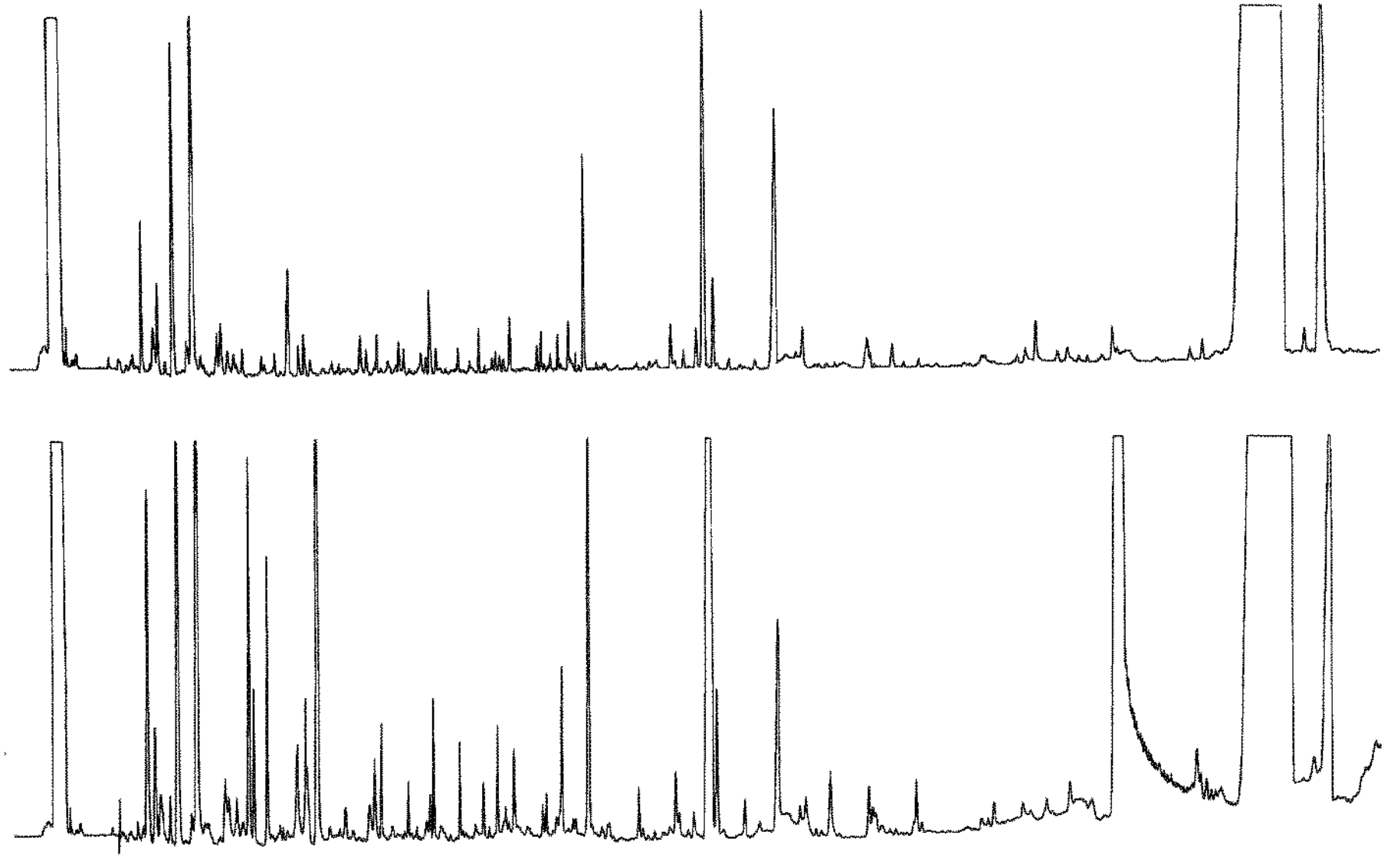


Figura 05 - Perfil cromatográfico referente às amostras obtidas na segunda extração da polpa (05) e suco (07) utilizando dicloro metano como solvente.

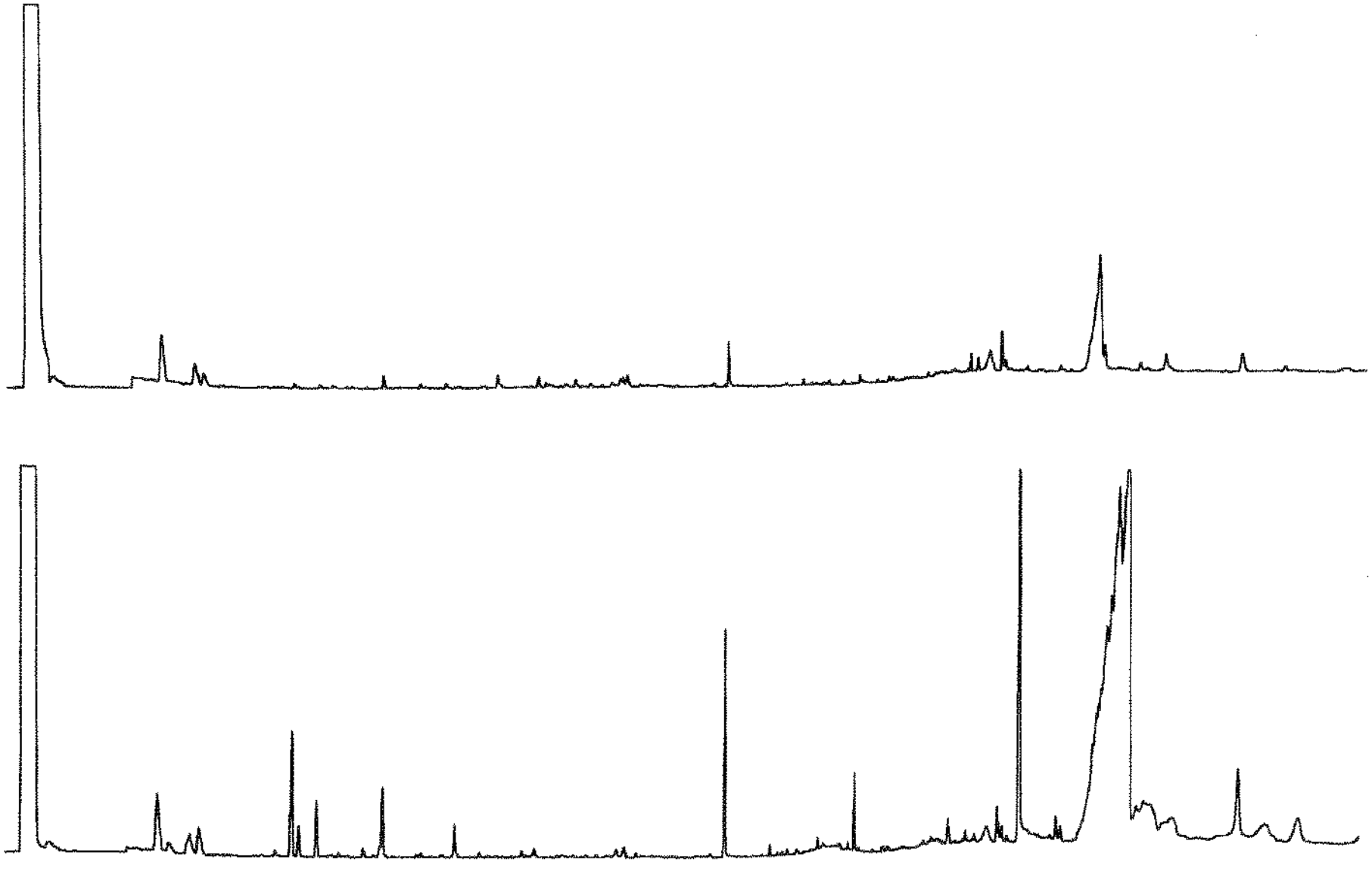


Figura 06 - Perfil cromatográfico referente às amostras obtidas na primeira extração da polpa (02) e suco (04) utilizando pentano como solvente.

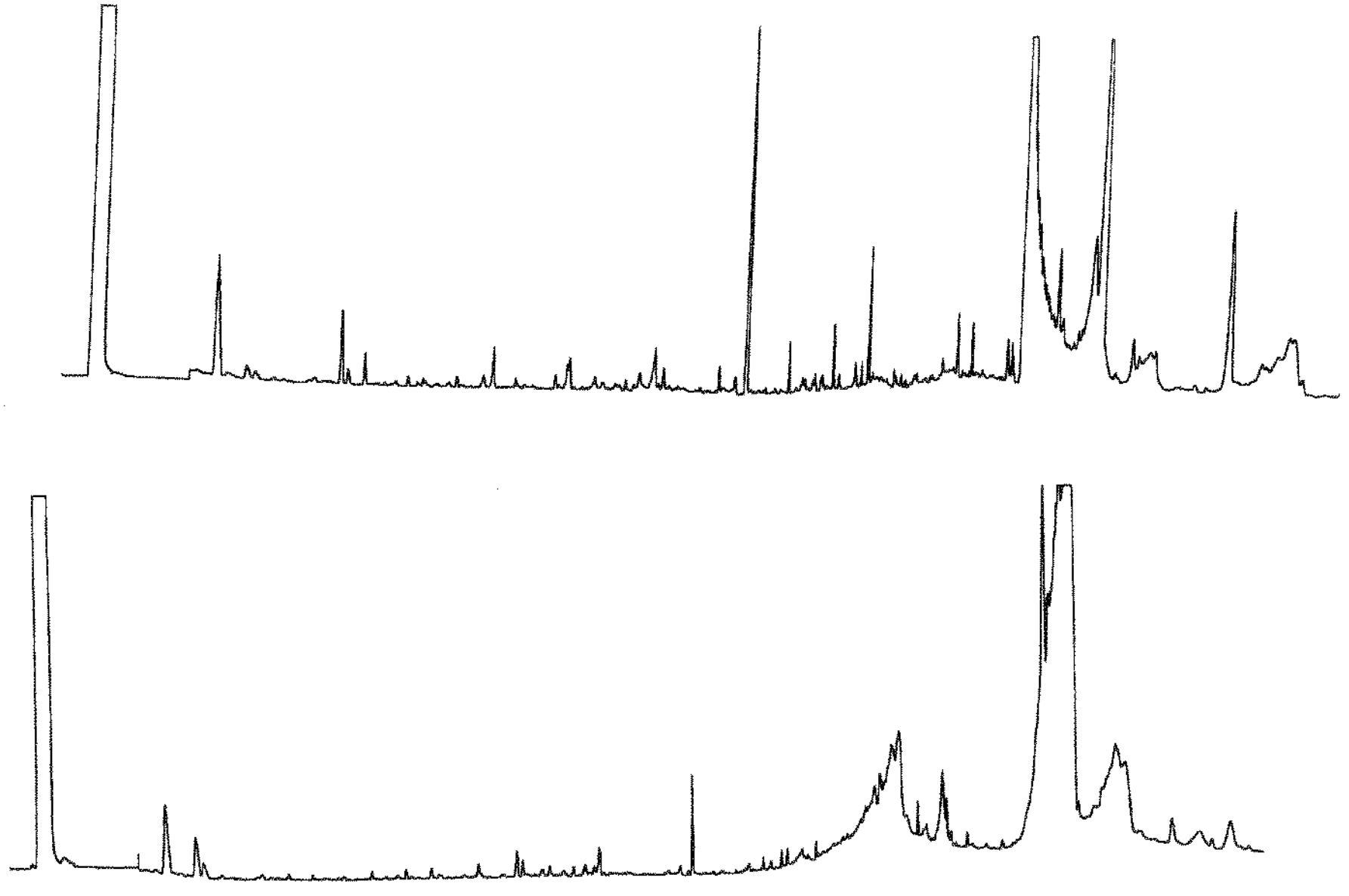


Figura 07 - Perfil cromatográfico referente às amostras obtidas na segunda extração da polpa (06) e suco (08) utilizando pentano como solvente.

4.1.2. Extração dos Produtos Processados por Atomização

Com base nos resultados cromatográficos da segunda extração com dicloro metano (figura 05), foram efetuadas as extrações dos produtos microencapsulados.

A figura 08 ilustra os cromatogramas obtidos dos extratos do suco de acerola microencapsulado (amostra 09) e do material encapsulante (amostra 10).

Apesar de não ter sido feita a identificação dos picos, várias informações podem ser deduzidas. Quando é feita a comparação entre o perfil da distribuição dos componentes obtidos com a extração padrão da polpa e suco, cromatogramas referentes à figura 05, com aquele obtido dos produtos processados por atomização (figura 08), pode-se observar que estes cromatogramas possuem semelhanças e diferenças quanto a presença e abundância relativa de diferentes compostos. As semelhanças sugerem que a queda na abundância relativa de alguns compostos possa ser devido a degradação parcial dos mesmos ou da formação de outros compostos até então não detectados e que tornaram-se abundantes após o tratamento. A ausência de determinados compostos pode significar a degradação total destes ou seu mascaramento por outros componentes que se tornaram mais abundantes com o processamento.

Fica evidente, comparando os cromatogramas das figuras 05 e 08, que a pasteurização e não a secagem, foi o processo mais crítico.

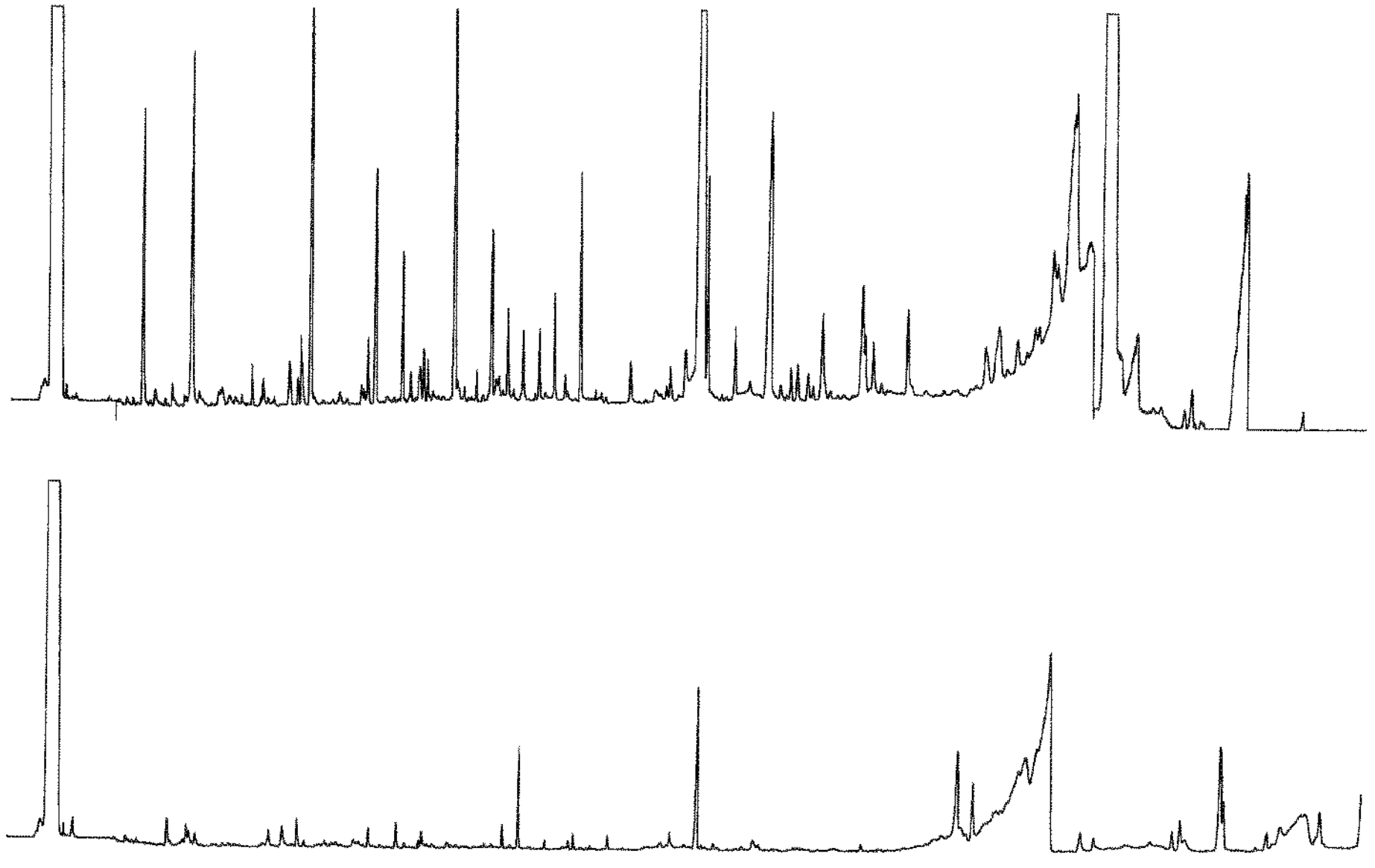


Figura 08 - Perfil cromatográfico referente às amostras dos produtos microencapsulados (amostras 09 e 10).

Comparando os cromatogramas da figura 09 (A e B), referentes às amostras de polpa e suco de acerola, nota-se algumas modificações no perfil cromatográfico do suco, onde observa-se um enriquecimento de componentes de maior polaridade e/ou peso molecular, provavelmente devido ao processamento térmico a que este foi submetido.

Os picos 33, 39, 53 e 72 do cromatograma do suco diminuíram com relação àquele da polpa. Por outro lado, houve um acréscimo notável no pico 80, onde seu perfil é característico da formação de ácidos carboxílicos devido à pasteurização da polpa (suco). Os picos 5, 16, 17, 18, 22, 24, 29 e 44 aumentaram notavelmente. Já os picos 7, 30 e 62 desapareceram completamente. À partir do pico 70, fica complicado tirar alguma conclusão referente aos componentes do suco, pois percebe-se que após este, são formados outros compostos. No entanto por se tratar de amostras de lotes diferentes, nenhuma conclusão pode ser tirada a respeito destes cromatogramas.

No cromatograma do suco de acerola microencapsulado (figura 10 A), comparado com do suco pasteurizado (figura 09 B), há uma diminuição nos picos 6, 8, 12, 13, 14, 21, 34, 49 e 56; sendo mais drástica nos picos 5, 9, 16, 17, 18, 22, 31, 38 e 54. Os picos 31, 44, 64 e 71 aumentaram ligeiramente, enquanto que o pico 40 aumentou bastante. À partir do pico 73, há mudanças notáveis no perfil cromatográfico, comparando com o cromatograma do suco. Observa-se uma formação de diferentes compostos, principalmente entre os picos 74 e 80, provavelmente devido à secagem por atomização do produto microencapsulado.

Quando comparados os cromatogramas do suco microencapsulado com o do material de parede (figura 10 A e B), observa-se que o pico 48 é um composto volátil proveniente do material encapsulante, e que à partir do pico 73 há formação também de outros compostos

provavelmente devido ao processamento de secagem por atomização da maltodextrina e goma arábica.

O pico 61 pode ser visto nas quatro amostras podendo corresponder a um composto comum aos quatro materiais estudados, ou a alguma impureza incorporada às amostras em um procedimento comum a todas elas, como por exemplo o processamento de extração que envolve um volume significativo de solvente para cada amostra (400 ml). Quantidades mínimas de impurezas podem tornar-se significativas após a concentração deste volume de solvente, dentro dos limites de detecção da análise.

Pelos resultados do material encapsulante, este contribui muito pouco na composição dos compostos voláteis do produto microencapsulado. Uma análise olfatométrica possibilitaria a identificação destes compostos, e possibilitaria saber o quanto estes podem interferir no aroma do produto final.

Tais resultados demonstram que o processamento térmico altera a composição dos voláteis, os resultados mais significativos foram observados quando comparados os cromatogramas da polpa e suco de acerola (figura 09 A e B), mostrando uma alteração nos componentes, podendo ser devido a pasteurização ou por prováveis reações que podem ocorrer com a adição de ingredientes, que neste caso são o metabissulfito e benzoato de sódio como conservantes, ácido cítrico como acidulante e carmim cochonilha como corante, podendo modificar o aroma e sabor do produto processado.

Analisando as figuras 09 (B) e 10 (A), foram observadas alterações na distribuição e abundância dos compostos, mas as mudanças foram mais evidentes no final da separação cromatográfica, onde são formados novos compostos provavelmente por causa da secagem na microencapsulação, ou do material de parede adicionado no suco.

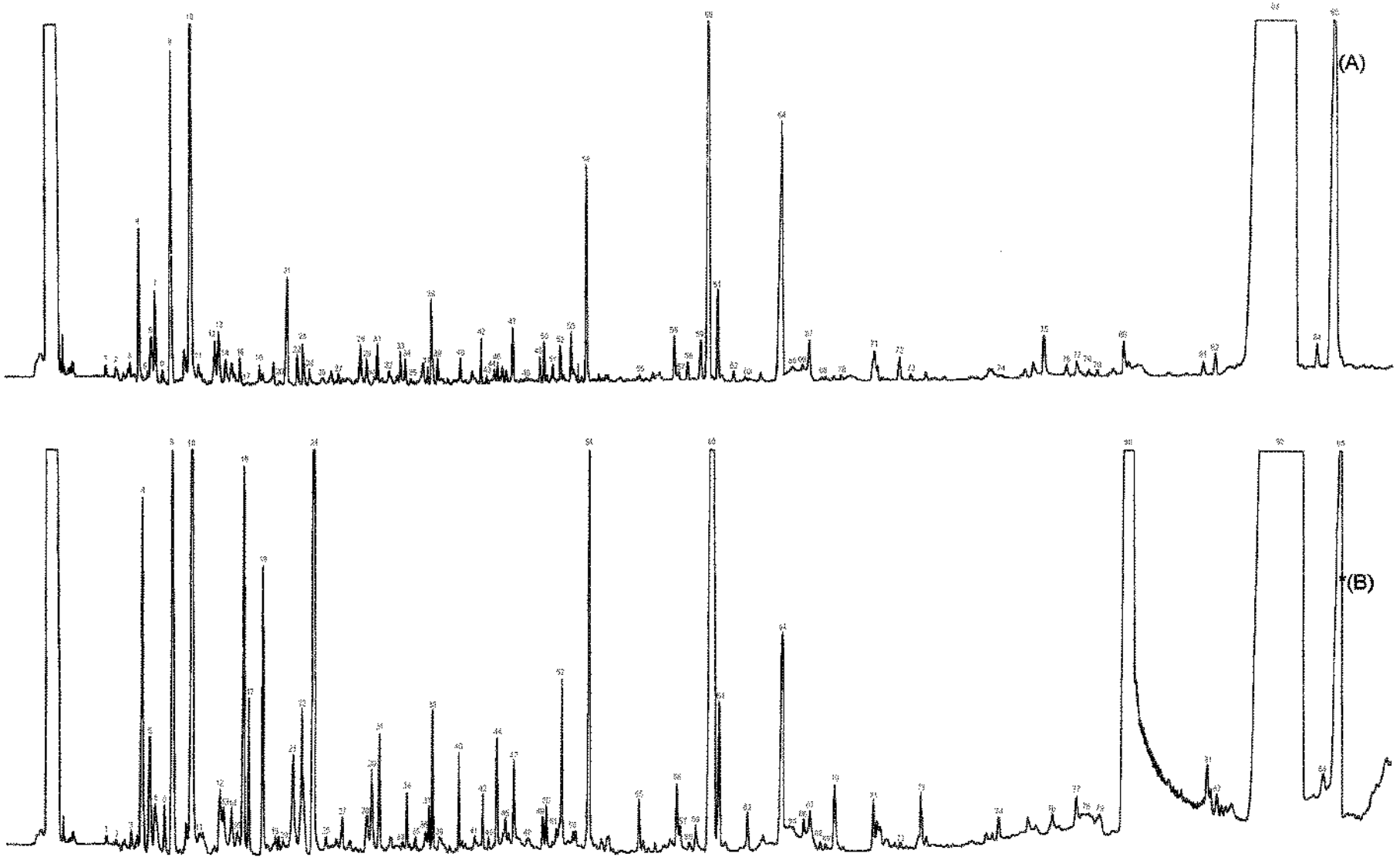


Figura 09 - Cromatogramas ilustrando as diferenças entre os perfis das amostras de polpa e suco.

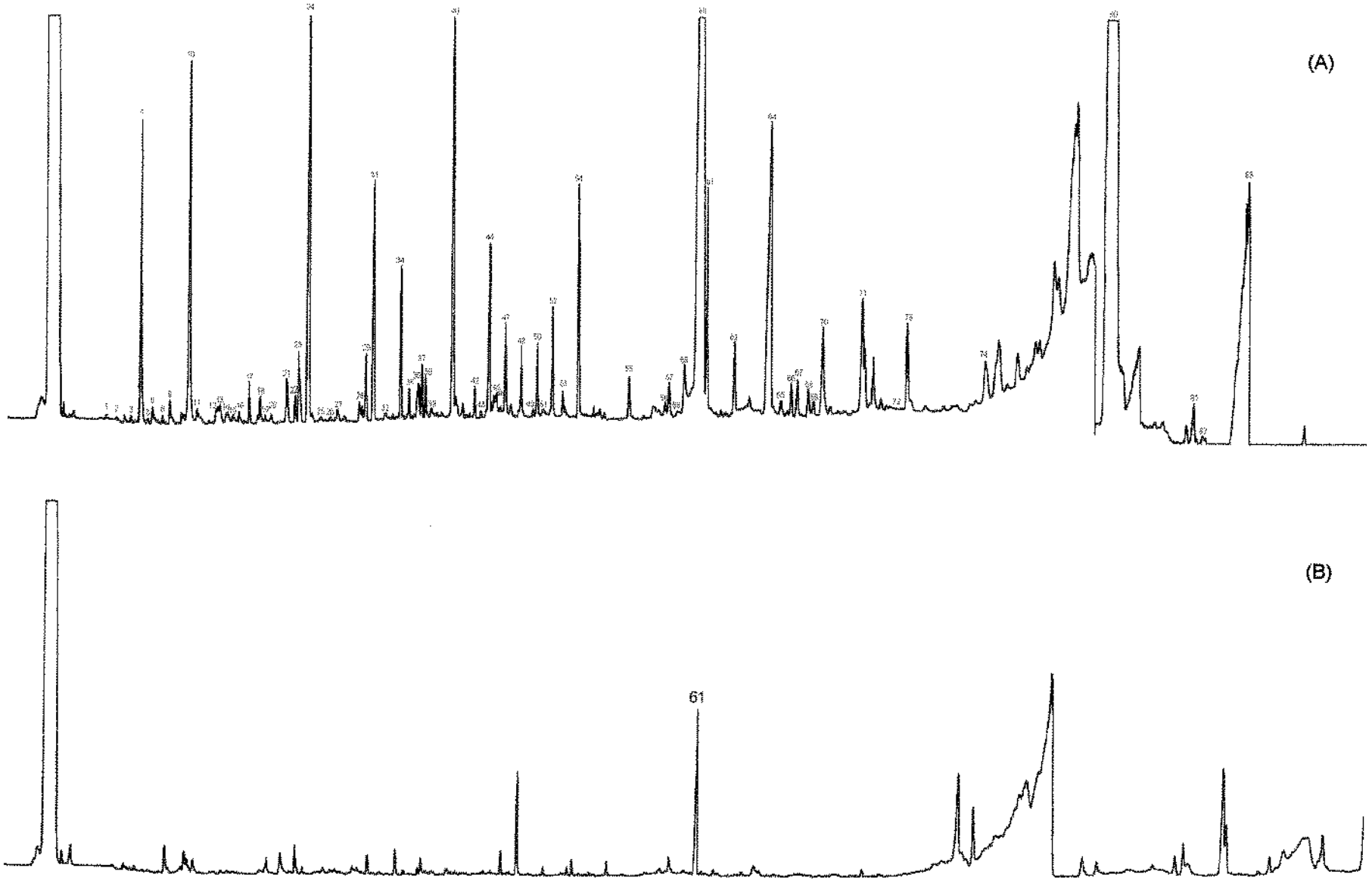


Figura 10 - Cromatogramas ilustrando as diferenças entre os perfis cromatográficos das amostras dos produtos microencapsulados.

4.2. Separação e Identificação de Alguns Compostos Voláteis da Polpa, Suco e Produto Microencapsulado de Acerola

4.2.1. Análises Utilizando Cromatógrafo modelo HP-5890

4.2.1.1. Porcentagens Relativas dos Componentes Voláteis de cada amostra

Pelas análises realizadas no cromatógrafo modelo HP-5890, foram detectados 157 componentes da polpa, 125 do suco, 104 do produto microencapsulado e 4 do material encapsulante. As figuras 11, 12, 13 e 14 ilustram os cromatogramas de cada amostra, respectivamente. As tabelas A, B, C e D do Apêndice mostram as porcentagens relativas dos compostos voláteis detectados.

Nota-se que houve uma perda de 32 compostos voláteis após o processo de pasteurização, e a perda de 21 após o processamento por atomização, o que mostra que os tratamentos térmicos são prejudiciais à qualidade do produto final em termos de aroma e sabor. Comparando os dois processos através dos cromatogramas, é notável que a pasteurização tenha sido um processo mais crítico que a secagem por atomização.

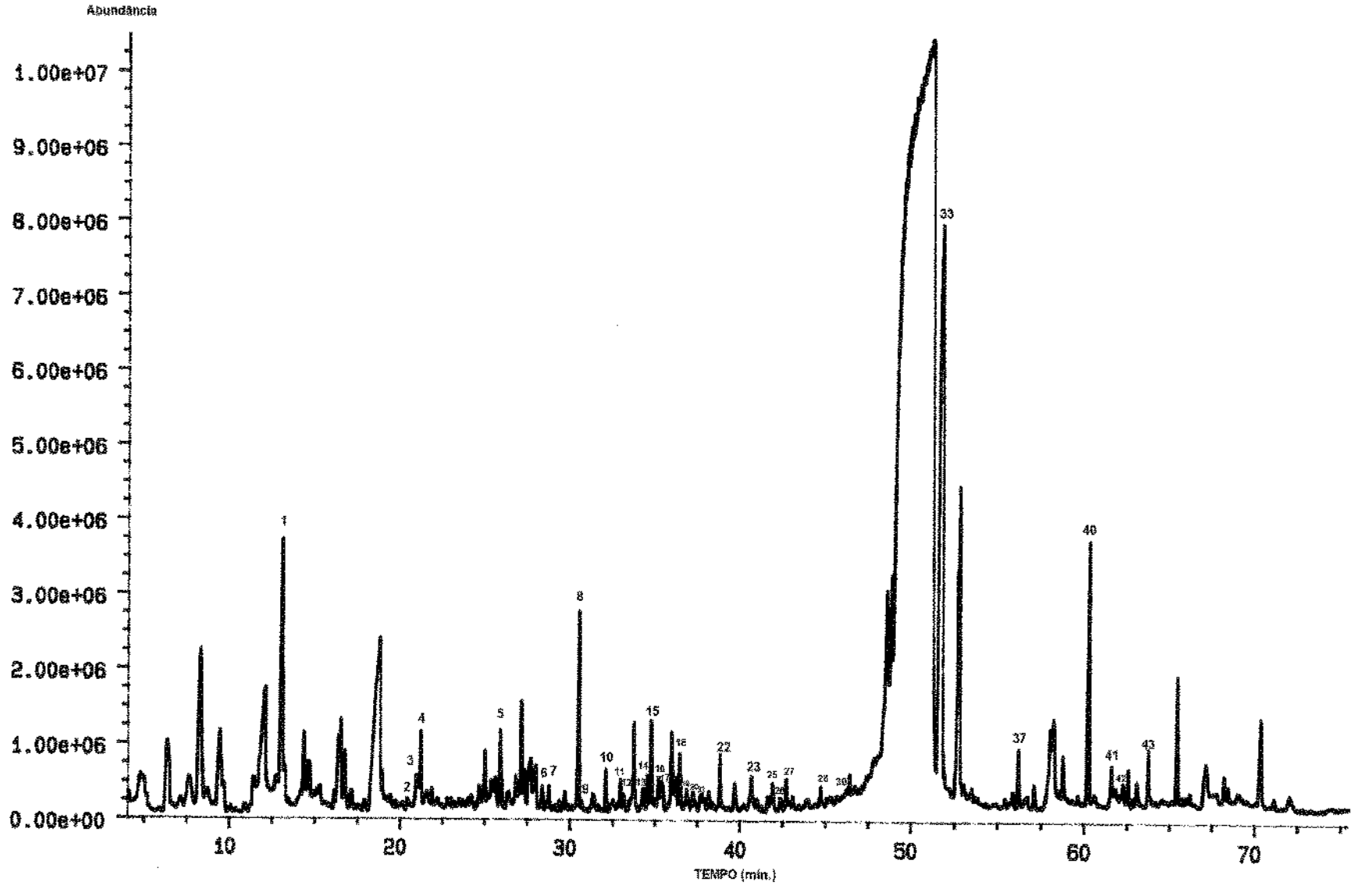


Figura 11 - Perfil cromatográfico referente aos compostos voláteis da polpa de acerola.

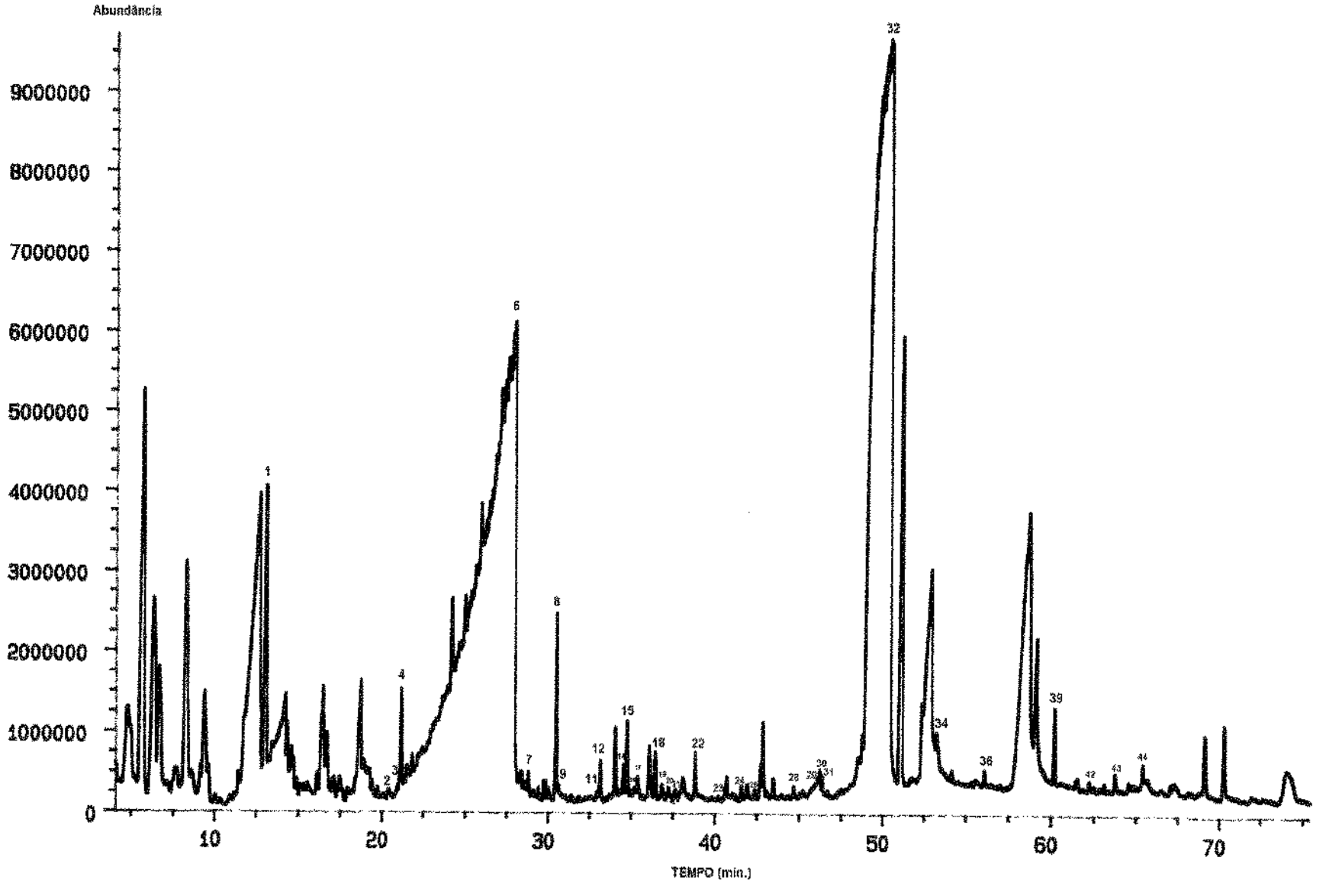


Figura 12 - Perfil cromatográfico referente aos compostos voláteis do suco de acerola.

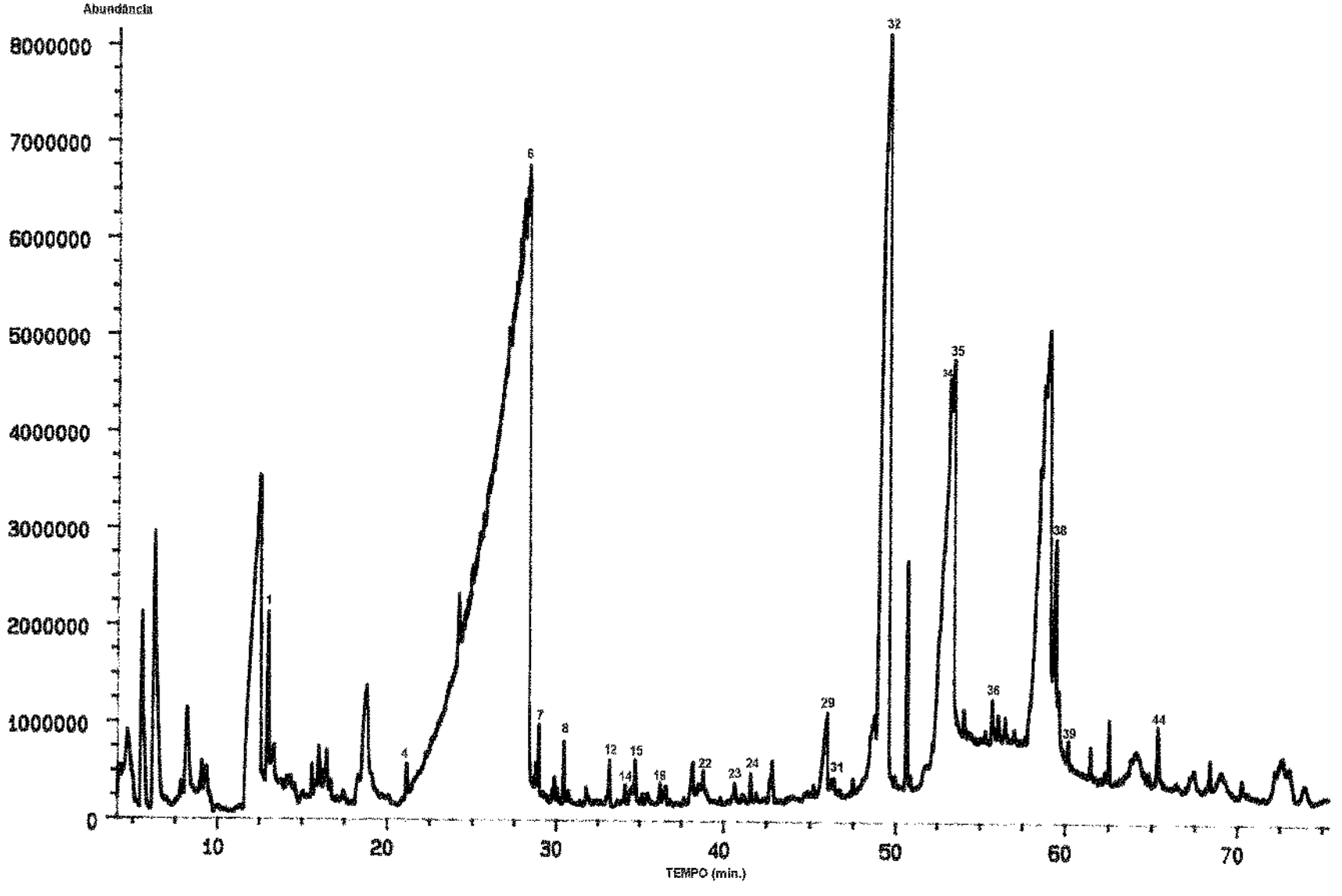


Figura 13 - Pefil cromatográfico referente aos compostos voláteis do produto microencapsulado.

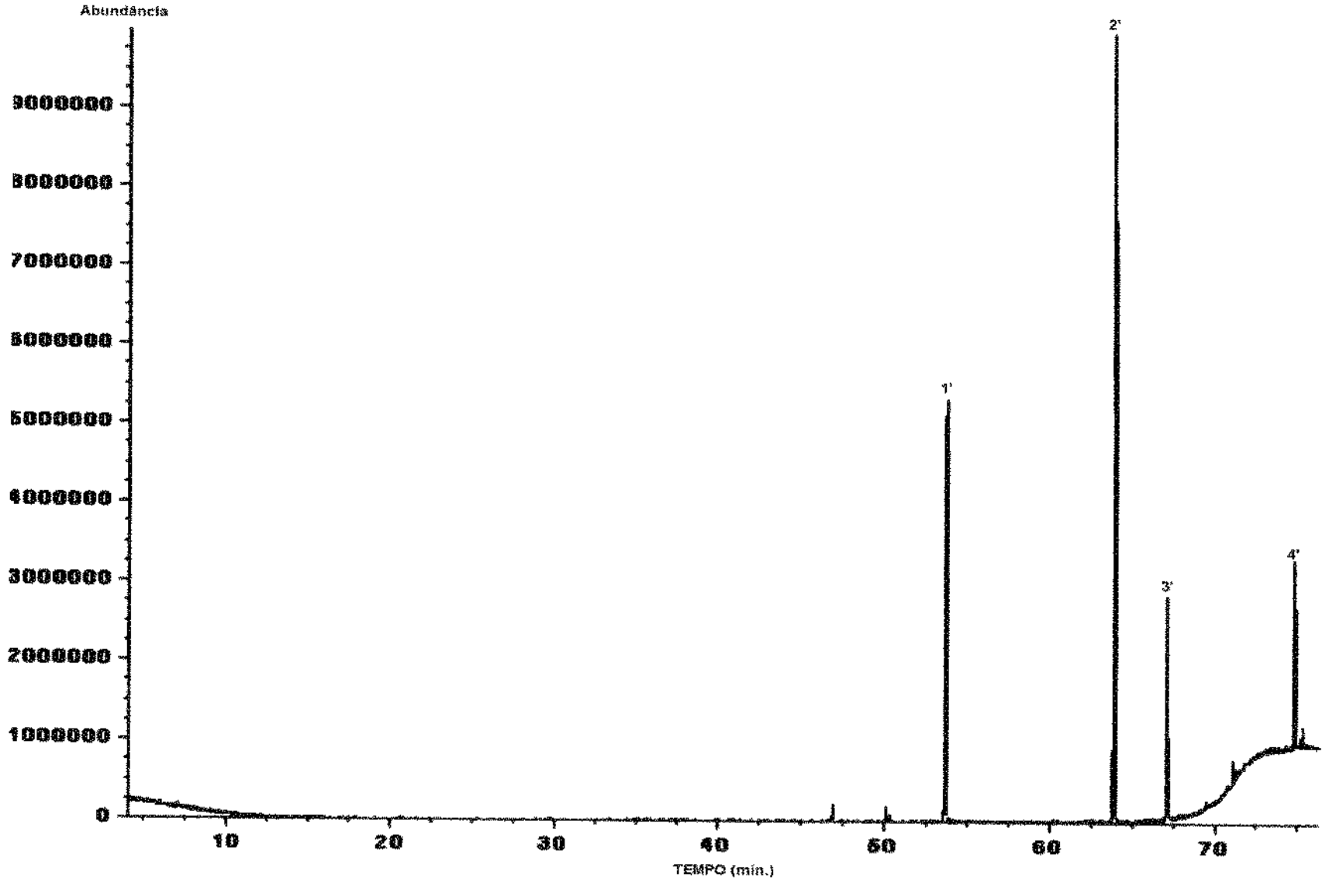


Figura 14 - Perfil cromatográfico referente aos compostos voláteis do material de parede atomizado.

4.2.1.2. Identificação de Alguns Compostos Voláteis das Amostras

As tabelas 10, 11, 12 e 13 mostram os valores dos índices de retenção obtidos através dos tempos de retenção de cada constituinte, e alguns compostos voláteis identificados por espectrometria de massa em cada amostra. Para tais determinações, foi utilizada a seguinte programação de temperatura na coluna HP-5: 50°C por 2 minutos, 50°C-240°C a 3°C/min, 240°C-300°C a 5°C/min, 300°C por 10 minutos.

Comparando as figuras 11, 12 e 13, que correspondem às amostras de polpa, suco e produto microencapsulado de acerola, são observadas algumas alterações na quantidade de picos em cada uma.

Os compostos identificados pelos picos 1, 4, 6, 7, 8, 12, 14, 15, 18, 22 e 23 permaneceram nas três amostras, mesmo após os processamentos térmicos, sendo que alguns destes tiveram sua identificação por espectrometria de massa sugerida pelo banco de dados do equipamento, além de alguns outros que serão citados a seguir.

Apesar de ser detectado o composto correspondente ao pico 6 nos três cromatogramas, houve uma mudança drástica no perfil da amostra nesta região após a pasteurização, apresentando um sinal largo podendo compreender vários compostos para os quais, pelas características cromatográficas e espectrométricas, pode ser característico da formação de moléculas voláteis mais polares como ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, provavelmente formados com o processamento térmico. Seria necessário a utilização de diferentes colunas cromatográficas e diferentes programações de temperatura na tentativa de simplificar esta região para a análise espectrométrica, e a obtenção do índice de Kovats, e se possível padrões para a identificação e confirmação da presença do composto identificado nas três amostras.

Os picos 2, 3, 9, 11, 16, 17, 19, 20, 21, 26, 28, 30, 42 e 43 foram encontrados apenas nas amostras de polpa e suco de acerola, portanto estes foram destruídos ou encontram-se em baixa abundância relativa devido ao enriquecimento e/ou formação de outros compostos através do processo de secagem por atomização.

Para as amostras de suco e produto microencapsulado, foram encontrados os picos 24, 29, 31, 32, 34, 36, 39 e 44, que referem à tempos de retenção entre 40 e 67 minutos, que correspondem a compostos de cadeias moleculares mais longas ou mais polares, portanto mais difíceis de se alterarem com o efeito da temperatura.

O que fica mais evidente, é que com temperatura mais altas, os compostos voláteis de cadeias moleculares menores, são geralmente destruídos ou ocorrem reações, onde são formados compostos mais estáveis, com ligações mais difíceis de serem rompidas. Pode também ocorrer a volatilização dos compostos menos estáveis ou termolábeis, os quais possuem ponto de ebulição baixo ou inferior à temperatura de processamento.

Alguns compostos dos picos 5, 10, 13, 25, 27, 33, 37, 40 e 41 foram encontrados apenas na polpa de acerola. Já os picos 35 e 38 foram encontrados apenas no produto microencapsulado, podendo ser compostos formados durante a atomização.

Para o material encapsulante (figura 14) nenhum composto foi identificado, e comparativamente com o produto microencapsulado não ocorram alterações no perfil cromatográfico com a adição da maltodextrina e goma arábica.

As análises feitas referentes aos picos apresentados, foram a identificação por espectrometria de massa e índice de retenção, não sendo possível a análise por índice de Kovats por se tratar de amostras abundantes em compostos voláteis, dificultando a utilização de isotermas. Portanto foram

calculados os índices de retenção como uma certificação de compostos voláteis que permaneceram ou não nas amostras, ou foram modificados após a pasteurização e após a secagem por atomização. Os espectros de massa dos compostos tentativamente identificados foram comparados com a literatura instalada no software sendo que não foi possível a identificação de todos os componentes das amostras separados por cromatografia gasosa.

É importante ressaltar que os compostos comparados por índice de retenção foram observados na faixa de 20 a 67 minutos, onde o pico 1 foi apenas tentativamente identificado por espectrometria de massa. Os demais picos, que correspondem a tempos de retenção de 0 a 20 minutos e de 67 a 75 minutos, não podem ser mencionados quanto a identificação ou qualquer outra informação comparativa em qualquer amostra, pois não foi possível o cálculo do índice de retenção nestas faixas.

Tabela 10 - Valores dos índices de retenção e sugestão de identificação para alguns compostos presentes na polpa de acerola.

Número do Pico	Tempo de Retenção	Índice de Retenção	Composto
1	13,067	-	l limoneno
2	20,422	1204,86	-
3	20,945	1215,96	-
4	21,202	1221,41	dodecano
5	25,921	1322,47	tridecano
6	28,351	1376,25	-
7	28,767	1385,46	4,6(E), 8(E) trieno-megastigma
8	30,478	1424,61	tetradecano
9	30,622	1427,97	-
10	32,047	1416,24	α-bergamoteno
11	32,936	1482,00	Z(β) farneseno
12	33,111	1486,08	-
13	34,265	1513,77	β-ionona
14	34,551	1520,83	-
15	34,743	1525,57	-
16	35,184	1536,46	β-bisaboleno
17	35,371	1541,08	-
18	36,430	1567,22	hexatriacontano
19	36,832	1577,14	-
20	37,214	1586,57	-
21	37,629	1596,82	-
22	38,797	1626,95	hexadecano
23	40,670	1675,52	-
25	41,865	1706,87	ciclododecano

presente na polpa e suco

presente no suco e produto microencapsulado

presente nas três amostras

Continuação da Tabela 10:

Número do Pico	Tempo de Retenção	Índice de Retenção	Composto
26	42,341	1719,89	-
27	42,677	1729,08	heptadecano
28	44,683	1783,94	-
30	46,171	1825,81	-
33	51,734	1989,25	-
37	56,122	2127,47	ciclohexadecano
40	60,205	2263,65	dibutil 1,2-benzenodicarboxilato
41	61,529	2309,21	bis(2-metilpropil benzenodicarboxilato)
42	62,195	2332,88	-
43	63,661	2385,00	-

Tabela 11 - Valores dos índices de retenção e sugestão de identificação para alguns compostos presentes no suco de acerola.

Número do Pico	Tempo de Retenção	Índice de Retenção	Composto
1	13,068	-	l-limoneno
2	20,423	1204,88	-
3	20,914	1215,30	-
4	21,159	1220,50	dodecano
6	28,345	1376,12	-
7	28,779	1385,72	-
8	30,477	1424,59	tetradecano
9	30,612	1427,74	-
11	32,942	1482,14	Z(β) farneseno
12	33,122	1486,34	-
14	34,542	1520,61	-
15	34,742	1525,55	-
16	35,192	1536,66	β-bisaboleno
17	35,384	1541,40	-
18	36,427	1567,14	hexatriacontano
19	36,832	1577,14	-
20	37,199	1586,20	-
21	37,627	1596,77	-
22	38,800	1627,02	hexadecano
23	40,667	1675,44	-
24	41,561	1698,63	-
26	42,338	1719,80	-
28	44,651	1783,07	-
29	45,959	1819,73	-
30	46,160	1825,49	-
31	46,337	1830,56	-
32	49,574	1924,41	-
34	53,185	2034,26	-
36	56,036	2124,66	-
39	60,129	2261,86	-
42	62,171	2332,03	-
43	63,680	2385,67	-
44	65,340	2449,45	tetracosano

Tabela 12 - Valores dos índices de retenção e sugestão de identificação para alguns compostos presentes no produto microencapsulado do suco de acerola.

Número do Pico	Tempo de Retenção	Índice de Retenção	Composto
1	12,988	-	l-limoneno
4	21,131	1219,90	dodecano
6	28,347	1376,16	-
7	28,785	1385,86	-
8	30,475	1424,52	tetradecano
12	33,192	1487,98	-
14	34,583	1521,02	-
15	34,755	1525,87	-
18	36,442	1567,51	hexatriacontano
22	38,816	1627,44	hexadecano
23	40,672	1675,57	-
24	41,580	1699,00	-
29	45,964	1819,88	-
31	46,371	1830,30	-
32	49,544	1924,51	-
34	53,164	2034,61	-
35	**53,316**	**2038,37**	**ácido hexadecanóico**
36	56,072	2125,83	-
38	**59,407**	**2236,42**	**ácido octadecanóico**
39	60,162	2262,18	-
44	65,331	2449,10	tetracosano

Tabela 13 - Valores dos índices de retenção e sugestão de identificação para alguns compostos presentes no material de parede atomizado.

Número do Pico	Tempo de Retenção	Índice de Retenção	Composto
1'	53,684	2049,91	-
2'	63,996	2396,91	-
3'	67,144	-	-
4'	74,742	-	-

Nas figuras 15 a 32 tem-se os espectros de massa referentes a alguns compostos voláteis das amostras da polpa, suco e produto microencapsulado de acerola, e a sugestão para a identificação dos compostos através da comparação dos espectros de massa obtidos com os da biblioteca instalada no software. Os picos destes compostos estão nas tabelas 10, 11 e 12 e figuras 11, 12 e 13.

O l-limoneno, dodecano, 4,6(E), 8(E) trieno-megastigma, tetradecano, hexatriacontano e hexadecano foram encontrados nas três amostras. Na polpa e suco de acerola, encontrou-se o Z(β) farneseno e β-bisaboleno.

Compostos como o tridecano, α-bergamoteno, β-ionona, ciclodecano, heptadecano, ciclohexadecano foram característicos apenas da polpa, já o ácido hexadecanóico e o ácido octadecenóico foram encontrados apenas no produto microencapsulado.

As figuras 33 e 34 mostram os espectros de massa com as fragmentações dos compostos voláteis do material encapsulante seco por atomização. Com a biblioteca do software de análise não foi possível a identificação dos quatro compostos encontrados.

Embora os compostos identificados como dibutil 1,2 benzenodicarboxilato e bis(2-metilpropil) benzenodicarboxilato só foram identificados claramente na polpa. Estes compostos são geralmente contaminantes característicos de materiais utilizados durante o processamento das amostras e que tiveram contato com material plástico. Vários ftalatos isômeros são usados como plastificantes. Ftalatos são ésteres do ácido ftálico (ácido 1,2 benzenodicarboxilato)

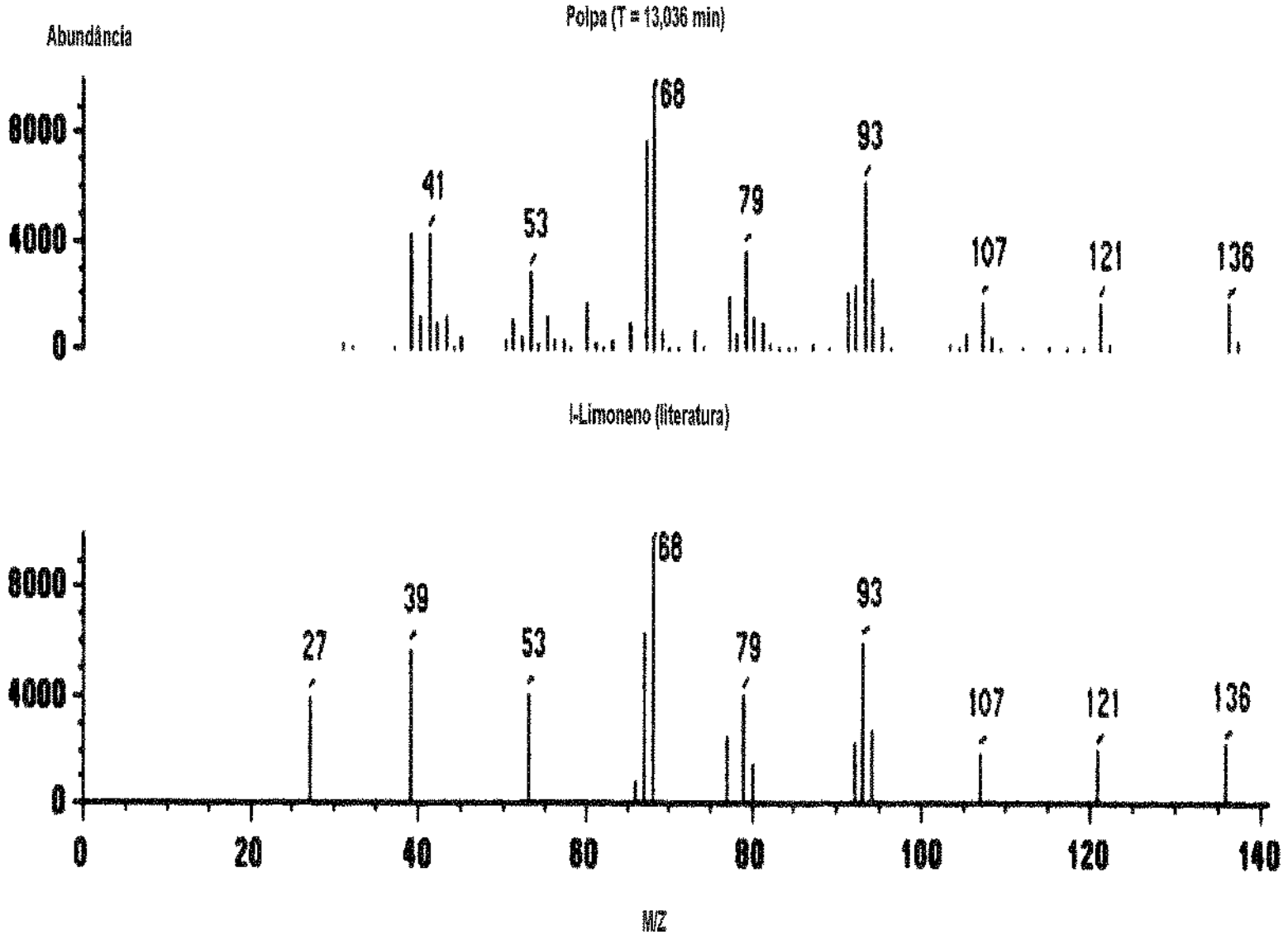


Figura 15 - Espectro de massa do l-limoneno obtido neste trabalho e comparação com a literatura respectivamente.

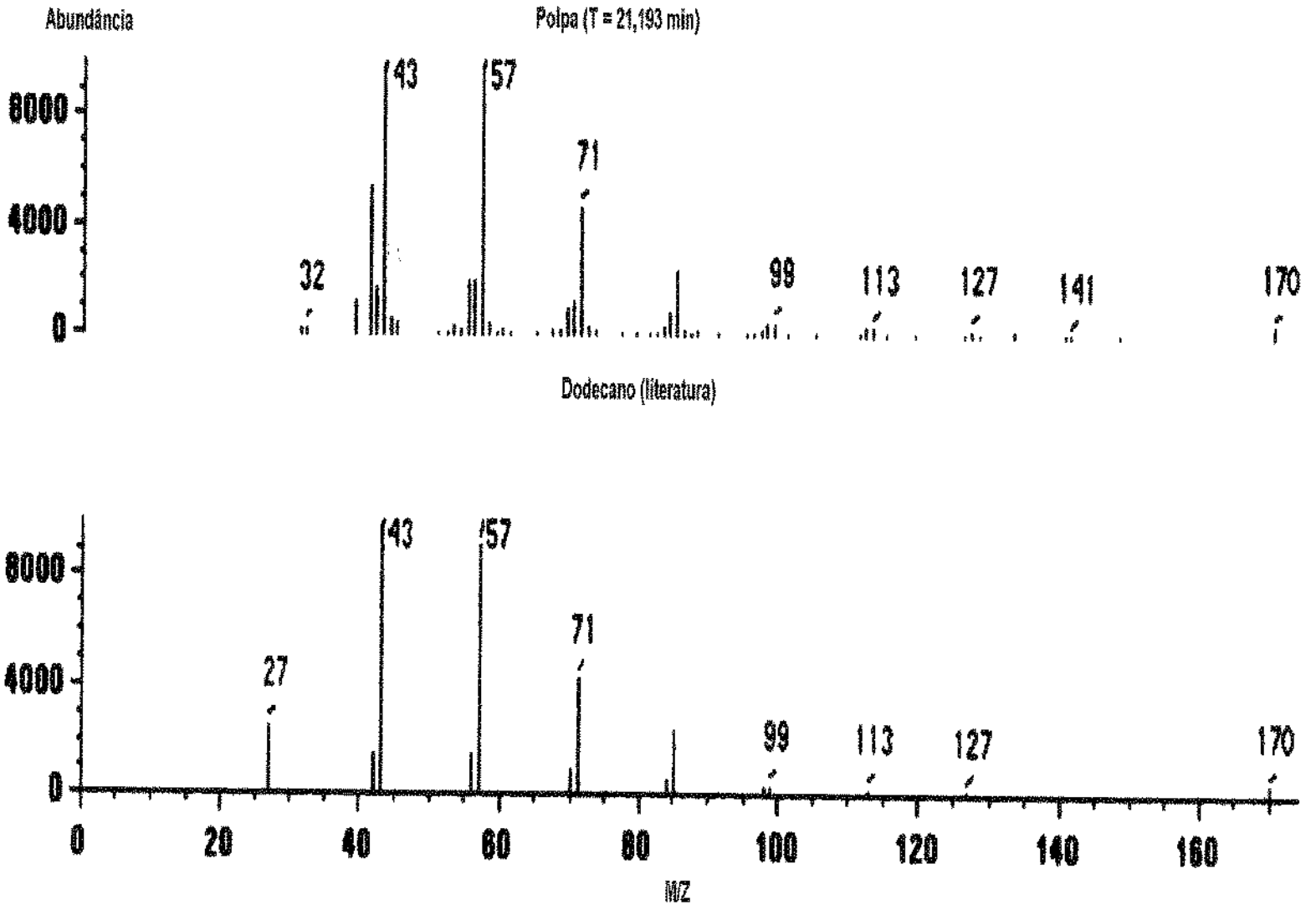


Figura 16 - Espectro de massa do dodecano obtido neste trabalho e comparação com a literatura respectivamente.

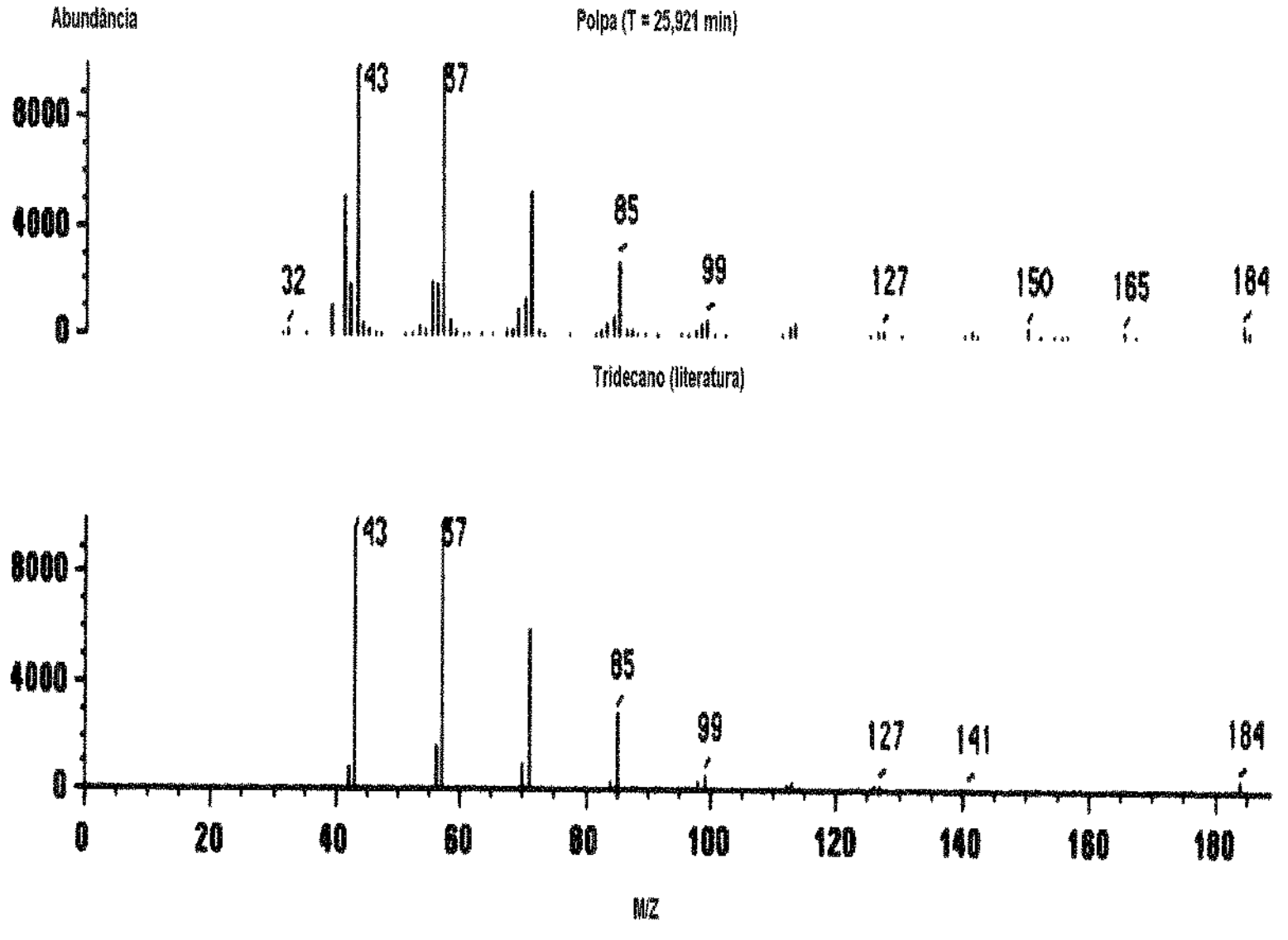


Figura 17 - Espectro de massa do tridecano obtido neste trabalho e comparação com a literatura respectivamente.

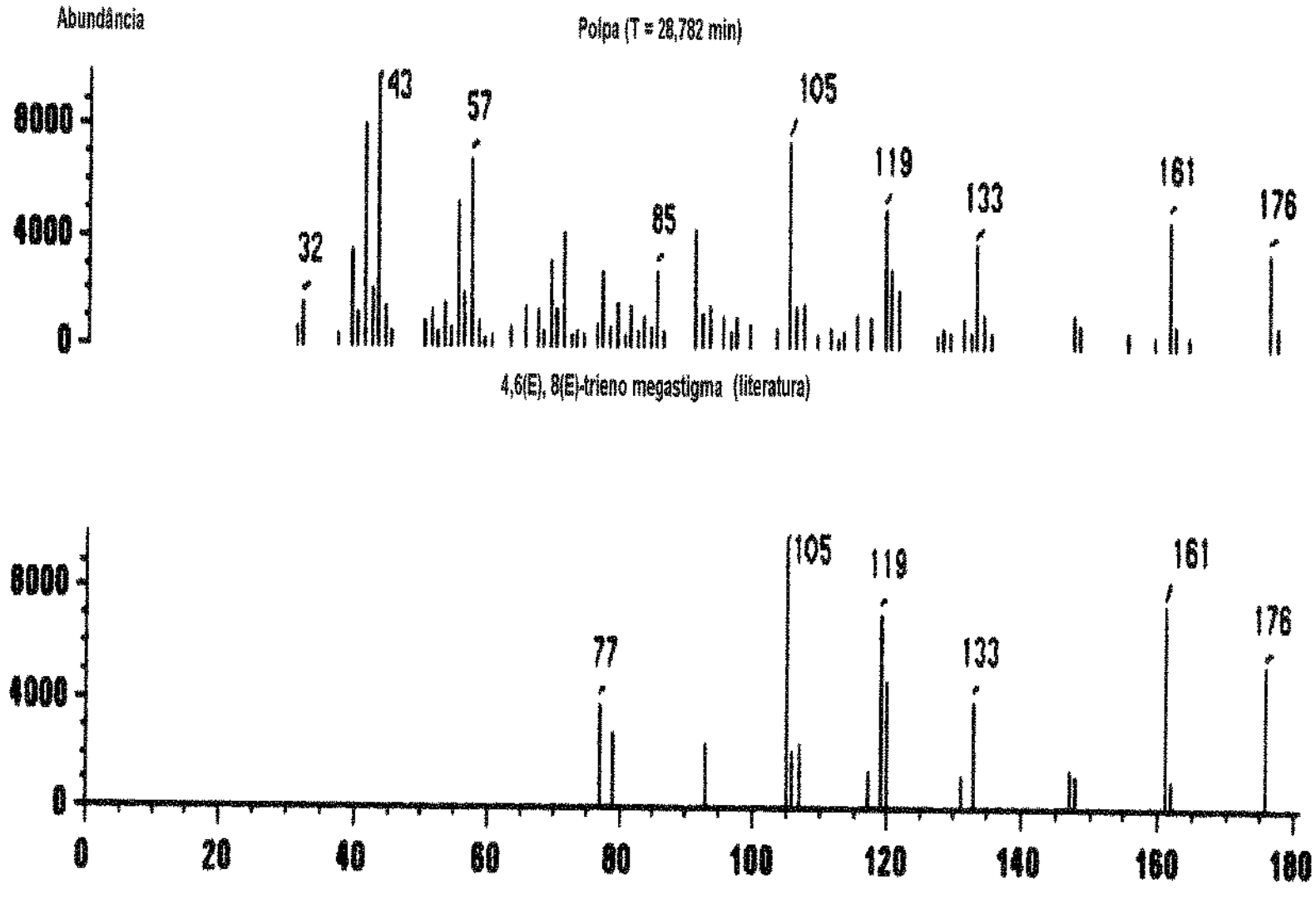


Figura 18 - Espectro de massa do 4,6(E), 8(E)-trieno megastigma obtido neste trabalho e comparação com a literatura respectivamente.

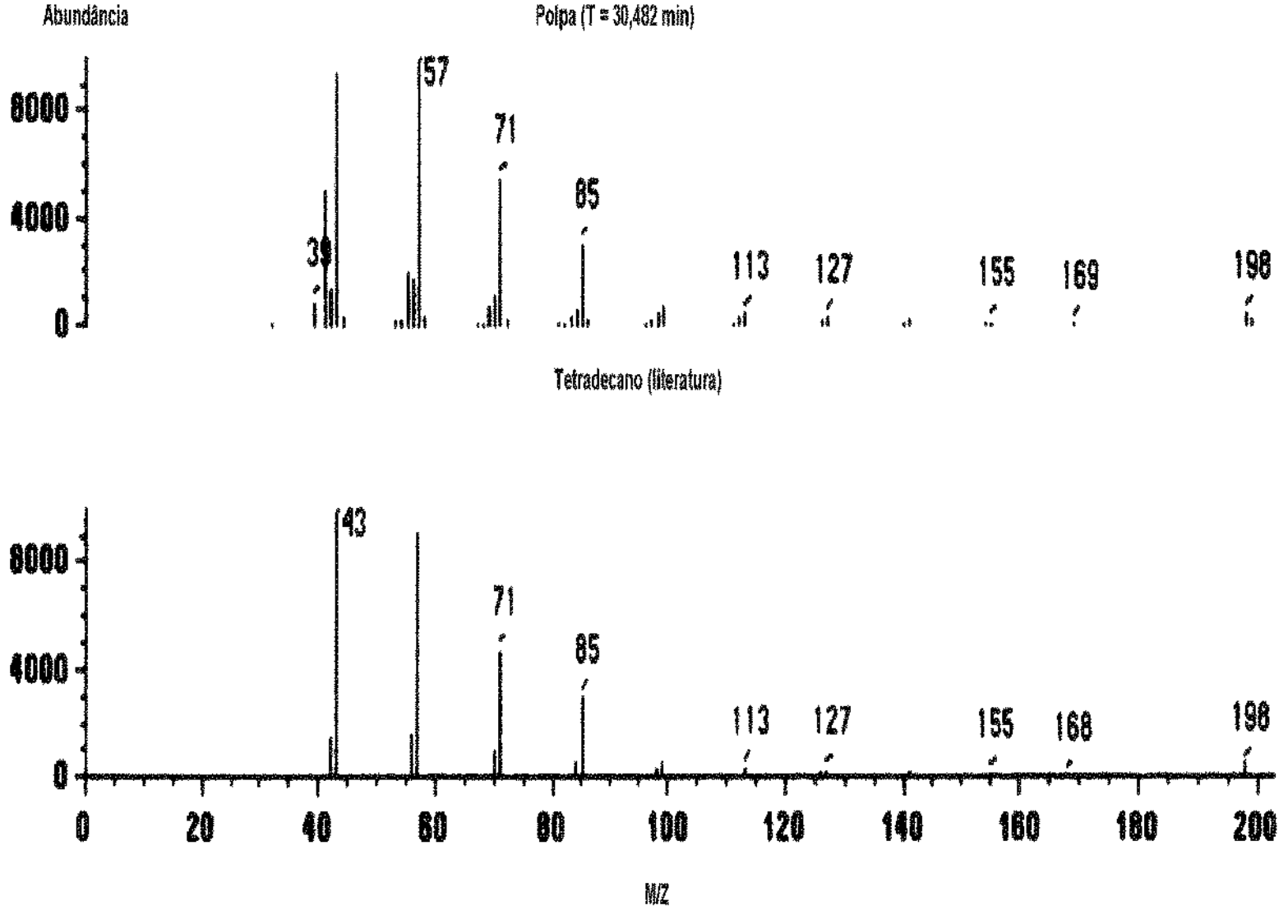


Figura 19 - Espectro de massa do tetradecano obtido neste trabalho e comparação com a literatura respectivamente.

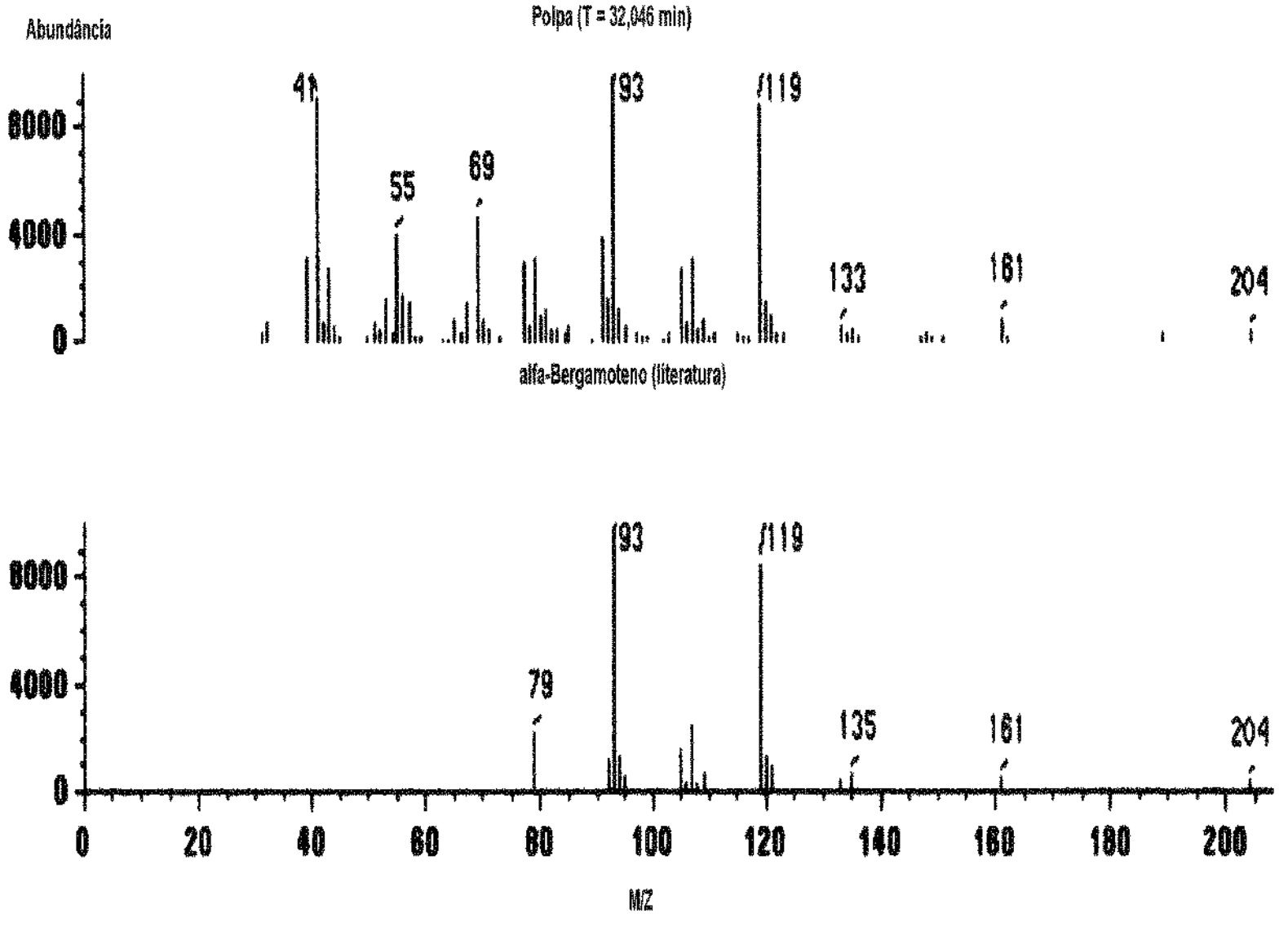


Figura 20 - Espectro de massa do α-bergamoteno obtido neste trabalho e comparação com a literatura respectivamente.

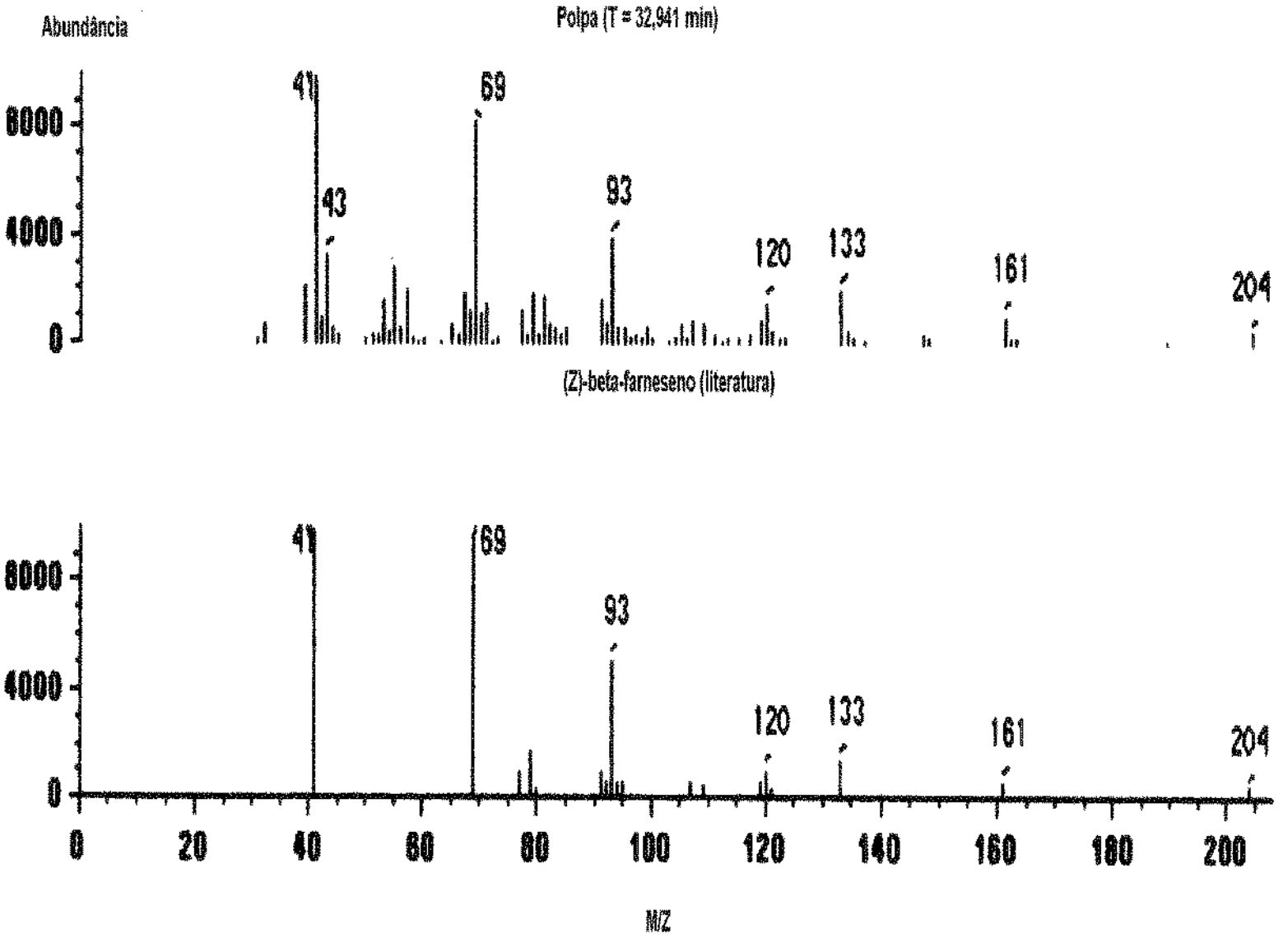
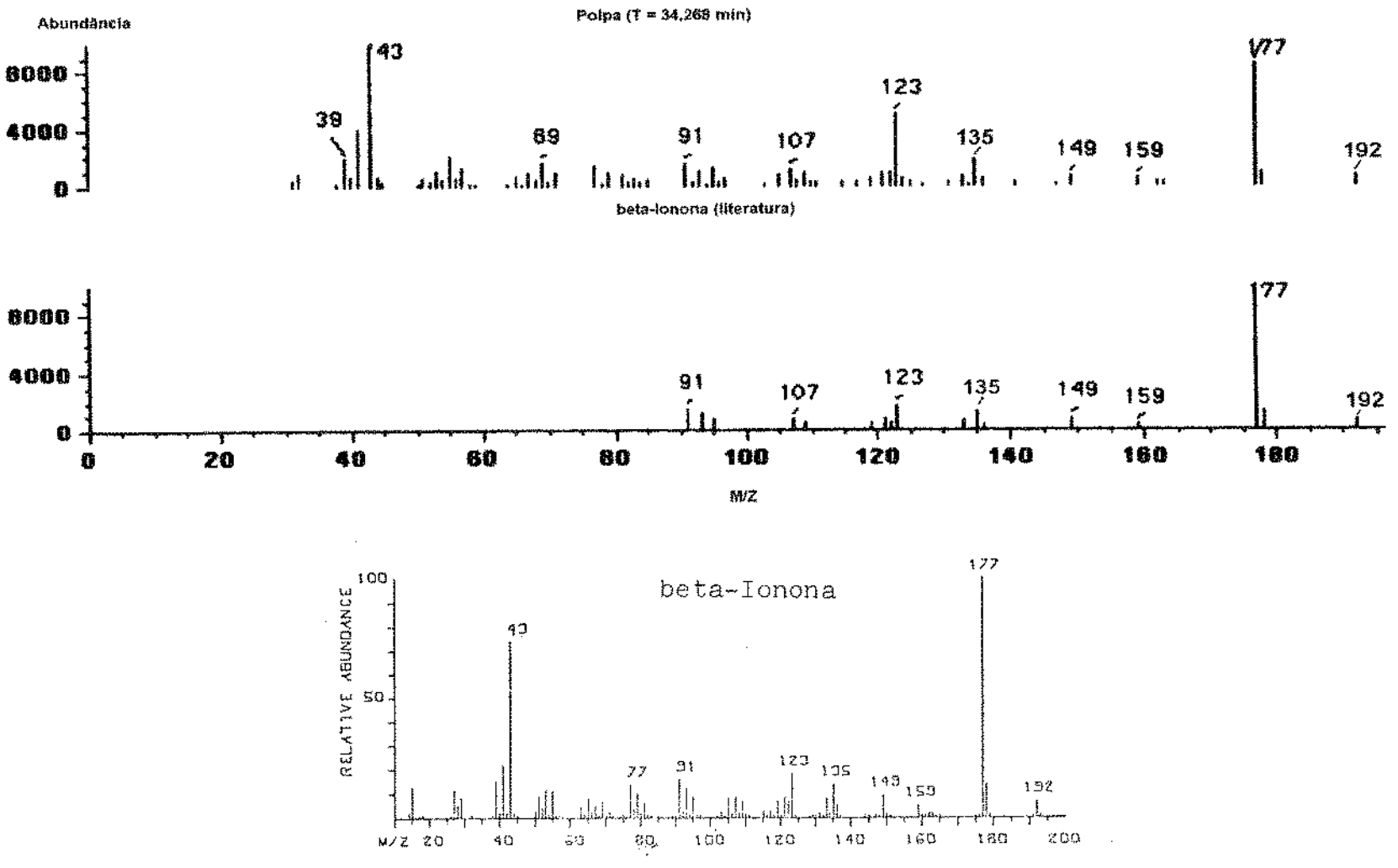


Figura 21 - Espectro de massa do Z-(β)-farneseno obtido neste trabalho e comparação com a literatura respectivamente.



Fonte: MCLAFFERTY,1980.

Figura 22 - Espectro de massa da β-ionona obtido neste trabalho e comparação com duas literaturas respectivamente.

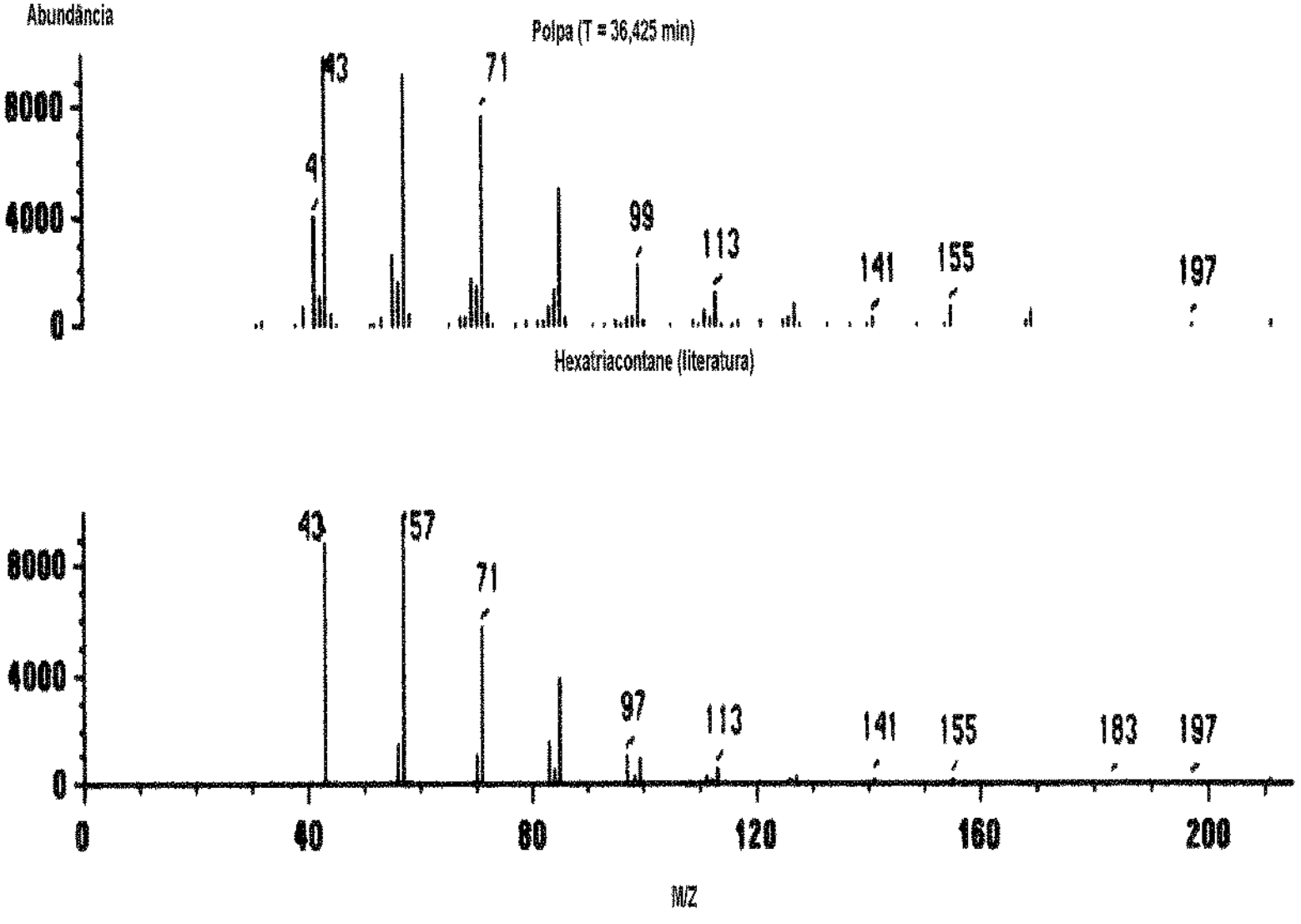


Figura 23 - Espectro de massa do hexatriacontano obtido neste trabalho e comparação com a literatura respectivamente.

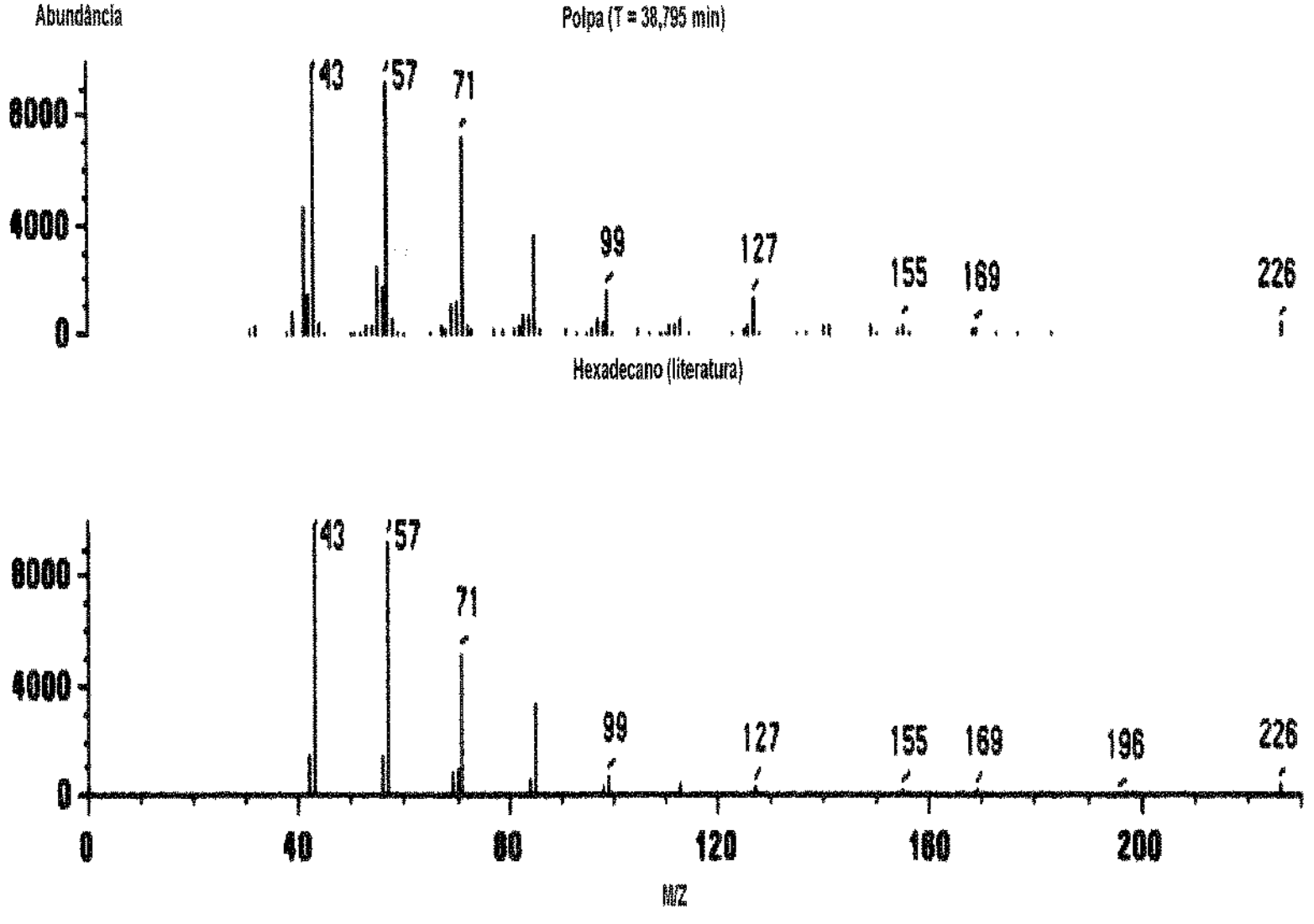


Figura 24 - Espectro de massa do hexadecano obtido neste trabalho e comparação com a literatura respectivamente

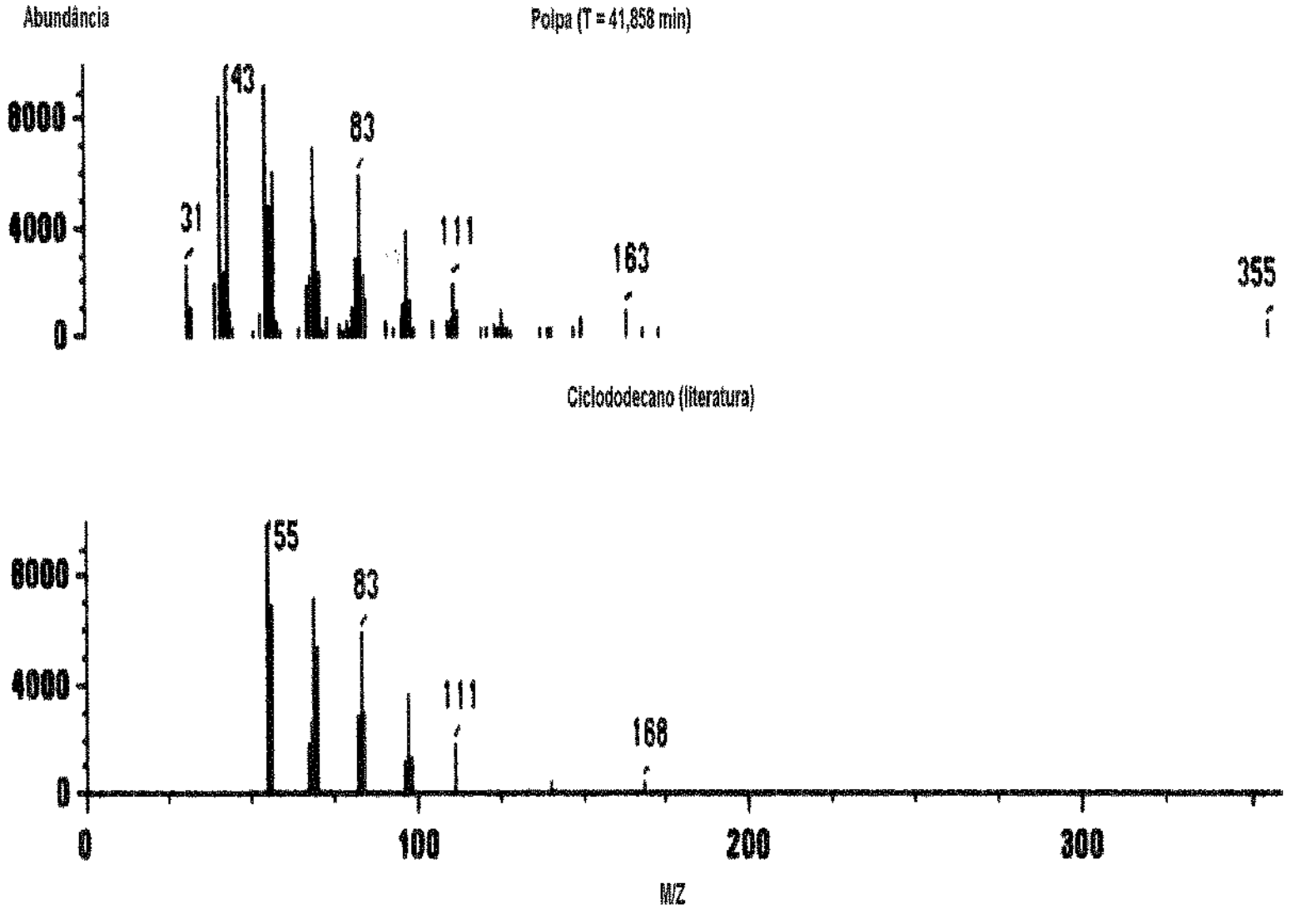


Figura 25 - Espectro de massa do ciclododecano obtido neste trabalho e comparação com a literatura respectivamente.

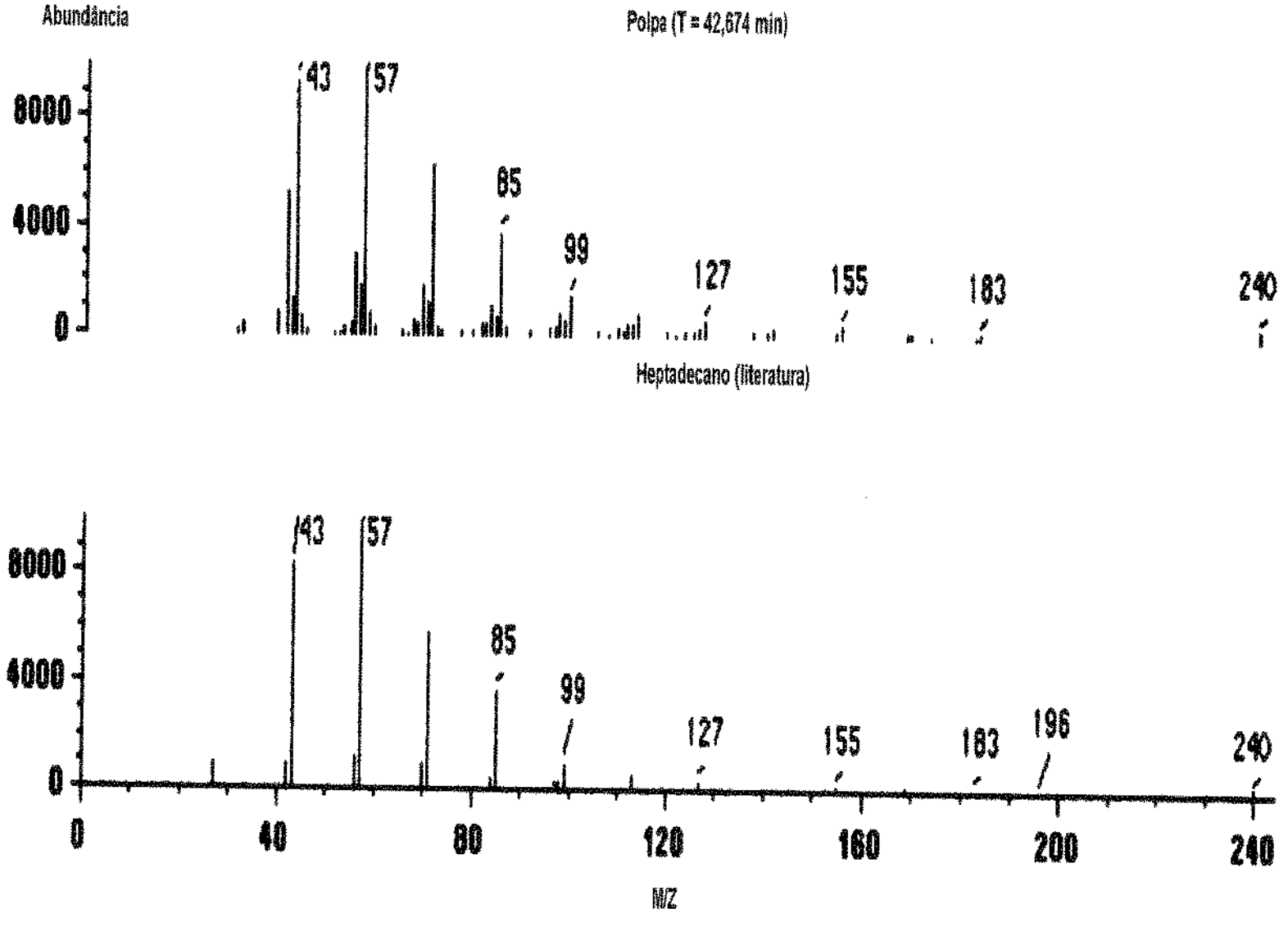


Figura 26 - Espectro de massa do heptadecano obtido neste trabalho e comparação com a literatura respectivamente.

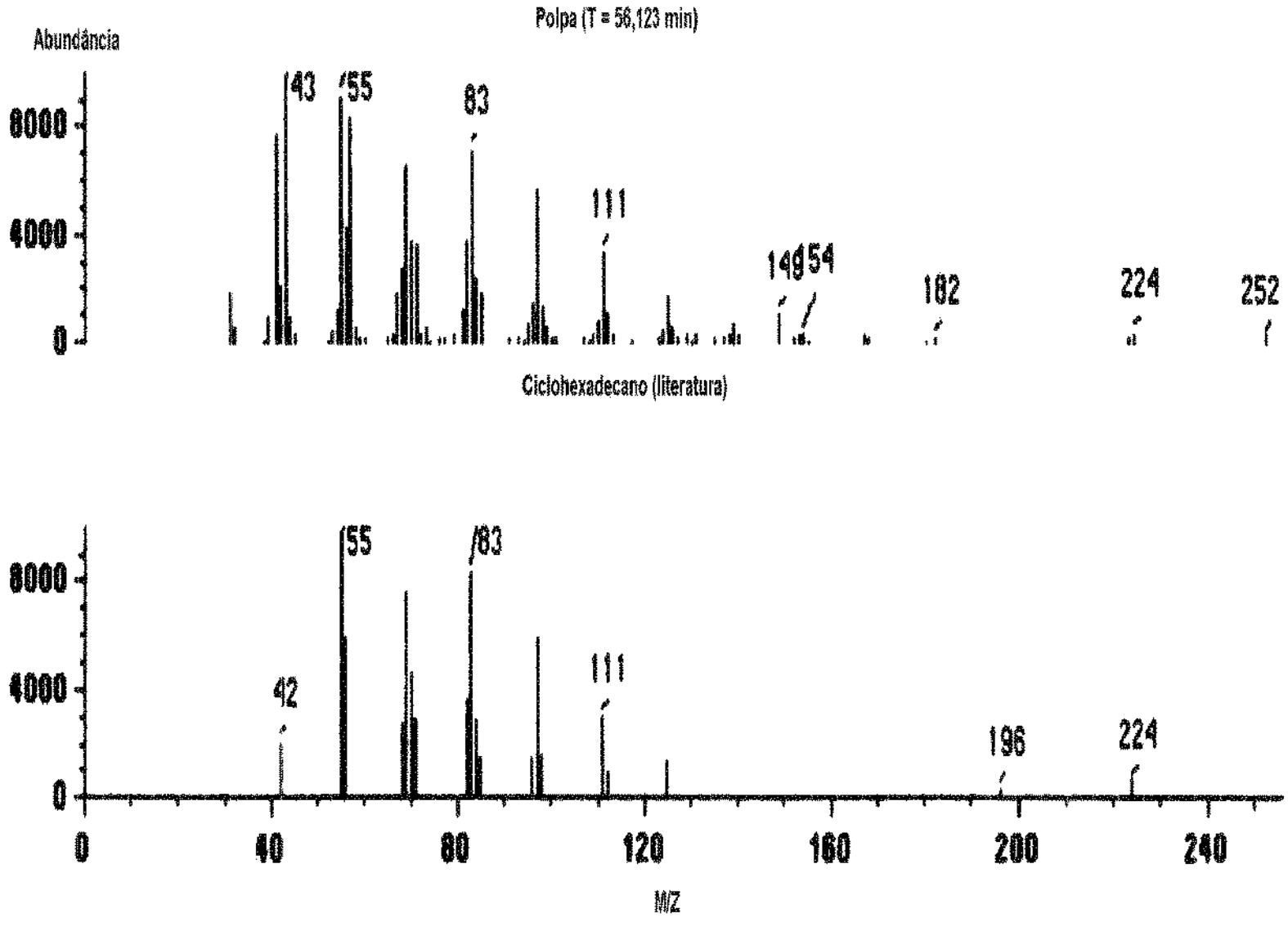


Figura 27 - Espectro de massa do ciclohexadecano obtido neste trabalho e comparação com a literatura respectivamente.

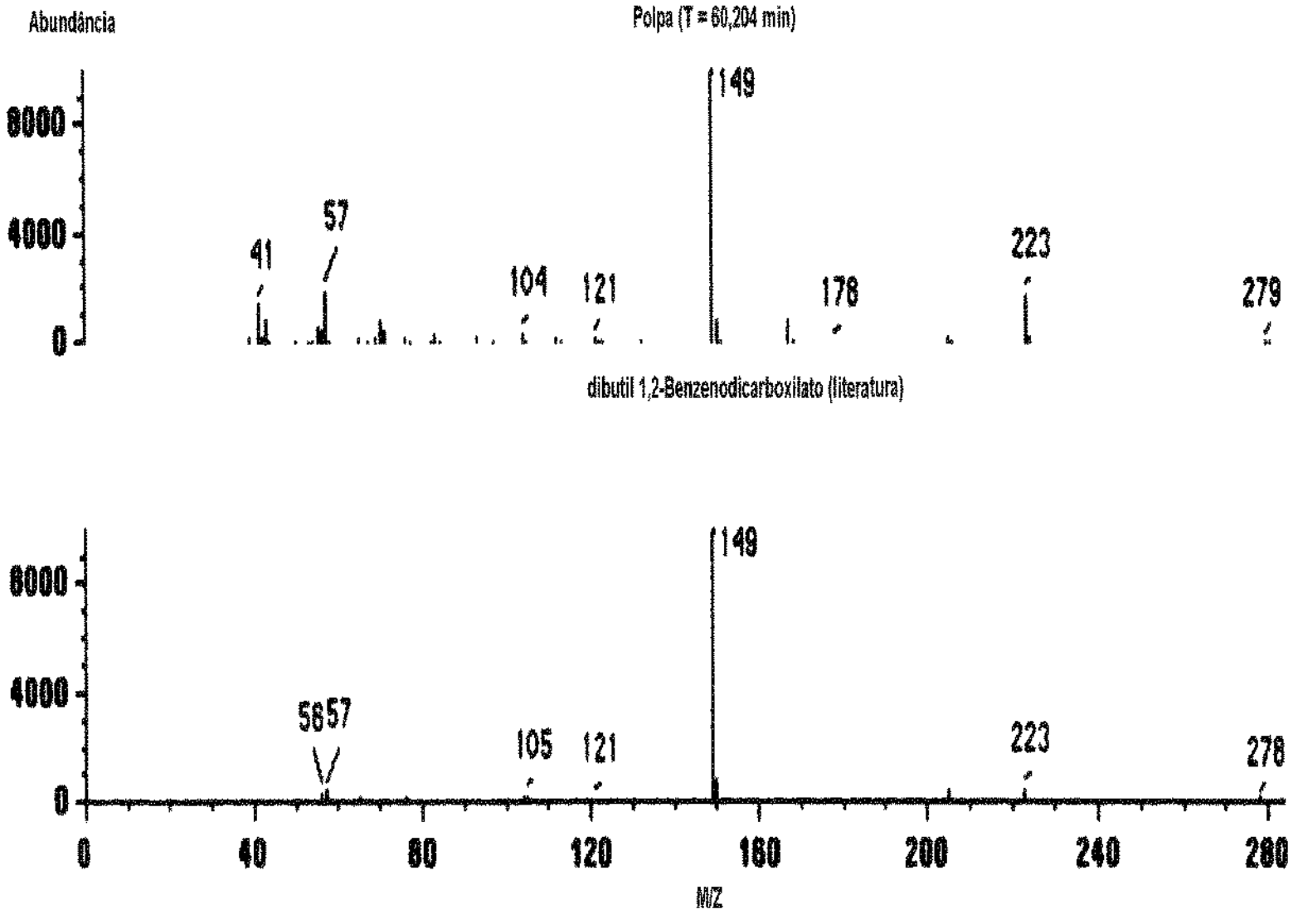


Figura 28 - Espectro de massa do dibutil 1,2 benzenodicarboxilato obtido neste trabalho e comparação com a literatura respectivamente.

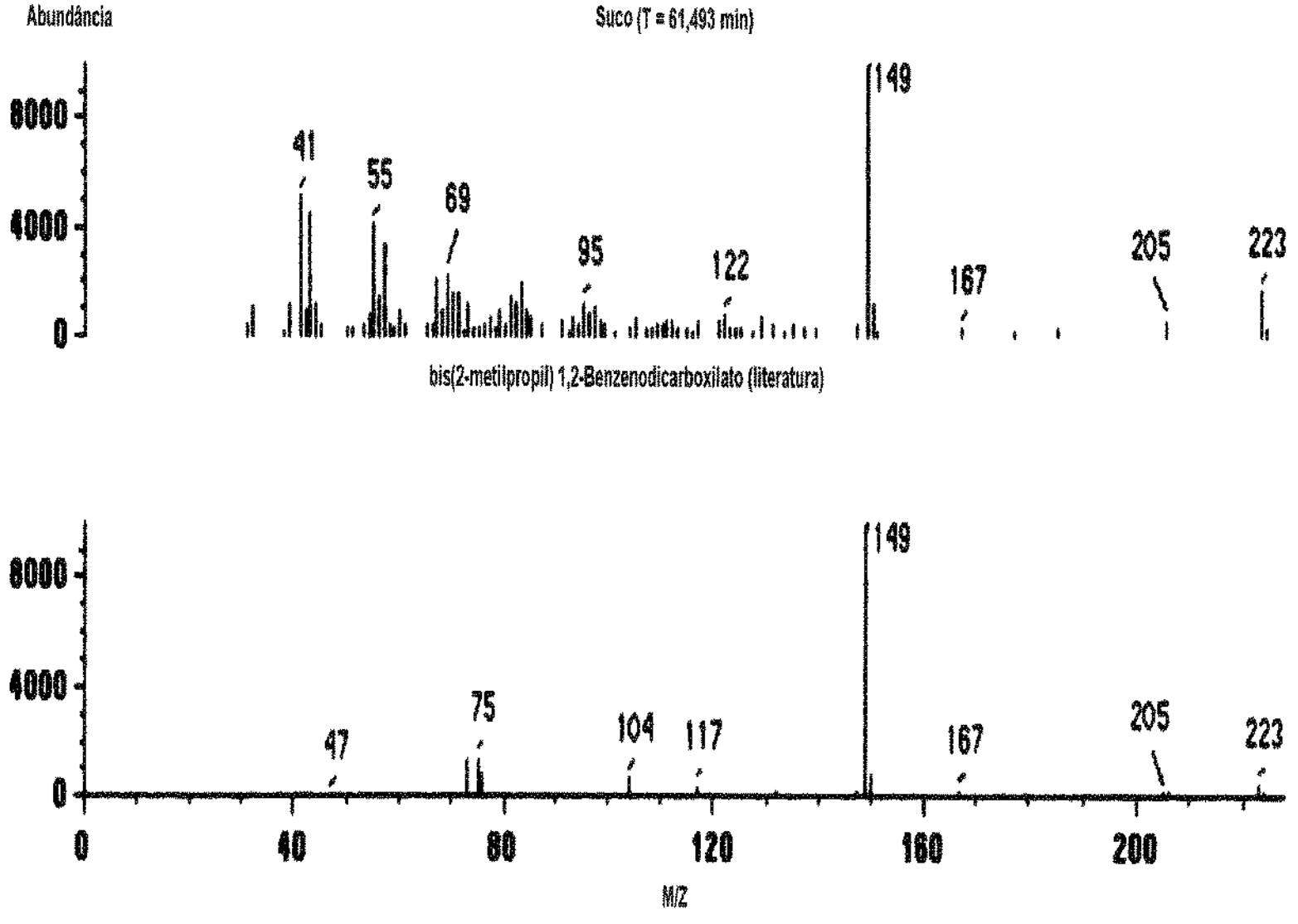


Figura 29 - Espectro de massa do bis(2-metilpropil) 1,2 benzenodicarboxilato obtido neste trabalho e comparação com a literatura respectivamente.

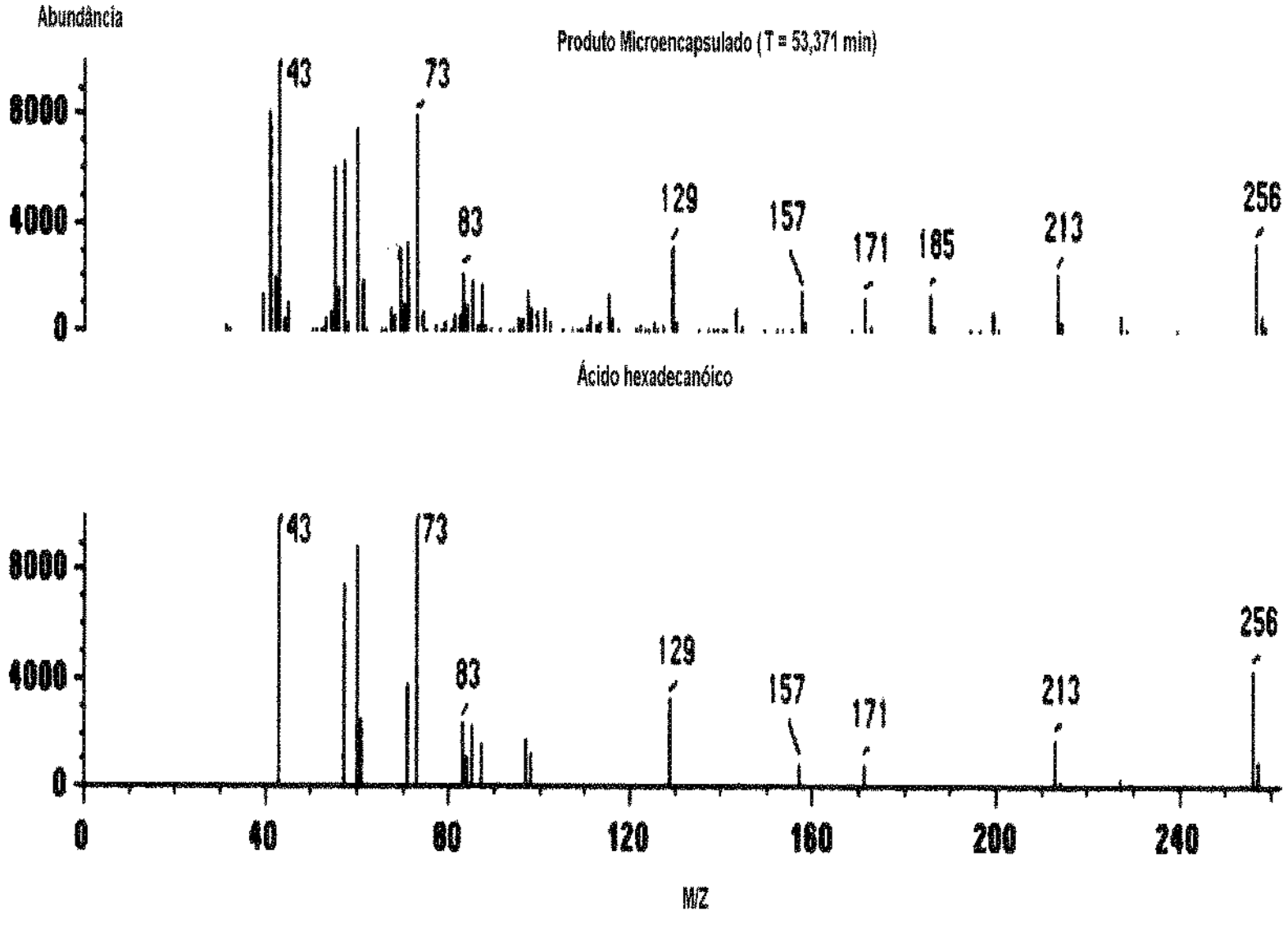


Figura 30 - Espectro de massa do ácido hexadecanóico obtido neste trabalho e comparação com a literatura respectivamente.

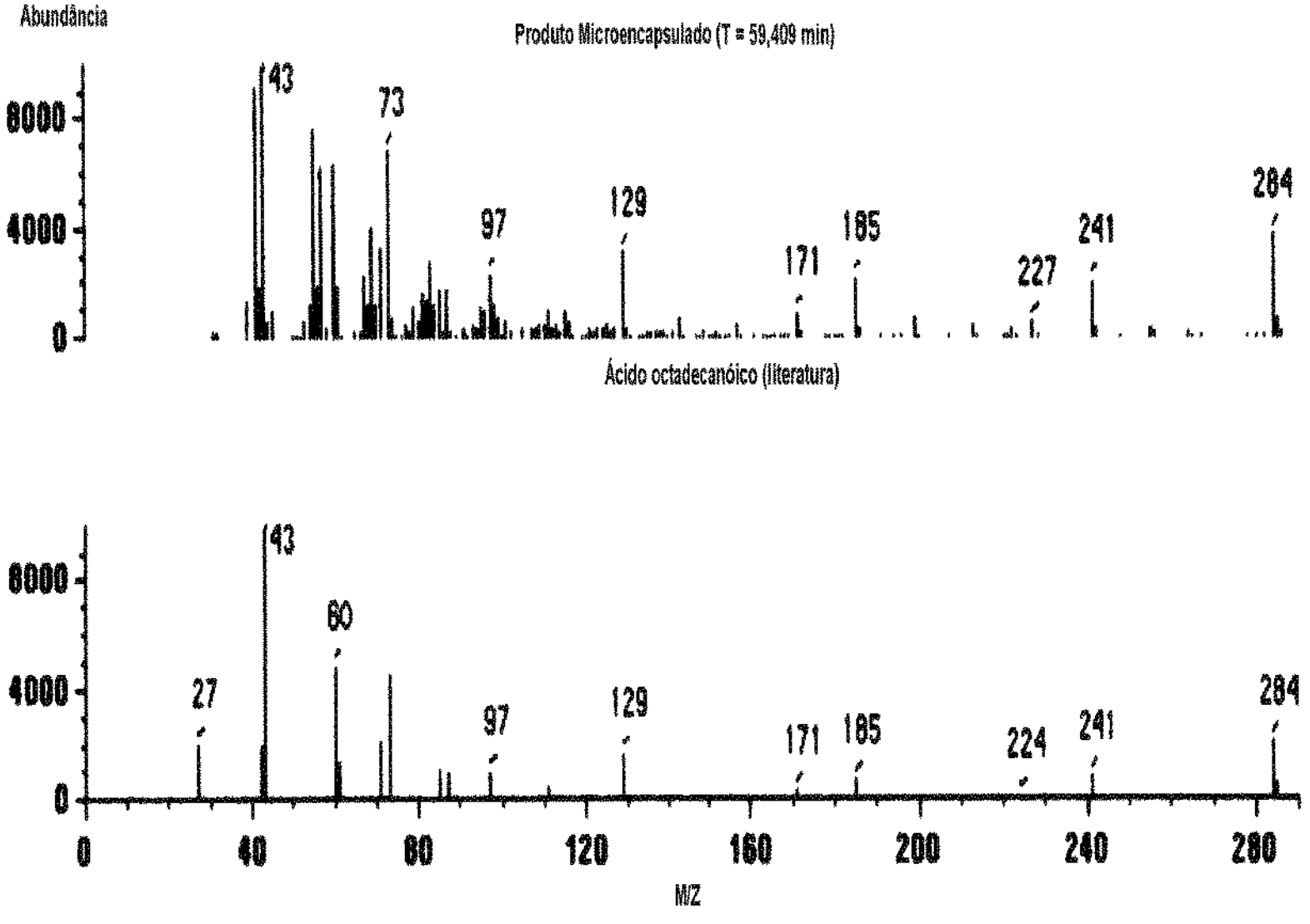


Figura 31 - Espectro de massa do ácido octadecanóico obtido neste trabalho e comparação com a literatura respectivamente.

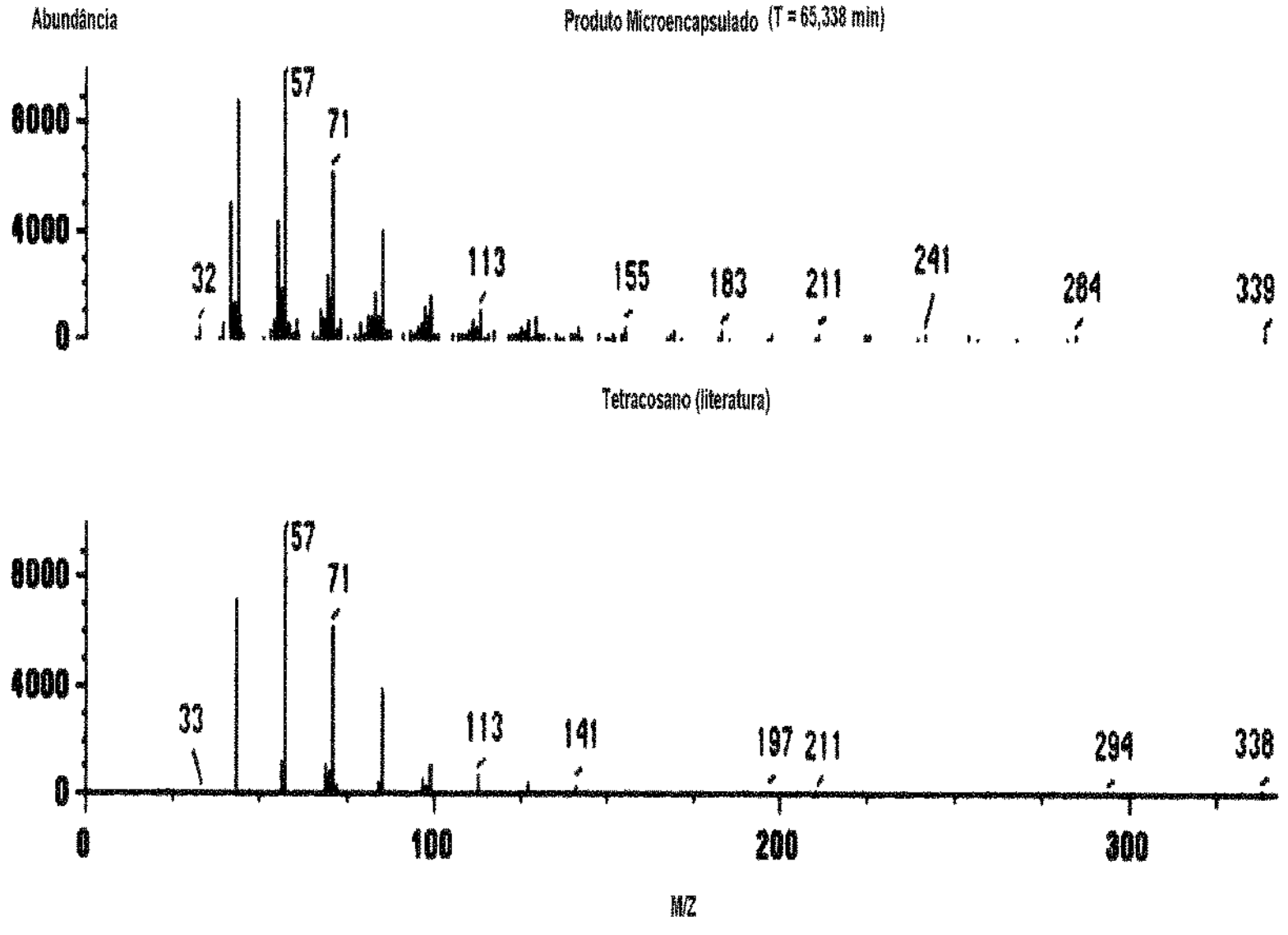


Figura 32 - Espectro de massa do tetracosano obtido neste trabalho e comparação com a literatura respectivamente.

(A) (B)

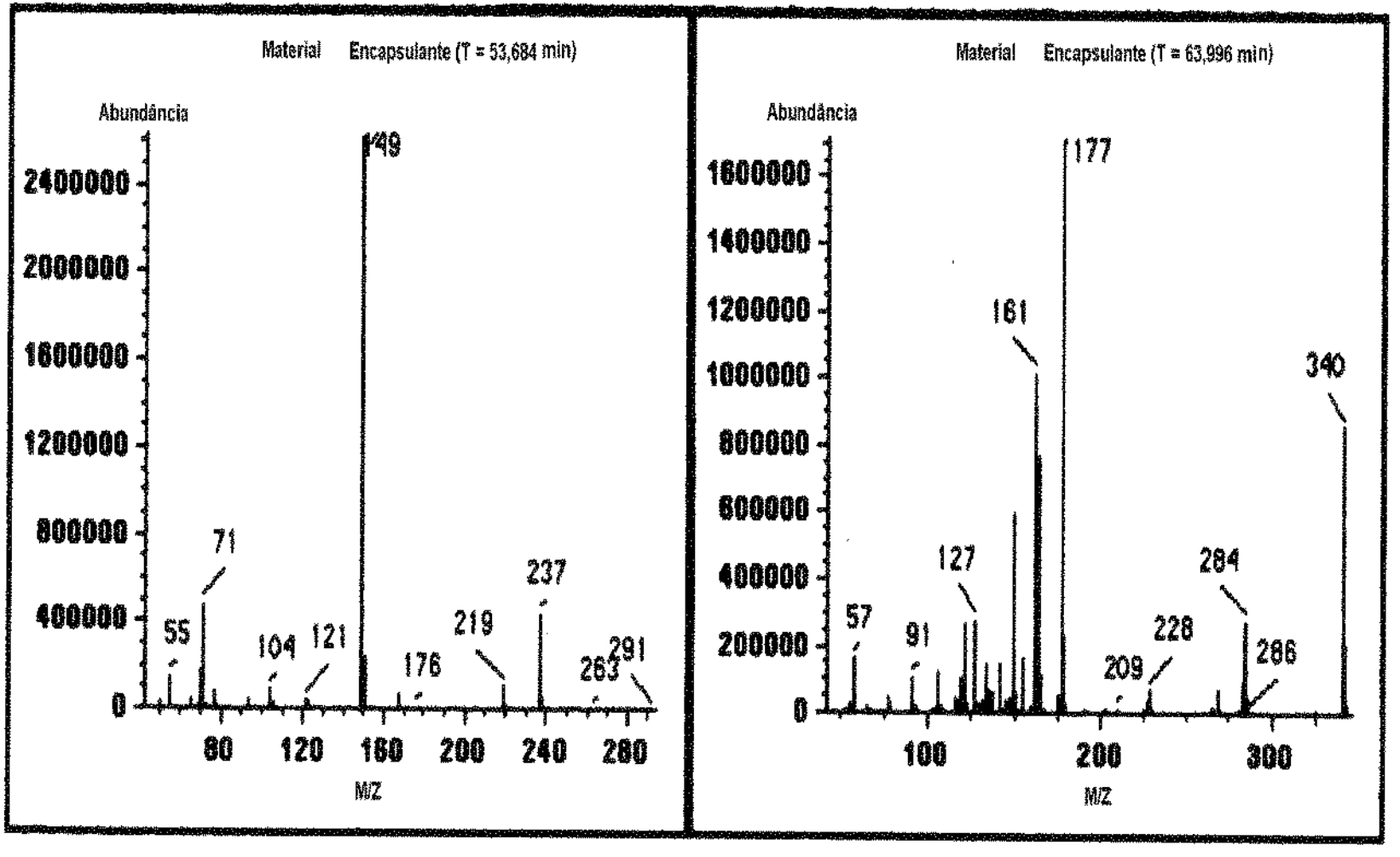


Figura 33 - Espectros de massa de dois compostos voláteis do material encapsulante.

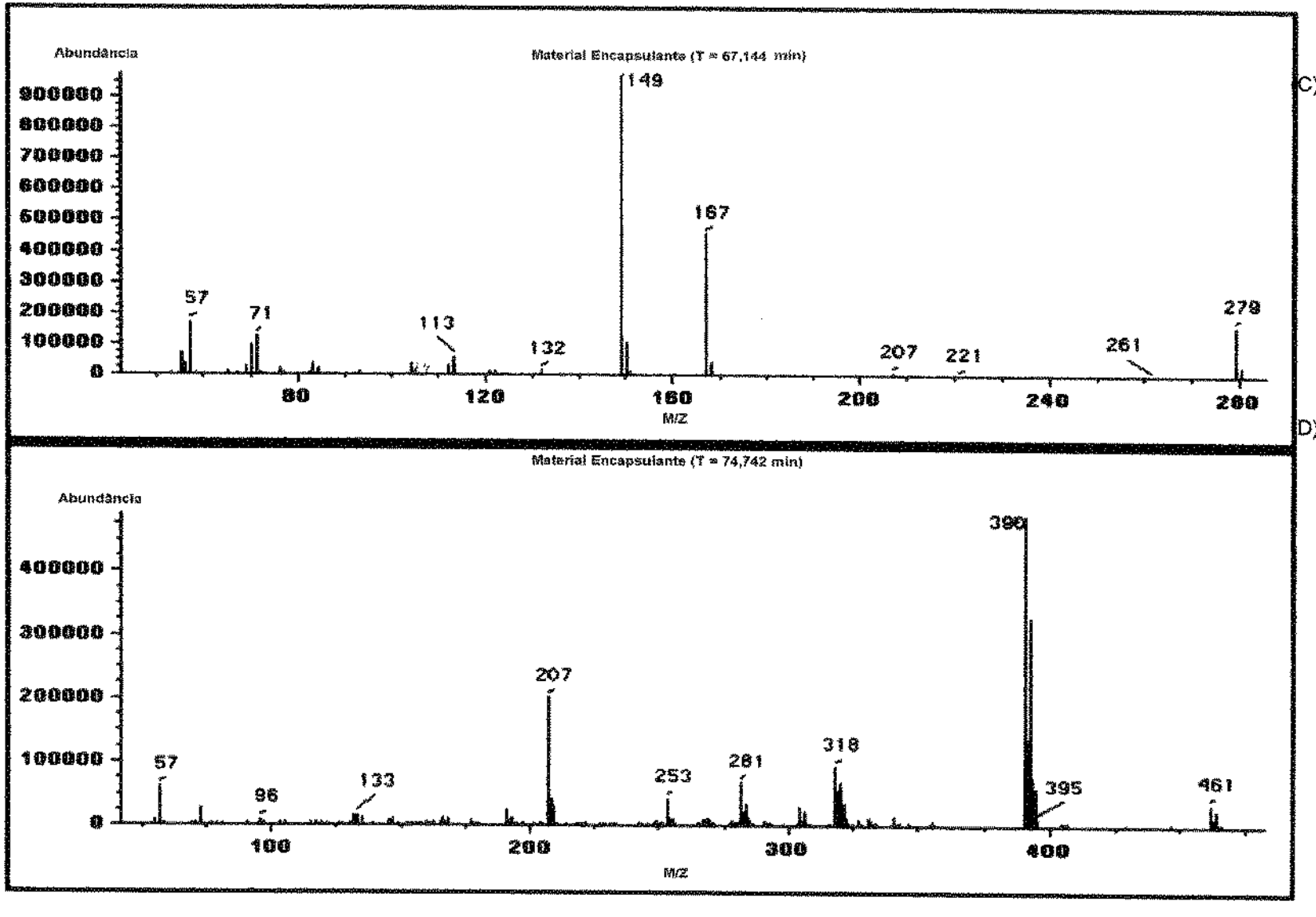


Figura 34 - Espectros de massas dos outros dois compostos voláteis do material encapsulante.

4.2.2. Análises Utilizando Cromatógrafo modelo HP-6890

As figuras 35, 36, 37 e 38 mostram os cromatogramas obtidos nas quatro amostras, utilizando a programação de temperatura da coluna (HP-5) de 70°C por 5 minutos, 70°C-290°C a 3°C/min e 290°C por 25 minutos. Estas análises auxiliaram na identificação de alguns compostos voláteis. Este equipamento por ser mais sofisticado, possui uma biblioteca de espectros de massa mais ampla e complexa, possibilitando ampliar a identificação de compostos.

4.2.2.1. Identificação de Alguns Compostos Voláteis das Amostras

A tabela 14 mostra alguns compostos identificados por espectrometria de massa com seus respectivos tempos de retenção para as amostras de polpa, suco e produto microencapsulado de acerola. Esta situação se deve à ausência de padrões para esses compostos.

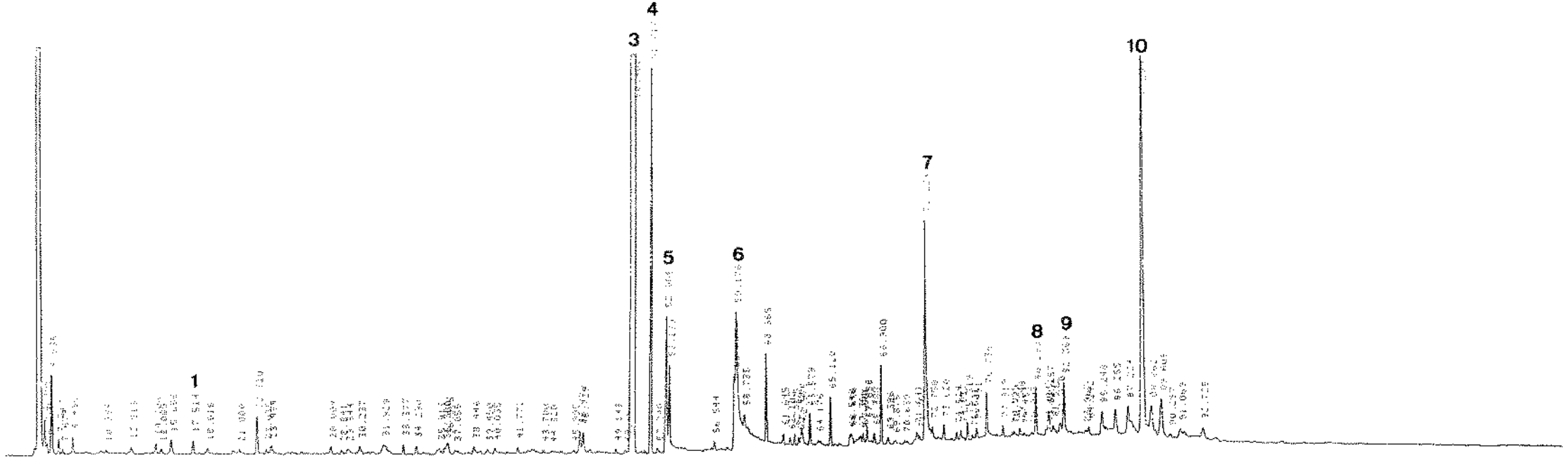


Figura 35 - Cromatograma dos Compostos Voláteis da polpa de acerola.

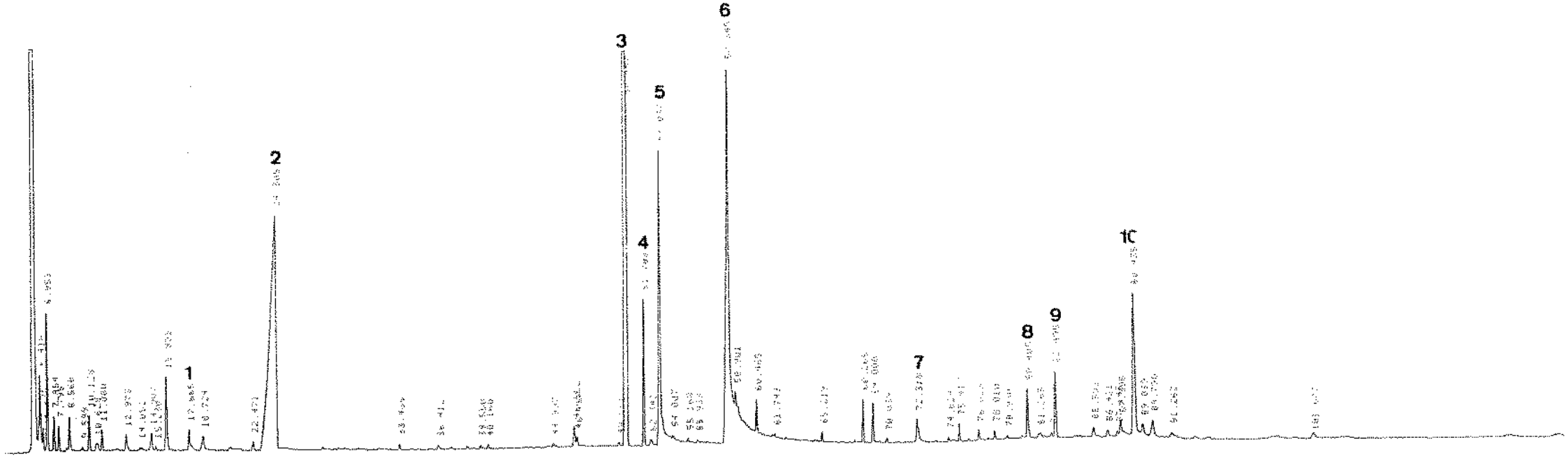


Figura 36 - Cromatograma dos Compostos Voláteis do suco de acerola.

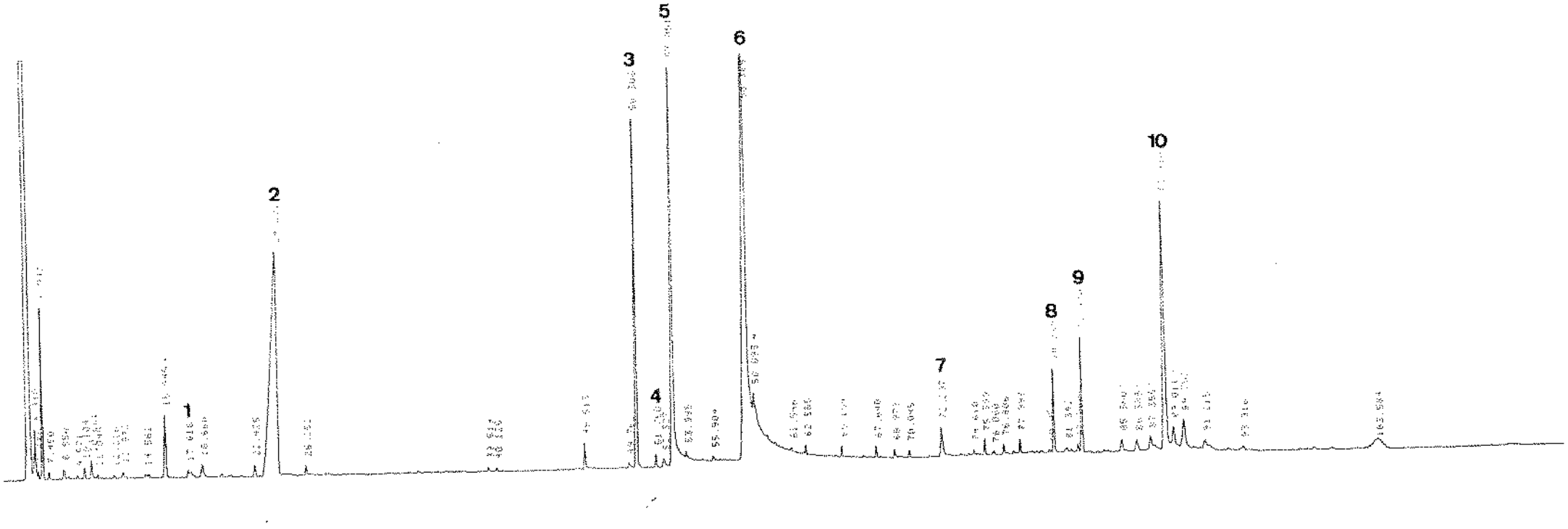


Figura 37 - Cromatograma dos Compostos Voláteis do produto microencapsulado do suco de acerola.

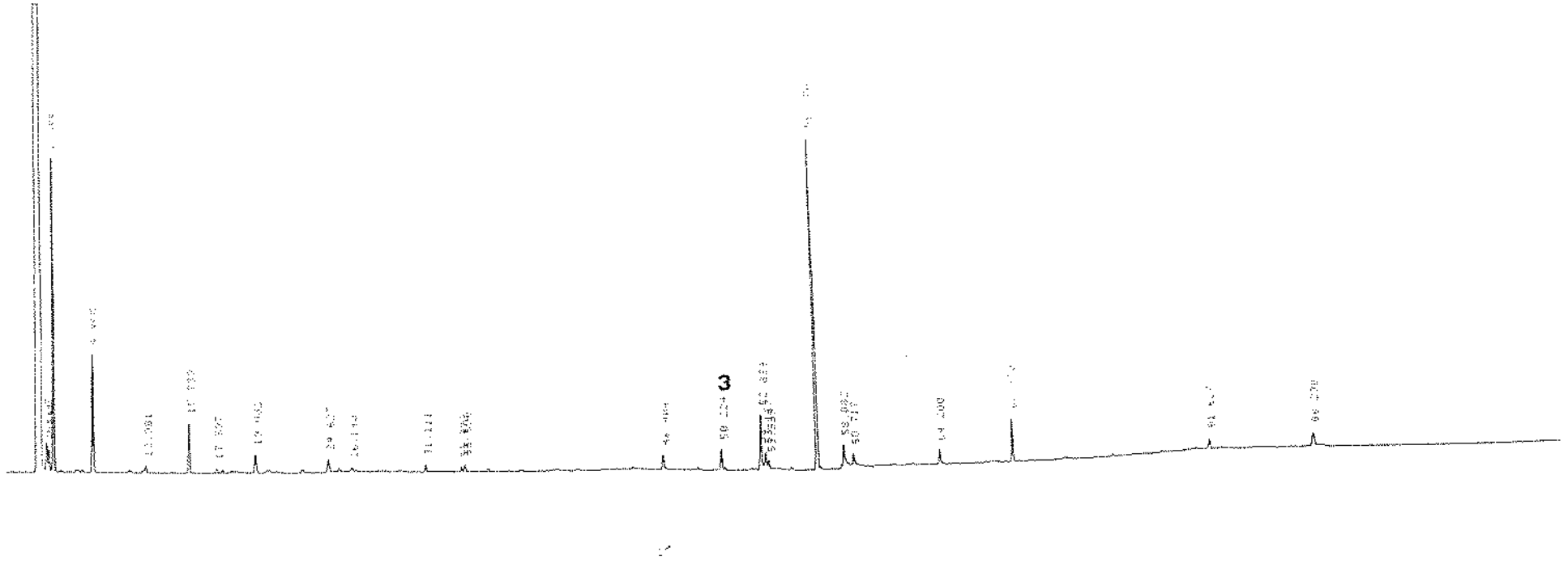


Figura 38 - Cromatograma dos Compostos Voláteis do material encapsulante atomizado.

Tabela 14 - Compostos voláteis identificados na polpa, suco e produto microencapsulado por espectrometria de massa.

POLPA			SUCO			PRODUTO MICROENCAPSULADO		
Pico nº	**Tempo de Retenção**	**Composto**	**Pico nº**	**Tempo de Retenção**	**Composto**	**Pico nº**	**Tempo de Retenção**	**Composto**
1	17,514	limoneno	1	17,665	limoneno	1	17,618	-
2	-	-	2	24,305	ácido benzóico	2	24,201	ácido benzóico
3	50,481	bis(2-metilpropil) 1,2 benzenodicarboxilato	3	50,467	bis(2-metilpropil) 1,2 benzenodicarboxilato	3	50,308	bis(2-metilpropil) 1,2 benzenodicarboxilato
4	51,717	bis(2-metilpropil) 1,2 benzenodicarboxilato	4	51,788	-	4	51,750	-
5	52,885	-	5	53	ácido hexadecanóico	5	53,051	ácido hexadecanóico
6	58,009	-	6	58,345	-	6	58,365	ácido 9-octadecenóico
7	72,234	(trans) 2-nonadeceno	7	72,318	-	7	72,297	-
8	80,298	-	8	80,405	-	8	80,389	γ-tocoferol
9	82,369	vitamina E	9	82,495	-	9	82,470	vitamina E
10	88,299	(3β, 24S) stigmast-5-en-3-ol	10	88,435	(3β) stigmast-5-en-3-ol	10	88,410	(3β, 24S) stigmast-5-en-3-ol

Observando as figuras 35, 36 e 37, nota-se uma pequena quantidade de picos majoritários, sendo que apenas estes foram identificados por espectrometria de massa.

Através da comparação de tais figuras, e pela tabela 14, pode-se concluir que os picos 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 permaneceram em todas as amostras, apenas o pico 2 que foi formado pelo processo de pasteurização e permaneceu após a secagem.

Estes cromatogramas apresentaram uma pequena quantidade de picos, com relação aos obtidos pelos outros cromatógrafos, podendo ser devido a degradação de alguns compostos voláteis, pois as amostras já estavam armazenadas a um grande período de tempo.

Os cromatogramas do suco e produto microencapsulado (figuras 36 e 37) apresentaram um perfil bastante semelhante, já com o cromatograma da polpa (figura 35) existe algumas diferenças, principalmente no número de picos, onde pode-se observar um maior número de compostos embora os mais voláteis já foram perdidos provavelmente devido a longa armazenagem. Portanto, mesmo com o envelhecimento dos extratos, os cromatogramas continuam com os mesmos perfis, notando-se apenas a perda de compostos mais voláteis com o tempo. Novamente observa-se que o processamento térmico afeta o aroma e o sabor do produto final.

Pela figura 38 referente aos compostos voláteis do material encapsulante comparada à figura 37, não há alterações nítidas no perfil dos componentes voláteis do produto microencapsulado com a adição do material de parede, mas uma análise olfatométrica possibilitaria tirar uma conclusão mais concreta do quanto este pode estar afetando no aroma do produto final.

As figuras 39 a 56 ilustram os espectros de massas dos componentes voláteis obtidos das amostras de polpa, suco e produto microencapsulado, e identificados pela biblioteca instalada no software.

Pode-se dizer que o limoneno, ácido hexanóico, γ-tocoferol, vitamina (E) e stigmast-5-en-3-ol foram encontrados nas três amostras. Uma confirmação seria possível com a utilização do cálculo do índice de retenção na identificação e comparação entre as amostras, e o uso de compostos padrões. Outro composto identificado nas três amostras foi o bis(2-metilpropil) 1,2-benzenodicarboxilato, provavelmente um contaminante. Pela figura 38 pode-se notar a existência do mesmo pico 3 dos cromatogramas referentes às figuras 35, 36 e 37, onde pelo tempo de retenção conclui-se que seja o mesmo composto contaminante.

O ácido benzóico e o ácido octadecenóico provavelmente foram formados pelo processo de pasteurização da polpa e permaneceram no produto microencapsulado após a secagem.

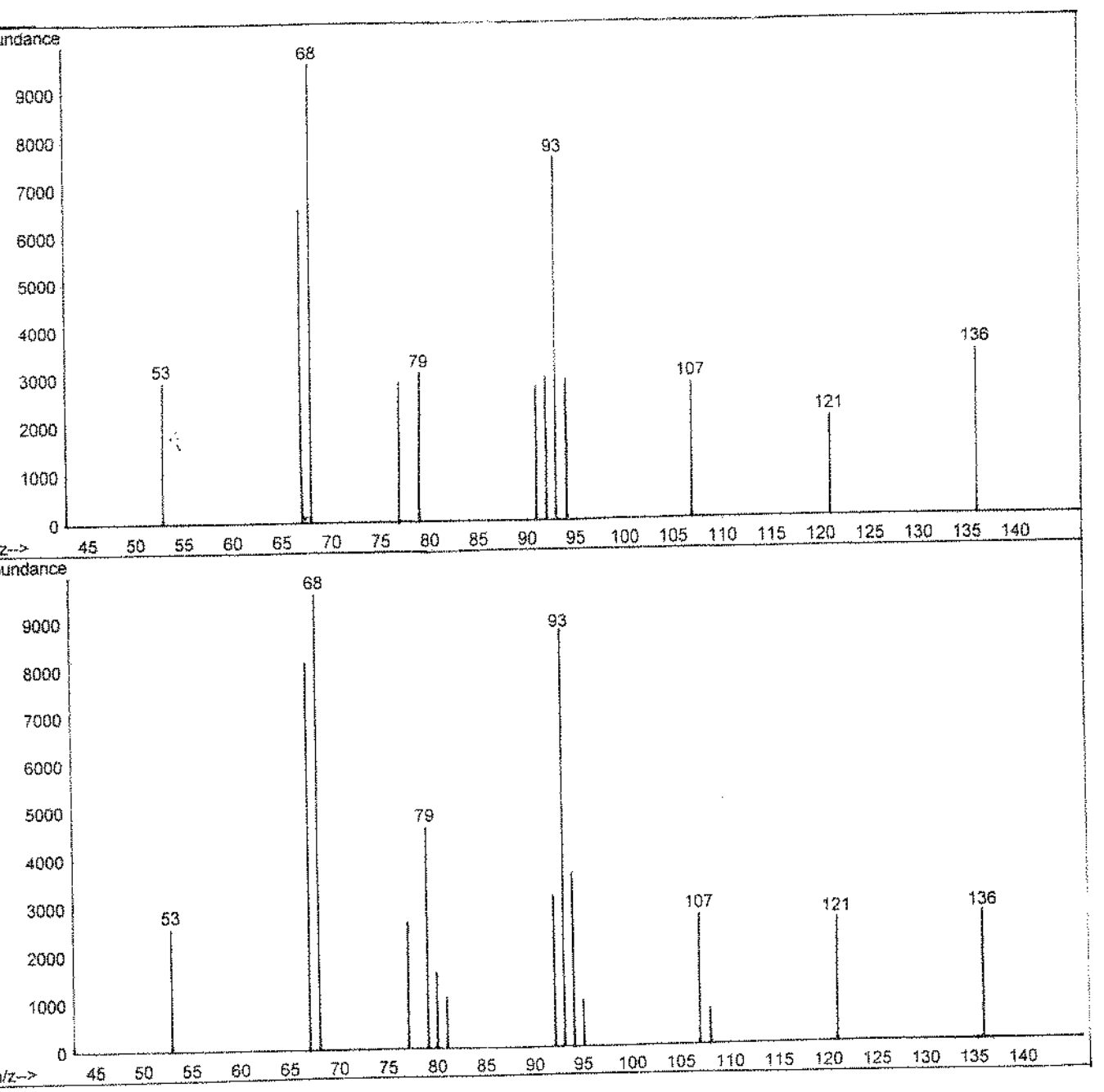


Figura 39 - Espectros de massas do limoneno obtidos na amostra de polpa e na literatura respectivamente.

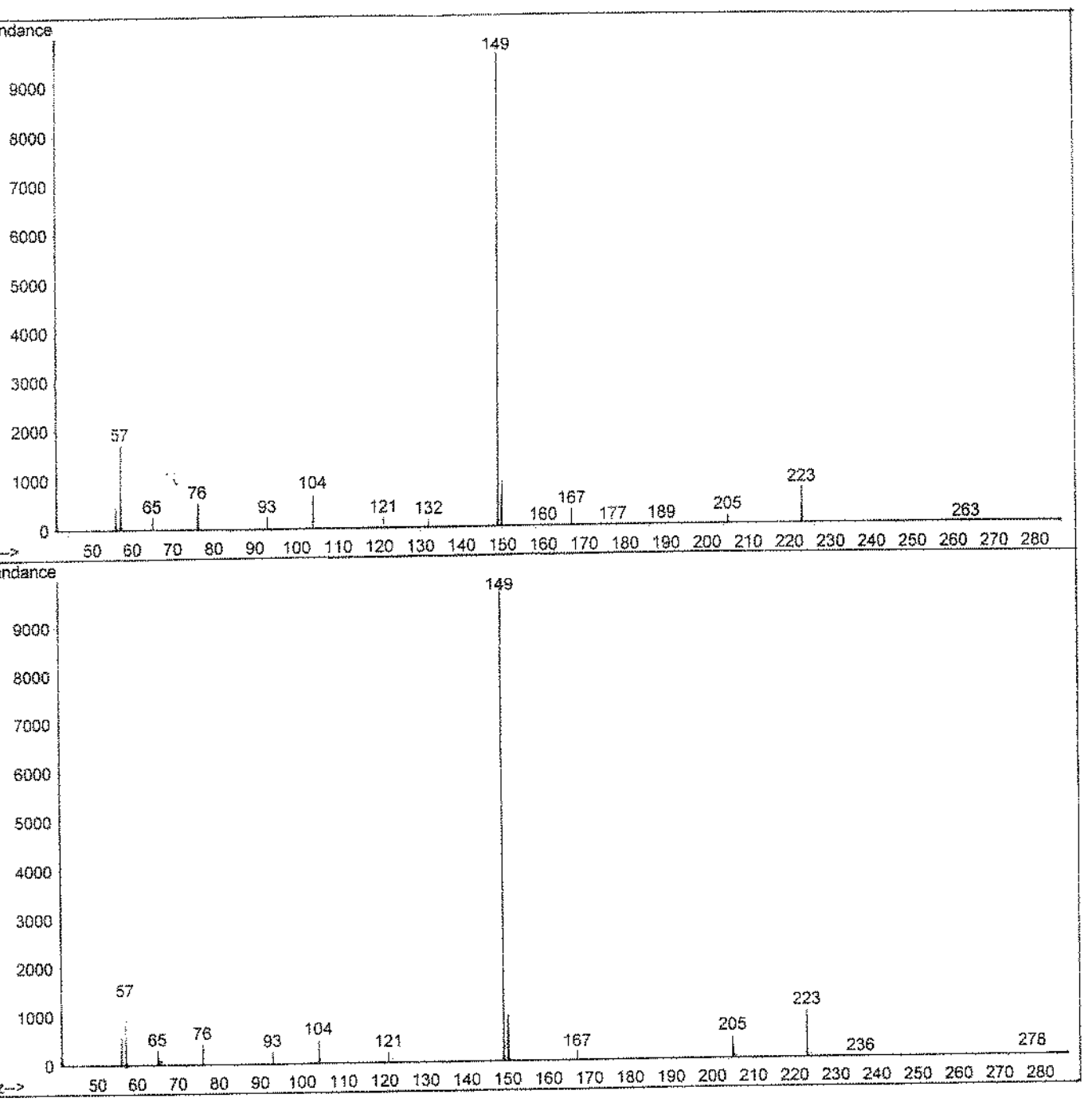


Figura 40 - Espectros de massas do bis(2-metilpropil) 1,2 benzenodicarboxilato obtidos na amostra de polpa e na literatura respectivamente.

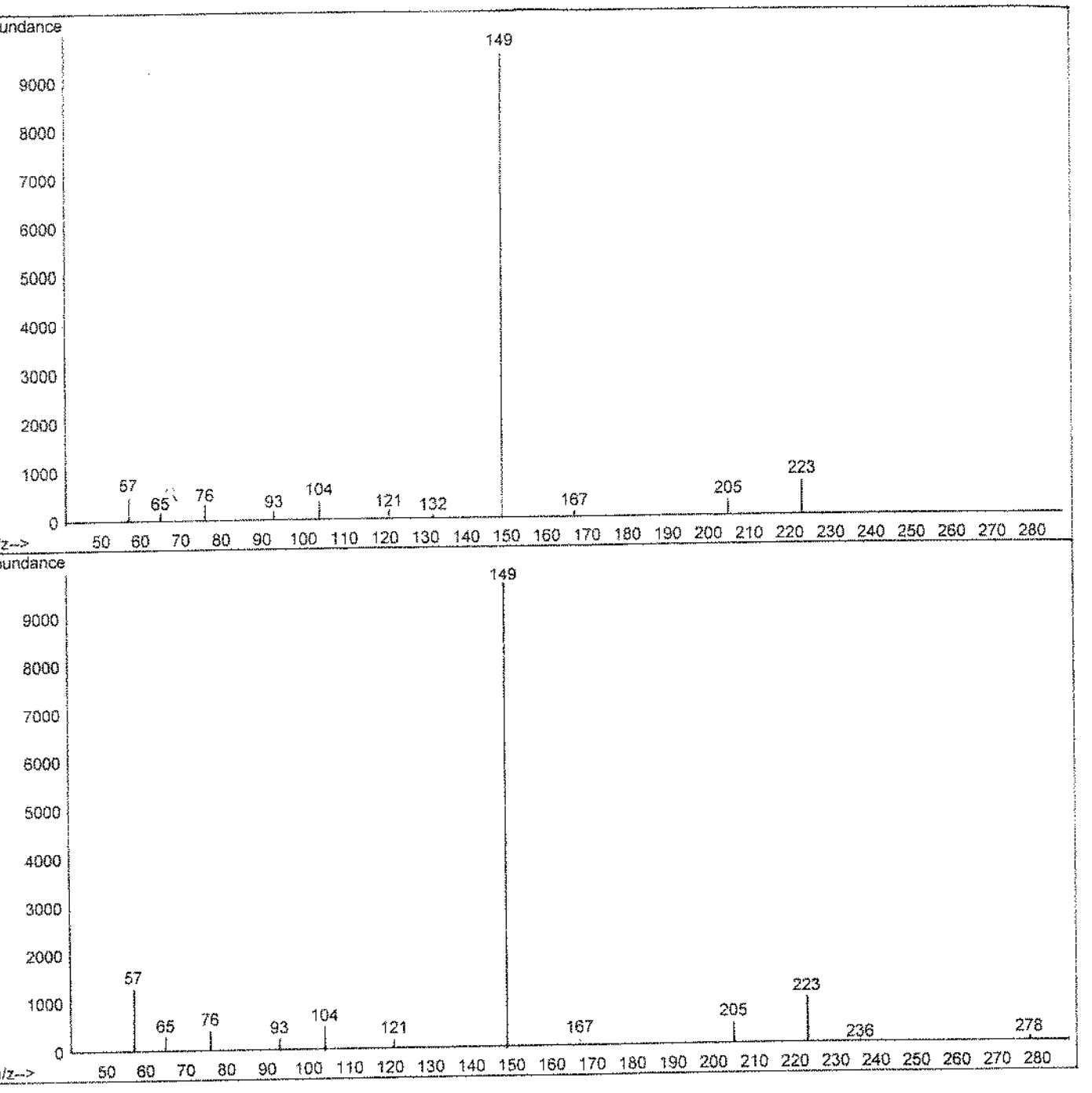


Figura 41 - Espectros de massas do bis(2-metilpropil) 1,2 benzenodicarboxilato obtidos na amostra de polpa e na literatura respectivamente.

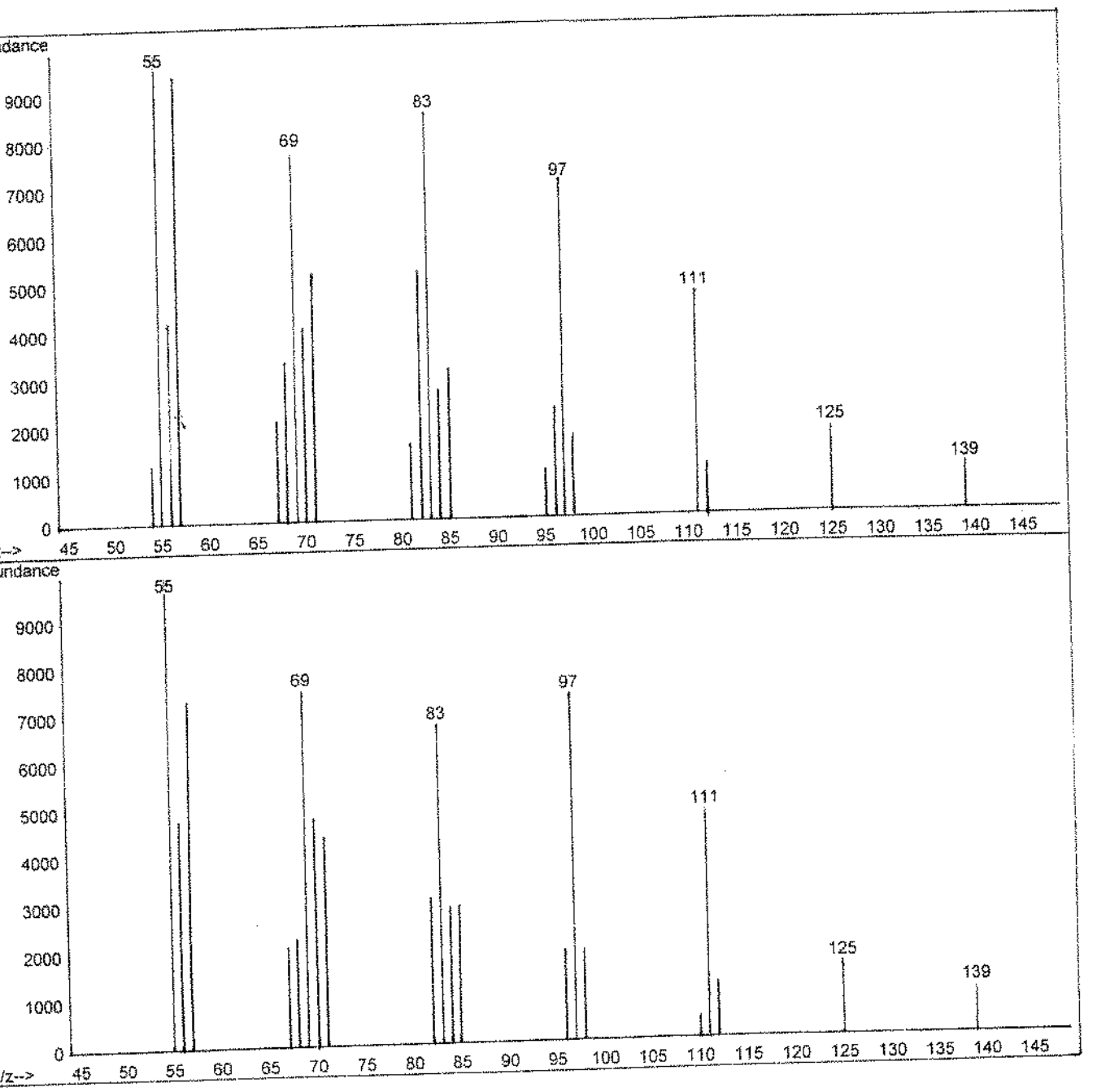


Figura 42 - Espectros de massas do (trans) 2-nonadeceno obtidos na amostra de polpa e na literatura respectivamente.

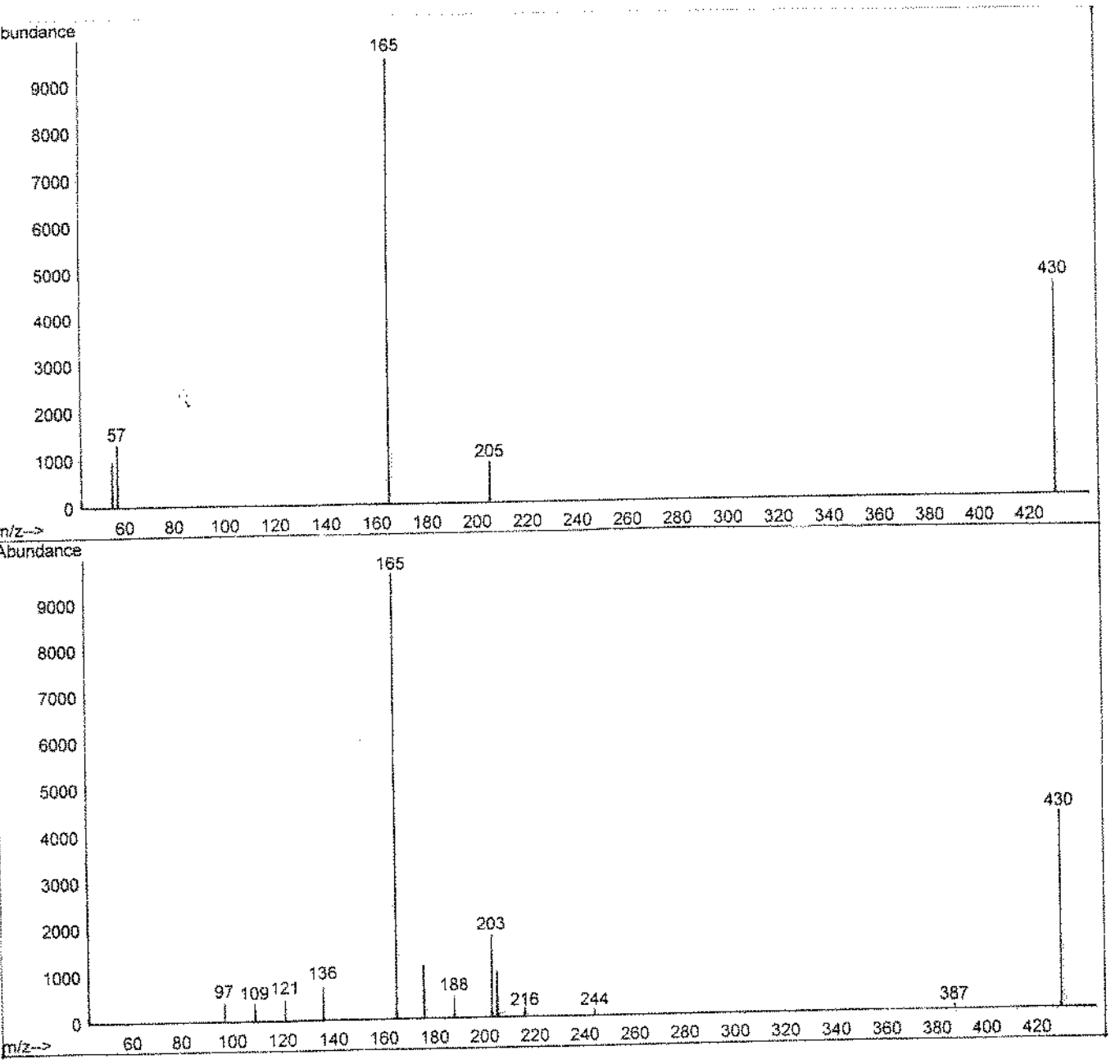


Figura 43 - Espectros de massas da vitamina E obtidos na amostra de polpa e na literatura respectivamente.

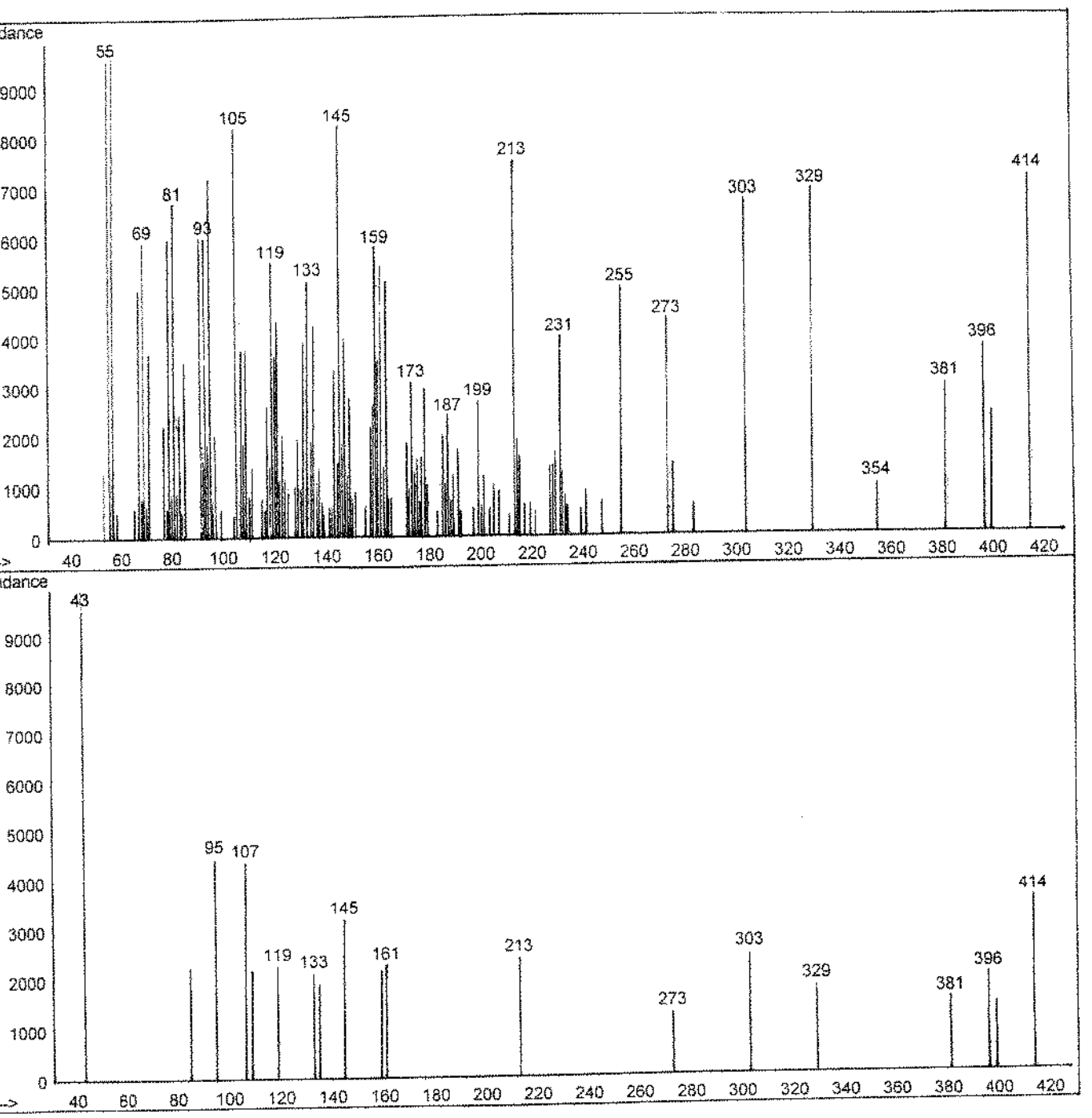


Figura 44 - Espectros de massas do (3β, 24S) stigmast-5-en-3-ol obtidos na amostra de polpa e na literatura respectivamente.

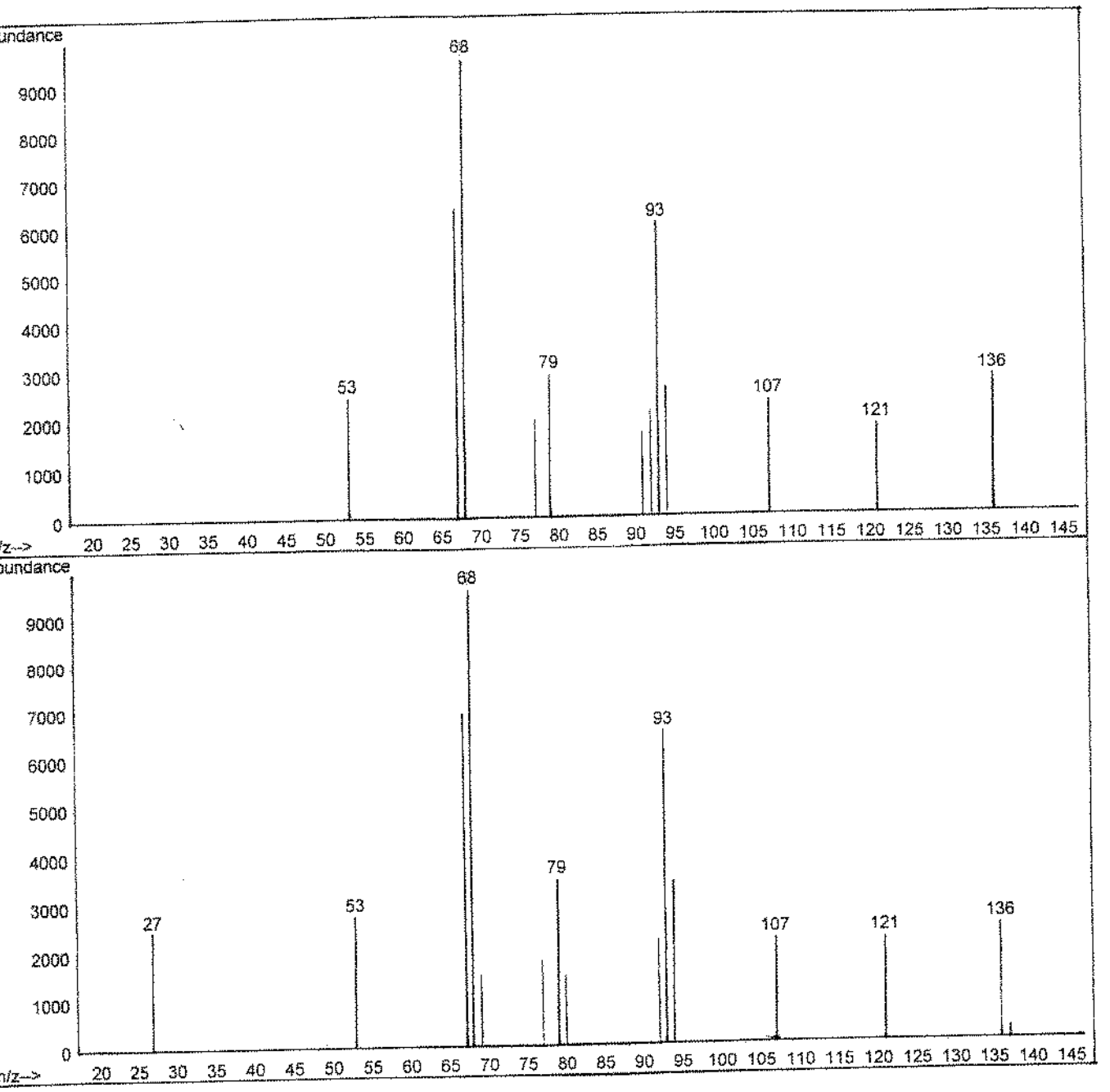


Figura 45 - Espectros de massas do limoneno obtidos na amostra de suco e na literatura respectivamente

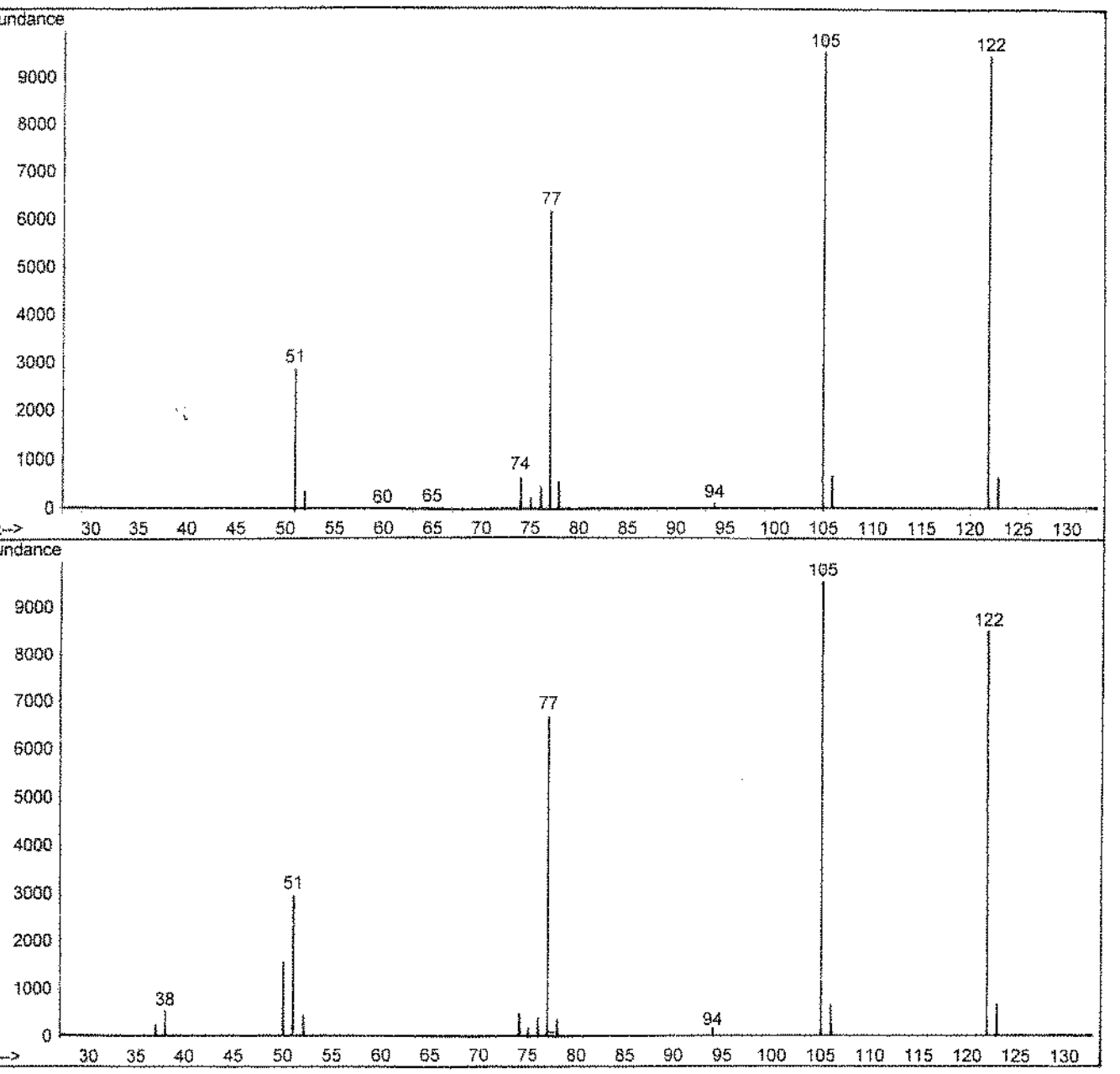


Figura 46 - Espectros de massas do ácido benzóico obtidos na amostra de suco e na literatura respectivamente.

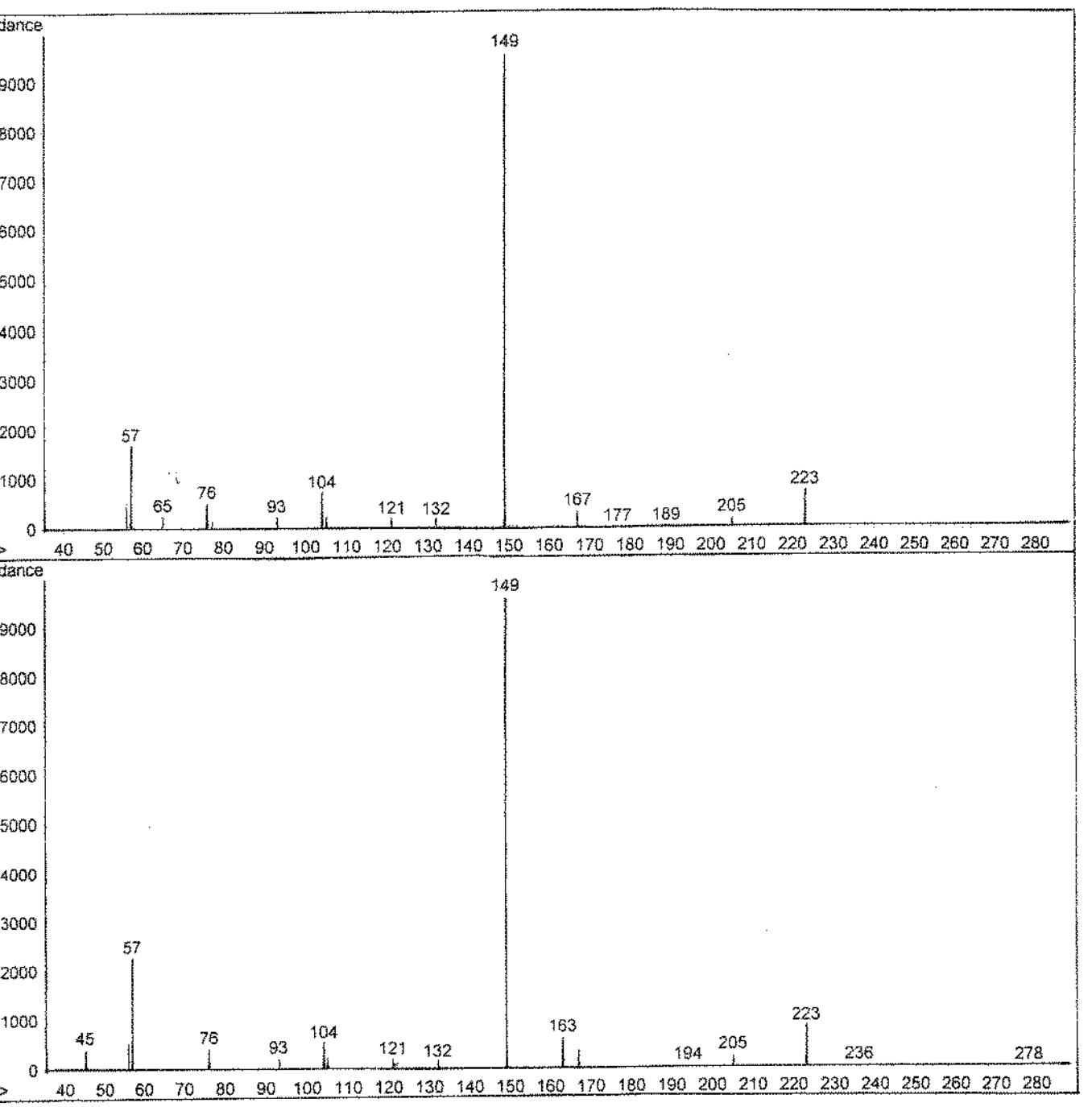


Figura 47 - Espectros de massas do bis(2-metilpropil) 1,2 benzenodicarboxilato obtidos na amostra de suco e na literatura respectivamente.

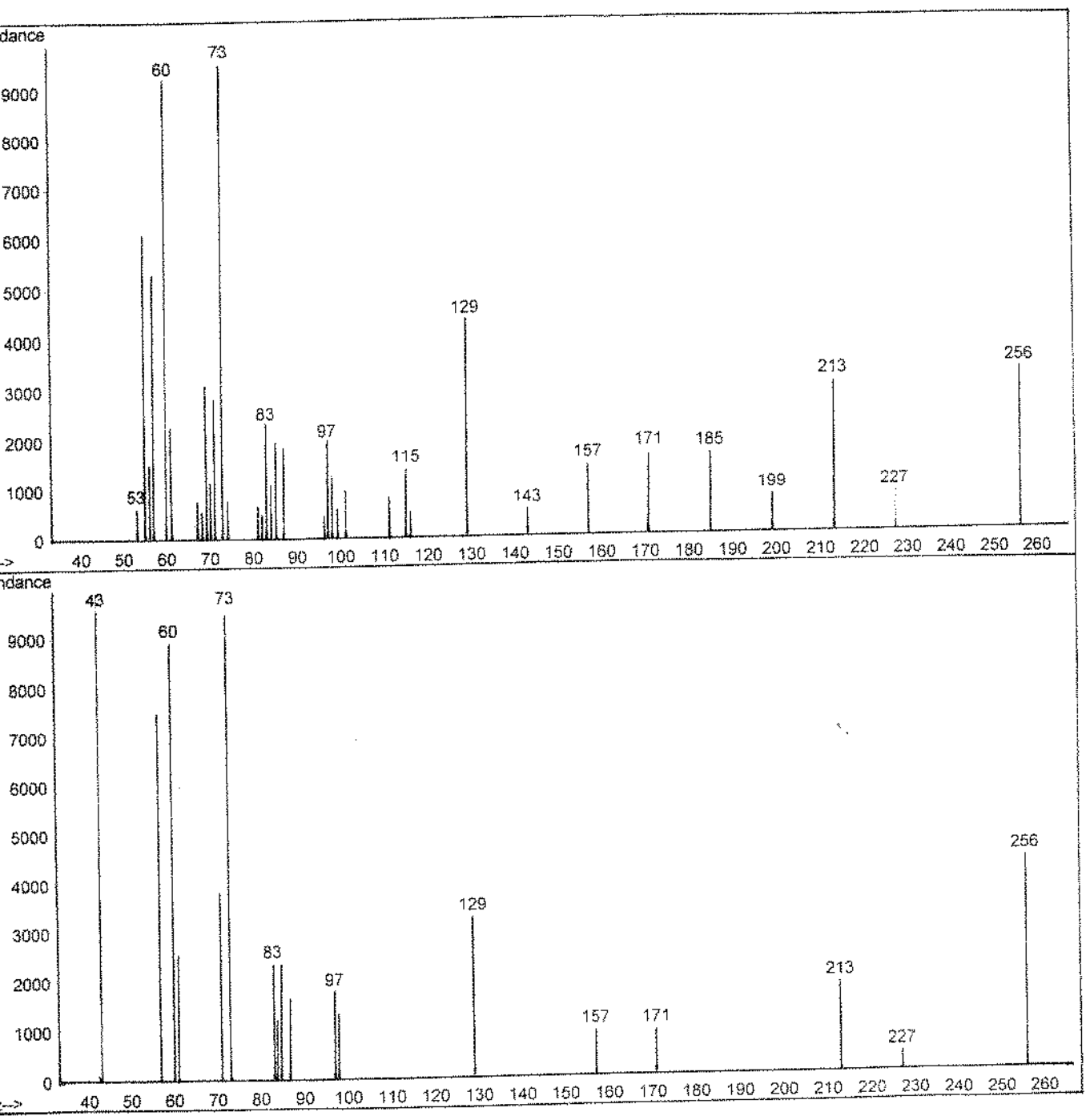


Figura 48 - Espectros de massas do ácido hexadecanóico obtidos na amostra de suco e na literatura respectivamente.

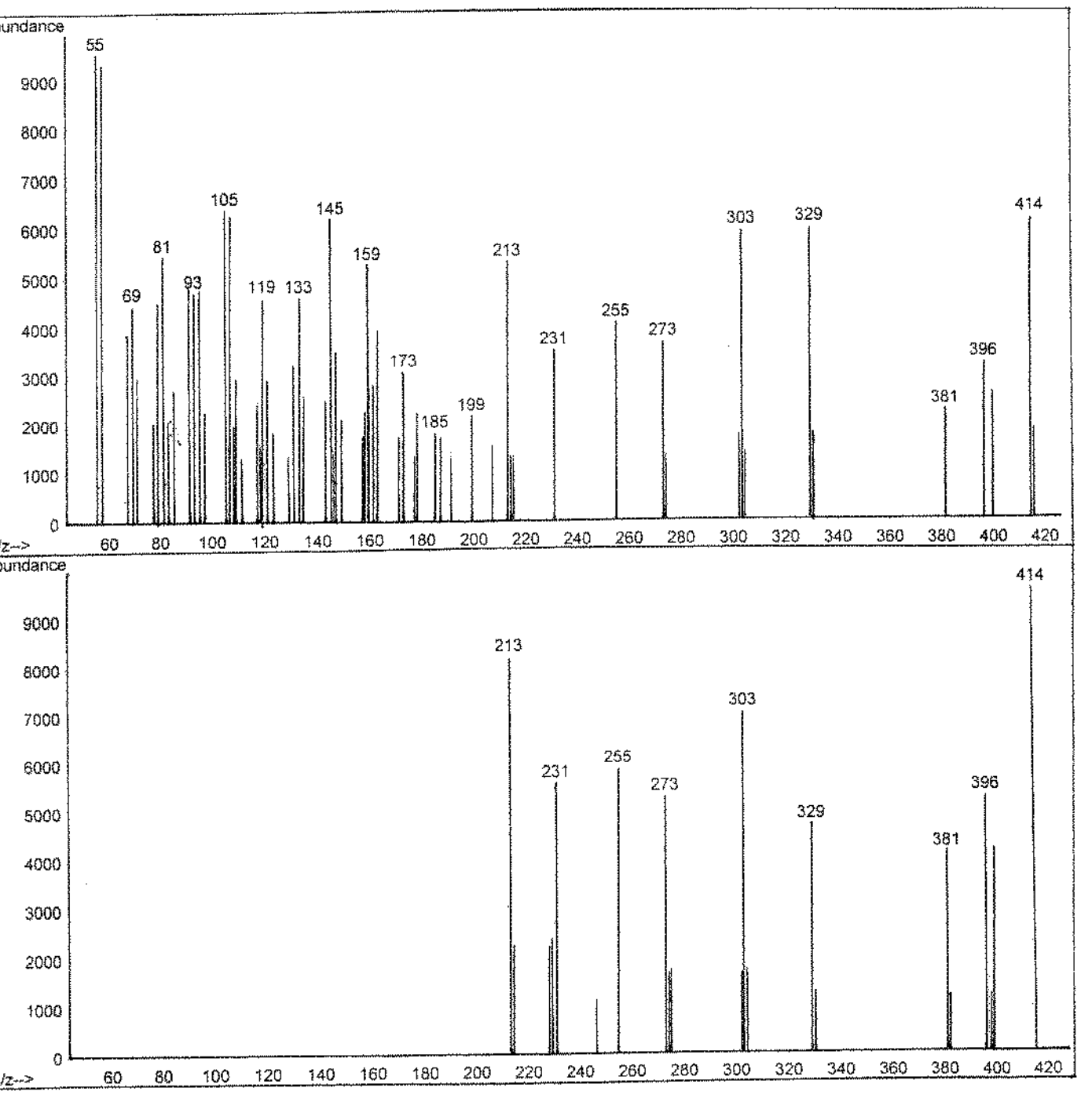


Figura 49 - Espectros de massas do (3β) stigmast-5-en-3-ol obtidos na amostra de suco e na literatura respectivamente.

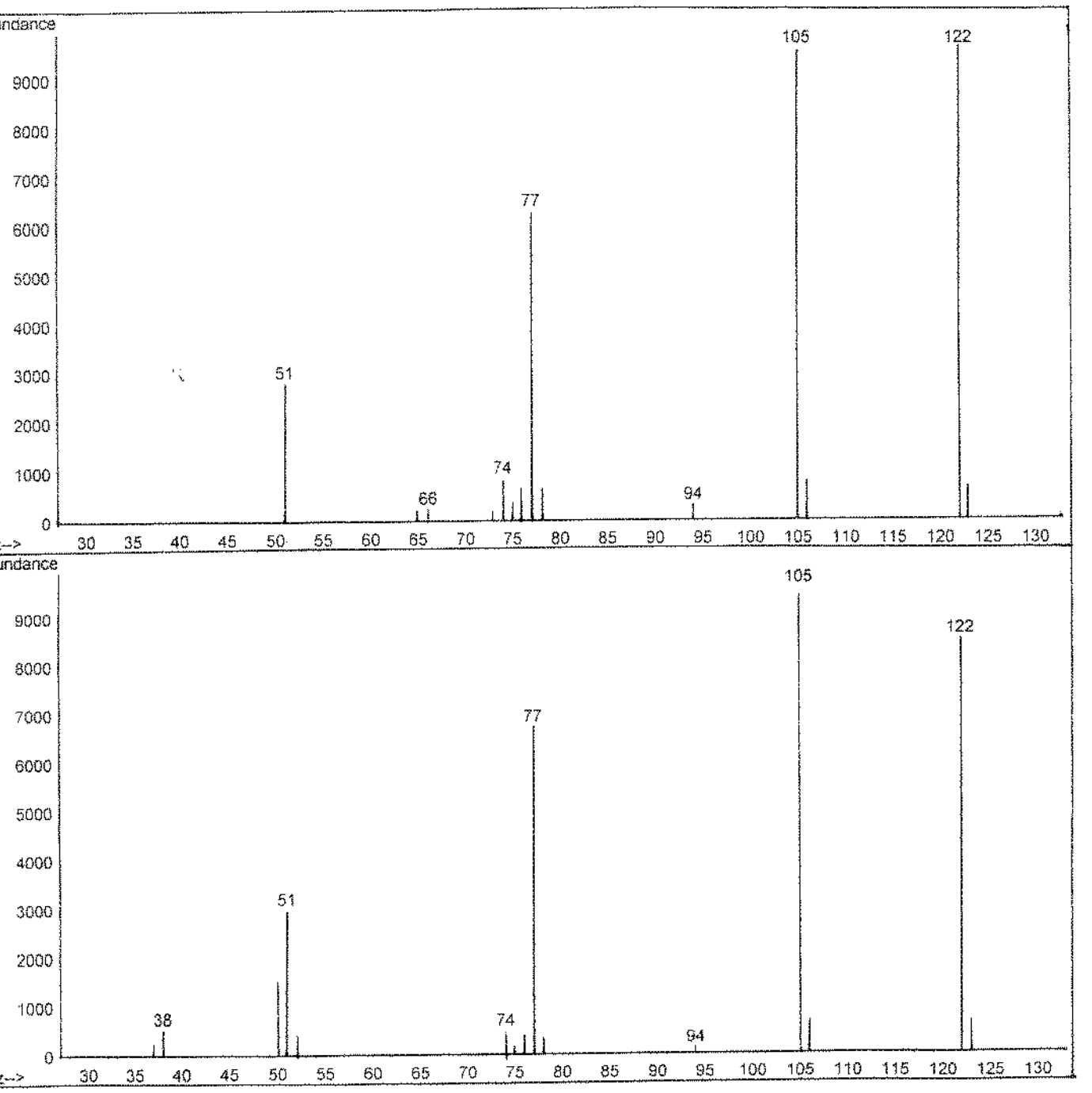


Figura 50 - Espectros de massas do ácido benzóico obtidos na amostra de produto microencapsulado e na literatura respectivamente.

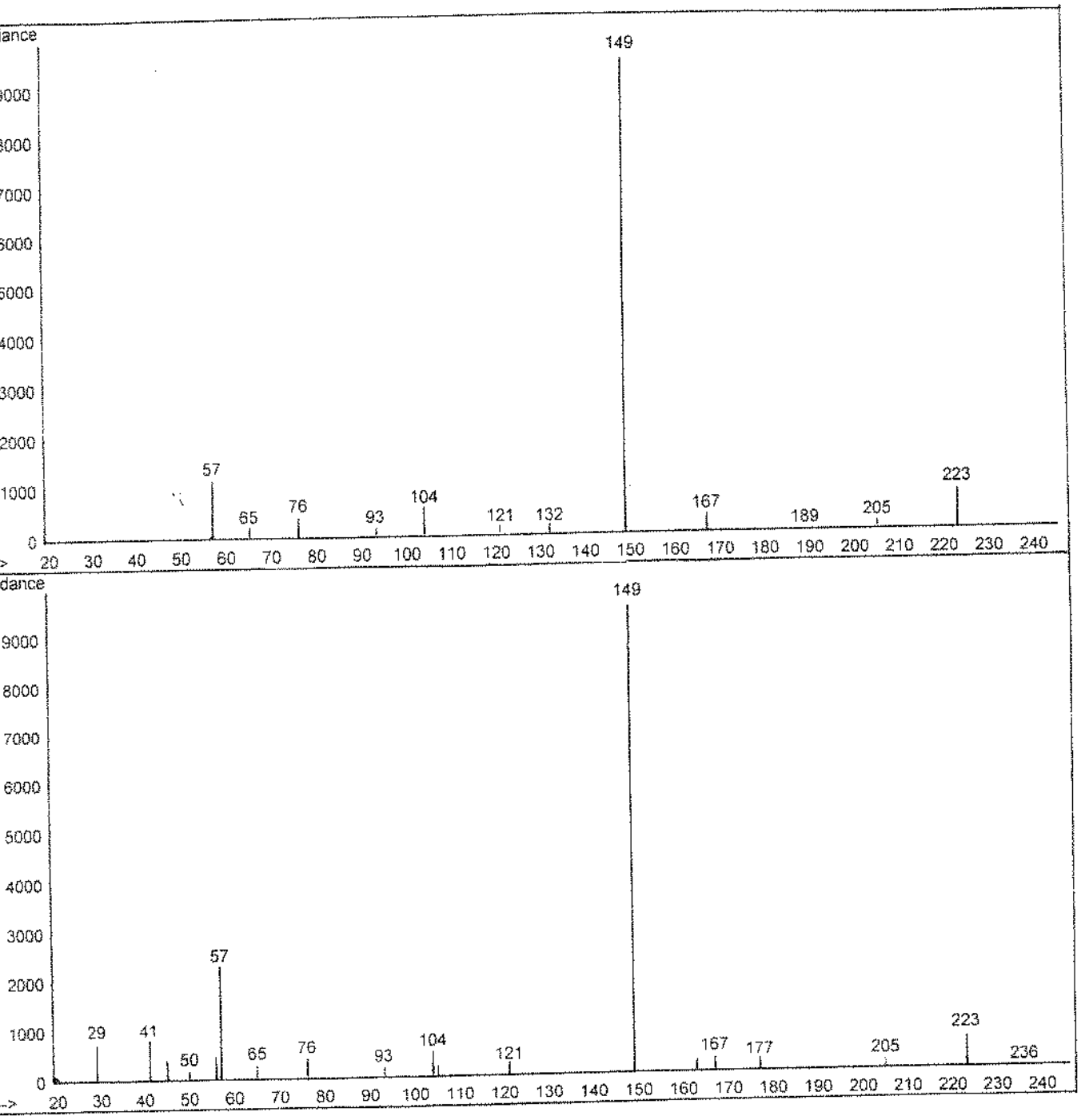


Figura 51 - Espectros de massas do bis(2-metilpropil) 1,2 benzenodicarboxilato obtidos na amostra de produto microencapsulado e na literatura respectivamente.

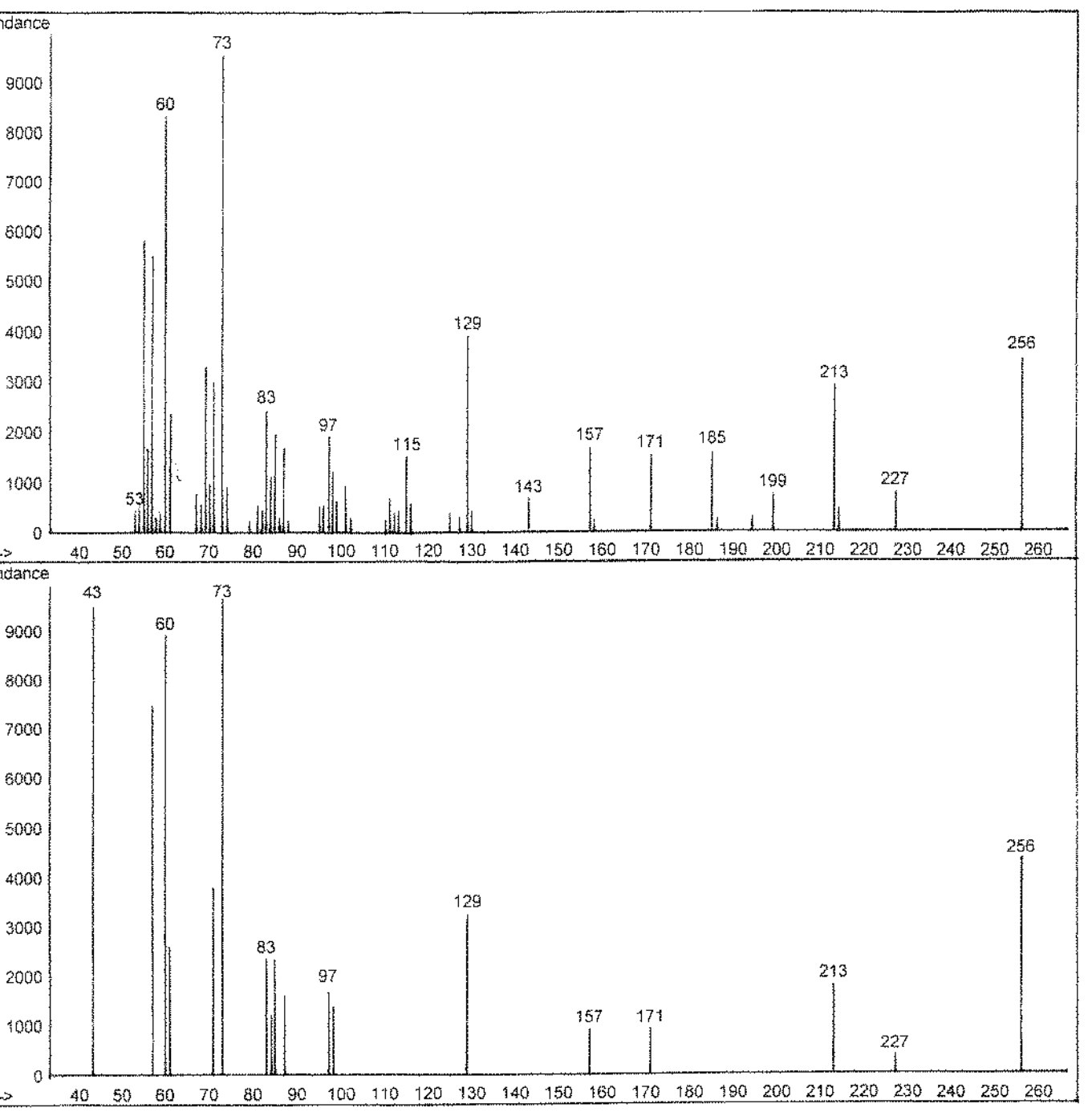


Figura 52 - Espectros de massas do ácido hexadecanóico obtidos na amostra de produto microencapsulado e na literatura respectivamente.

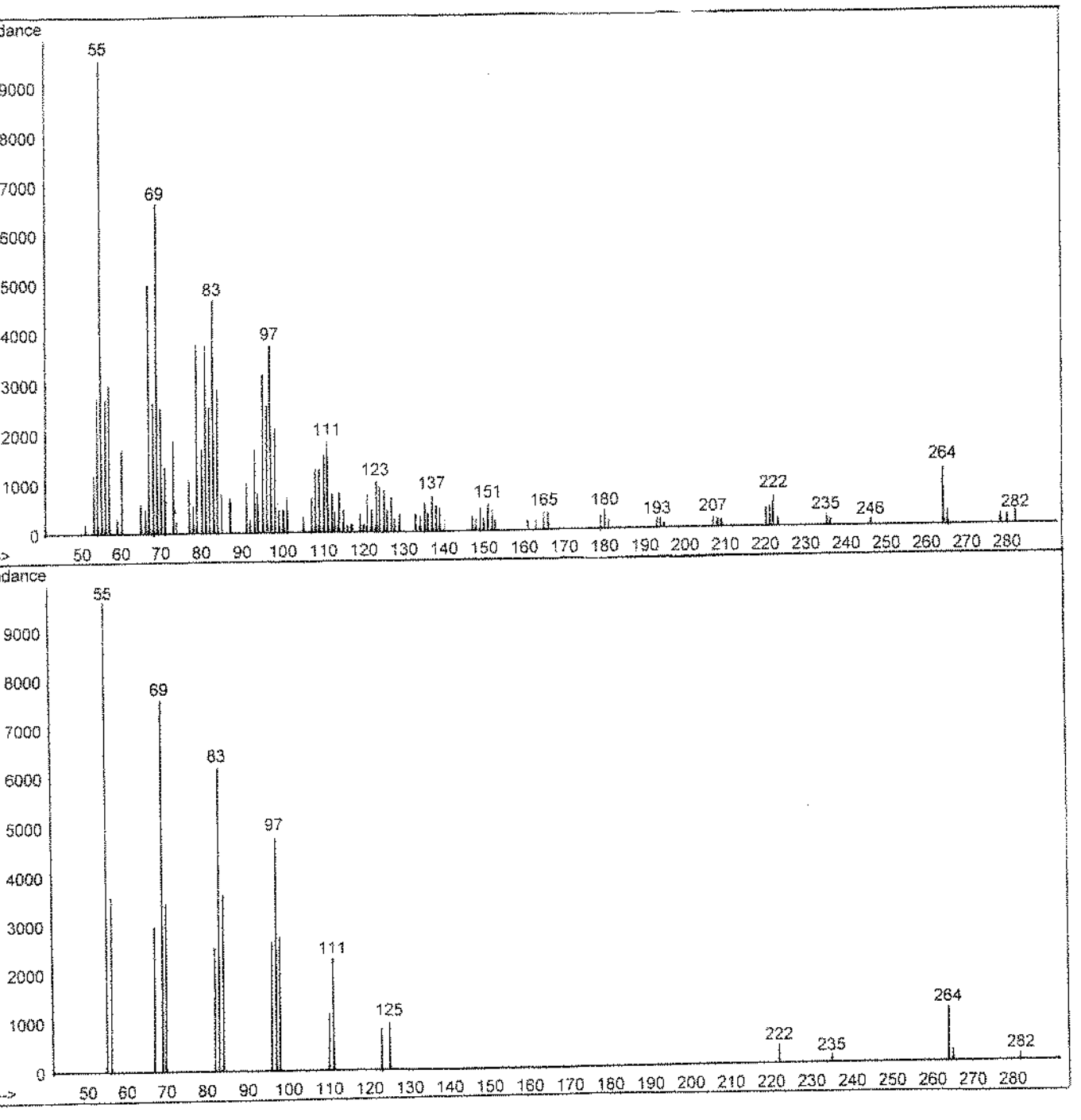


Figura 53 - Espectros de massas do ácido 9-octadecenóico obtidos na amostra de produto microencapsulado e na literatura respectivamente.

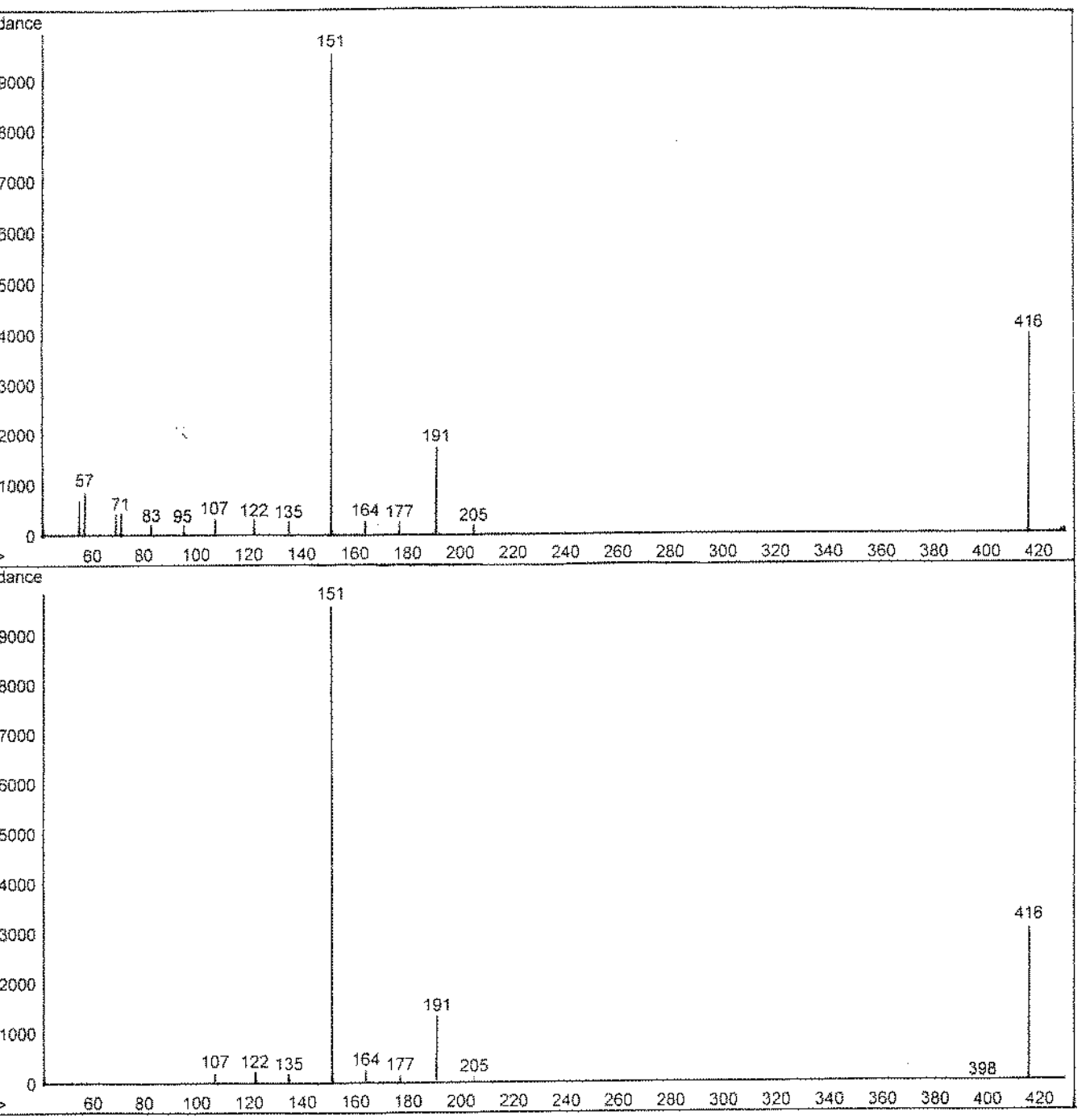


Figura 54 - Espectros de massas do γ-tocoferol obtidos na amostra de produto microencapsulado e na literatura respectivamente.

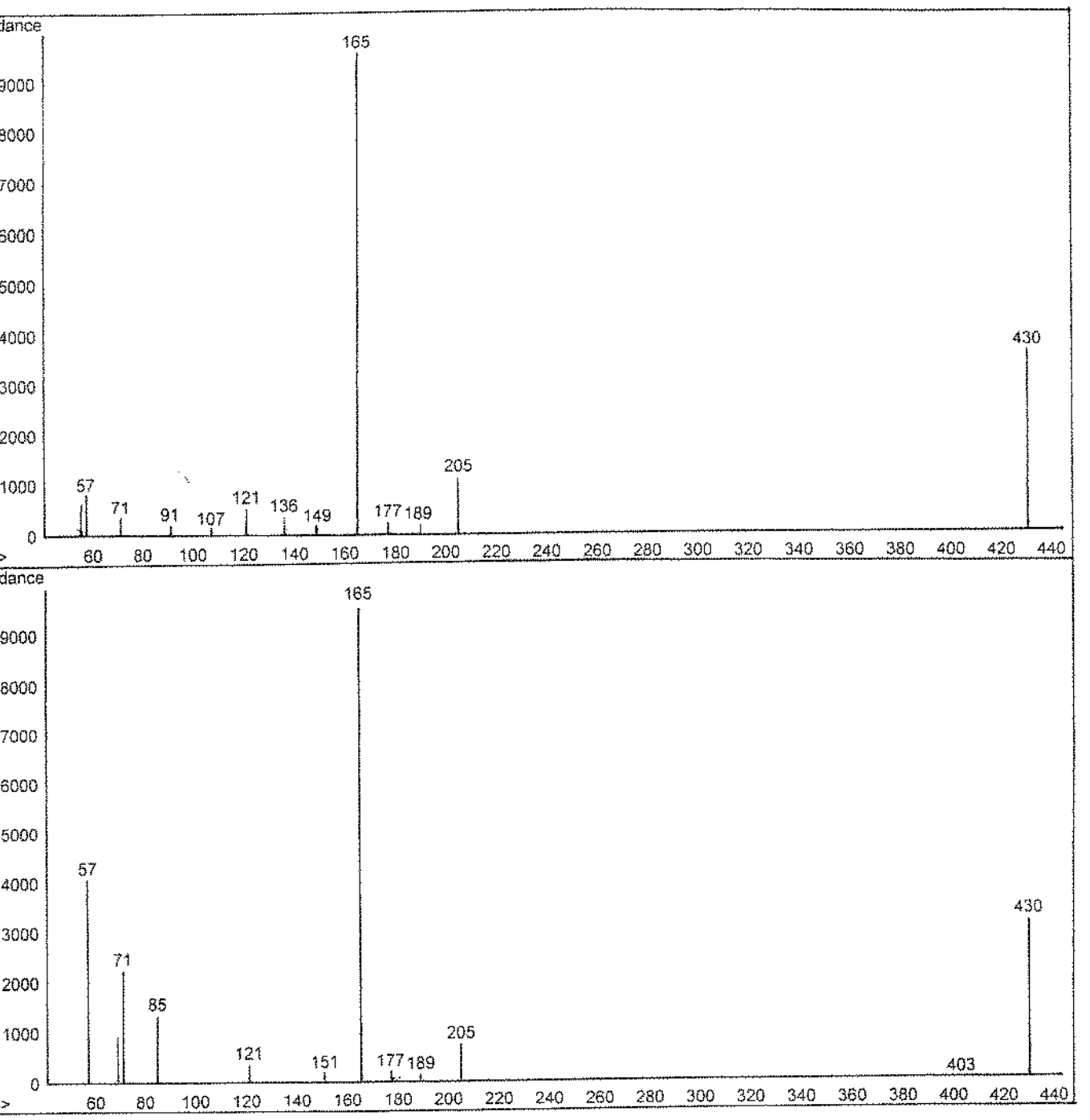


Figura 55 - Espectros de massas da vitamina E obtidos na amostra de produto microencapsulado e na literatura respectivamente.

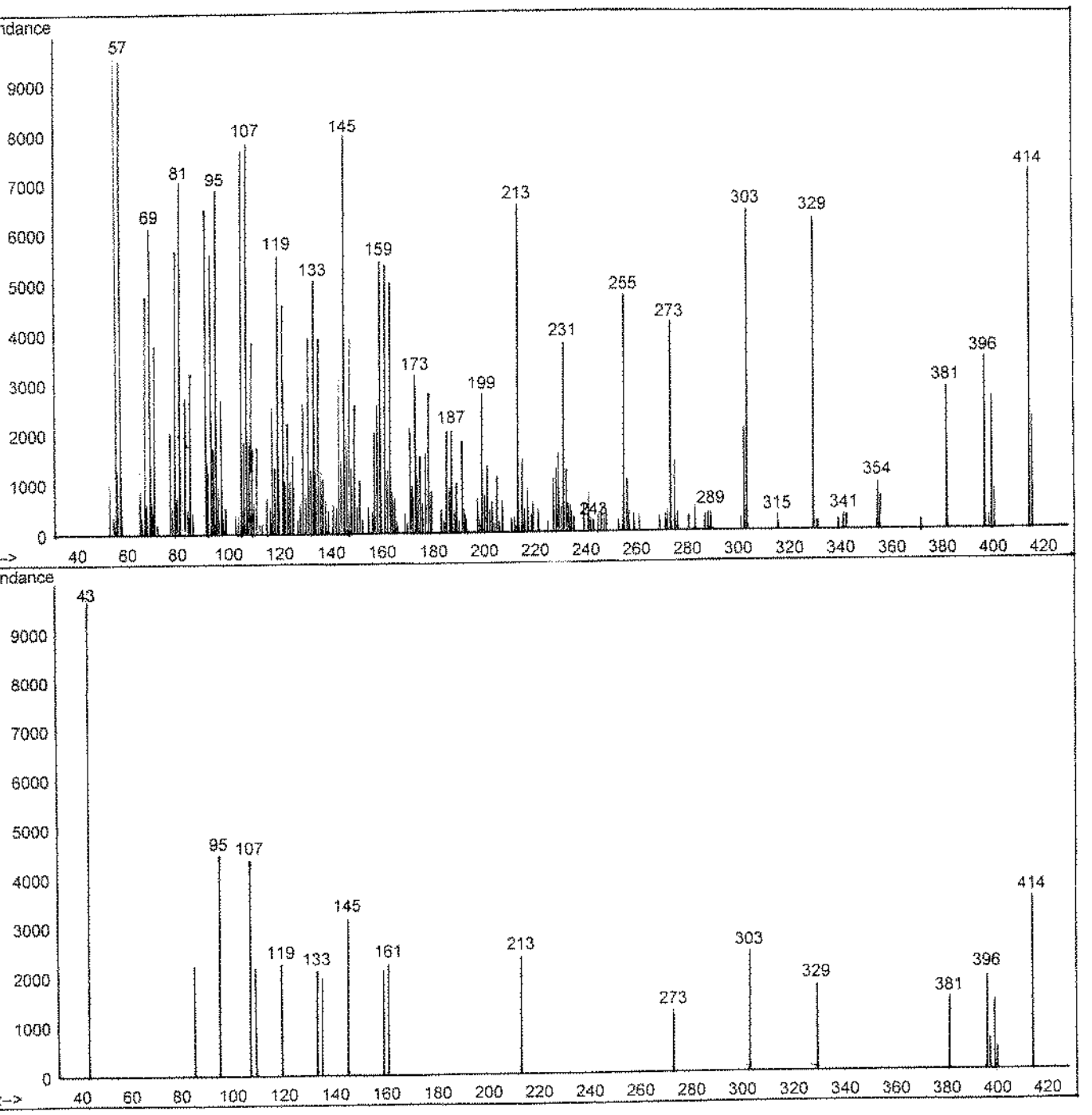


Figura 56 - Espectros de massas do stigmast-5-en-3-ol obtidos na amostra de produto microencapsulado e na literatura respectivamente.

5. CONCLUSÕES

A extração até exaustão das amostras com solvente dicloro metano possibilitou um perfil cromatográfico mais rico em compostos voláteis da acerola, onde conseguiu-se otimizar a preparação das amostras padronizando o tempo e o solvente de extração.

Comparando os cromatogramas obtidos, observa-se que as amostras separadas em coluna polar (DB-WAX), proporcionaram uma melhor separação, devido aos componentes terem maior afinidade por este tipo de coluna. Já os cromatogramas dos compostos separados pela coluna apolar (HP-5) possuem um perfil mais pobre em constituintes.

Quando observados os cromatogramas obtidos nos três cromatógrafos utilizados, os resultados das amostras de suco e produto microencapsulado foram semelhantes, sendo que as maiores alterações de composição são observadas nos cromatogramas da polpa antes e após a pasteurização.

Houve uma perda de compostos de baixo ponto de ebulição, degradação de compostos termolábeis e formação de outros, após os processamentos térmicos.

Com resultados observados neste trabalho relativos à polpa de acerola, comparados com o trabalho de SCHIPPA *et alli* (1993), pode-se notar que o limoneno e a β-ionona foram também encontrados.

Uma constatação importante, é que no final de cada cromatograma dos produtos processados observa-se sinais característicos da eluição de ácidos carboxílicos, os quais podem ter sido formados por degradações favorecidas pela alta temperatura dos processamentos, sendo compostos indesejáveis ao processo ou sabores residuais.

A pasteurização destacou-se como o processo mais crítico que a secagem por atomização na alteração dos compostos voláteis, onde ficou evidente nos cromatogramas das amostras de suco e produto microencapsulado. As mudanças mais observadas, foram a formação de novos constituintes devido aos processamentos térmicos que prejudicaram o produto final, fazendo com que o aroma destes alterasse significativamente.

A alteração do material de parede nos compostos voláteis do produto microencapsulado foi insignificante em termos cromatográficos, mostrando a boa qualidade deste no encapsulamento de aromas, pois não interfere no sabor do produto microencapsulado.

6. SUGESTÕES

1. Para posteriores trabalhos, seria interessante testar outras técnicas de isolamento dos compostos voláteis para determinação mais eficiente, ou uma combinação destas, como "Likens & Nickerson" e "Heasdpace Dinâmico". A técnica de "Headspace Dinâmico" auxiliaria no isolamento de possíveis compostos voláteis que estariam sendo liberados pela microcápsulas e seriam perceptíveis pelo olfato.

2. A utilização da técnica de olfatometria, pode ajudas na identificação dos compostos voláteis das amostras, onde através desta pode-se saber o quanto cada componente afeta no aroma final.

3. Seguindo a mesma linha de pesquisa utilizada neste trabalho na avaliação da distribuição dos componentes voláteis da acerola, através da análise cromatográfica e espectrométrica, o uso de injetores a frio, "on column", pode conduzir a resultados satisfatórios na separação e identificação de compostos temolábeis, pois com o uso desta técnica a amostra é injetada diretamente na coluna cromatográfica evitando o aquecimento para a vaporização dos compostos e consequentemente a degradação dos mesmos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGUILERA, J. M.; STANLEY, D. W. Miscrostructural principles of food processing & engineering. New York: Elsevier Applied Science, 1990. p. 313-320.

2. ALVES, S.; JENNINGS, W. G. Volatile composition of certain amazonian fruits. Food Chemistry, v. 4, 1979. p. 149-159.

3. ANANDARAMAN, S.; REINECCIUS, G. A.. Stability of encapsulated orange peel oil. Food Technology, v. 40, n. 11, 1986. p. 88.

4. ANDRES, C. Encapsulation ingredients. I, Food Processing Industry, v. 12, n. 38, 1977. p. 44.

5. BAKAN, J. A.. Microencapsulation. In: PETERSON, M. S.; JOHNSON, R. (eds.), Encyclopedia of Food Science, Westport: AVI, 1978. p. 499.

6. BALSSA, L. L.; FANGER, G. O. Microencapsulation in the food industry. Critical Reviews in Food Technology, v. 2, n. 2, 1971. p. 245.

7. BEATUS, Y.; RAZIEL, A.; ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J. Spray-drying microencapsulation of *Paprika oleoresin*. Lebensmittel Wissenschaft and Technologie, v. 18, 1985. p. 28-34.

8. BHANDARI, B. R.; DUMOULIN, E. D.; RICHARD, H. M. J.; NOLEAU, I.; LEBERT, A. M. Flavor encapsulation by spray drying: application to citral and linalyl acetate. Journal of Food Science, v. 57, n. 1, 1992. p. 217-221.

9. BLENFORD, D. Fully protected. Food, Flavourings, Ingredients, Processing, Packaging, v. 8, n. 7, 1986. p. 43.

10. BUMA, T. J.; HENSTRA, S. Particle structure of spray-dried milk products as observed by a scanning electron microscope. Neth Milk Dairy Journal, v. 25, 1971. p. 75-80.

11. CHUMPITAZ, L. D. A. Microencapsulação de óleo essencial de laranja por atomização. Campinas, 1995. 78p. (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

12. COLOMBO, V. E.; GERBER, F. Strutures and properties of stabilized vitamin and carotenoid dry powders. Food Structure, v. 10, 1991. p. 161-170.

13. DAVÍDEK, J.; VELISEK, J.; POKORNÝ, J. Chemical changes during food processing; v. 21, cap. 5, Ed. Czechoslovakia: Elsevier, 1990. p. 334.

14. DZIEZAK, J. D. Microencapsulation and encapsulated ingredients. Food Technology, v. 42, 1988. p. 136-151.

15. FRANCO, M. R. B. Isolamento e cromatografia gasosa dos voláteis de graviola e mamão. Campinas, 1980. 110p. (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

16. FRANCO, M. R. B. Componentes voláteis e sabor de manga (*Mangifera indica L.*) e Mamão (*Carica papaya L.*). Campinas, 1992. 173p. (Doutorado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

17. GLICKSMAN, M. The Hydrocolloids Industry in the '80s - Problems and Opportunities. In: PHILLIPS, G. O.; WEDLOCK, G. J.; WILLIAMS, P. A. (eds.), Gums and stabilisers for the food industry, interaction of hydrocolloids. Oxford: Pergamon Press, 1982a. p. 299.

18. GLICKSMAN, M. Food applications of gums. In: LINEBACK, D. R.; INGLETT, G. E. (eds.), Food carbohydrates. Westport: AVI, 1982b. p. 270.

19. HEATH, H. B. The flavor trap. Food, Flavouring, Ingredients, Processing, Packaging, v. 7, n. 2, 1985. p. 21.

20. HUNZIKER, C. Quantitative analysis of flavors by gas chromatography. In: CHARALAMBOUS, G. (ed.), Flavors and off-flavors. Greece: Elsevier, 1990. p. 321-330.

21. IMHOF, R.; BOSSET, J. O. Comparison of two systems for sample preparation and injection by dynamic headspace GC analysis. Journal of High Resolution Chromatography, v. 14, n. 9, 1991. p. 621-625.

22. JACKSON, L. S.; LEE, K. Microencapsulation in the food industry. Lebensmittel Wissenschaft and Technologie, v. 24, 1991. p. 289-297.

23. JENNINGS, W. G.; RAPP, A. Sample preparation for gas chromatographic analysis. In: BERTSCH, W.; JENNINGS, W. G.; KAISER, R. E. (eds.), Chromatographic Methods. New York: Dr. Alfred Huthig Verlag, 1983. p. 88-91.

24. KAREL, M.; LANGER, R. Controlled release of food ingredients. In: REINNECCIUS, G. A.; RISCH, S. J. (eds), Flavor encapsulation, Washington, D. C: American Chemical Society, 1988. p. 177. (ACS symposium series, n. 370)

25. KINNISON, J. W.; CHAPMAN, R. S. Extrusion effects on colors and flavors. Snack Food, v. 61, n. 10, 1972. p. 40.

26. MASTER, K. Spray drying. London: Ed. Leonard Hill Books, 1972. p. 5,11 e 67.

27. MAARSE, A. Volatile compounds in foods and beverages. New York: Marcel Dekker, 1991. p. 305.

28. MCLAFFERTY, F. W. Interpretation of mass spectra. 3. ed., Califórnia: University Science Books, 1980. p. 62.

29. MCNAIR, H. M.; BONELLI, E. J. Basic gas chromatography. 5. ed., Califórnia: Varian Instrument Division Offices, 1969. 301p.

30. MOREAU, D. L.; ROSENBERG, M. Microstruture and fat extractability in microcapsules based on whey proteins or mixtures of whey proteins an lactose. Food Structure, v. 12, 1993. p. 457-468.

31. NAGY, S.; ROUSEFF, R. L.; LEE, H. S. Termally degraded flavor in citrus juice products. In: PARLIMENT, T. H.; MCGORRIN, R. J.; HO, C.-T. (eds.), Thermal generation of aromas. Washington, D. C.: American Chemical Society, 1989. p. 331-345.
(ACS Symposium Series, n. 409)

32. NIKIFOROV, A.; JIROVETZ, L.; WOIDICH, A. Evaluation of combined GC/MS/FTIR data sets of strawberry aroma. Food Quality and Preference, v. 5, 1994. p. 135-137.

33. NORI, M. A. Ingredientes e aditivos microencapsulados na indústria de alimentos. Engenharia de Alimentos, n. 9, 1996. p. 33-35.

34. ONO, F. New encapsulation technique with protein-carbohydrate matrix. Journal Japanese Food Science Technology, v. 27, n. 10, 1980. p. 529.

35. ONO, F.; AOYAMA, Y. Encapsulation and stabilization of oily substances by protein and carbohydrate. Journal Japanese Food Science Technology, v. 26, n. 1, 1979. p. 13.

36. PAIK, J. S.; VENABLES, A. C. Analysis of packaged orange juice volatiles using headspace gas chromatography. Journal of Chromatography, v. 540, n. 1/2, 1991. p. 456-463.

37. PERCEL, P. J.; PERKINS, D. W. Process of preparing a particulate food acidulant, U.S. Patent 4,537,784; 1985.

38. POPPLEWELL, L. M.; BLACK, J. M.; NORRIS, L. M.; PORZIO, M. Encapsulation systems for flavors and colors. Food Technology, v. 49, n. 5, 1995. p. 76-82.

39. REINECCIUS, G. A. Flavor encapsulation. Food Research International, v. 2, n. 5, 1989. p. 147.

40. REINECCIUS, G. A. Carbohydrates for flavor encapsulation. Food Technology, v. 46, n. 3, 1991. p. 144.

41. ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J. Microencapsulation of food ingredients - process, application and potential. In: International Congress in Food Science and Technology, 6, v. 2, 1983. p. 142.

42. ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J.; TALMON, Y. A scanning electron microscopy study of microencapsulation. Journal Food Science, v. 50, n. 1, 1985. p. 139-144.

43. ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J.; TALMON, Y. Factors affecting retention in spray drying microencapsulation of volatile materials. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 38, n. 5, 1990. p. 1288-1294.

44. SCHIPPA, C.; GEORGE, G.; FELLOUS, R. Les constituants de l'arôme de l'acérola, ou cerise des antilles, sont très variés. Toutefois, le 3-méthyl but-3-èn-1-ol et ses esters sont largement majoritaires. Parfums Cosmétiques Arômes, n. 113, 1993. p. 81-84.

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

46. SIMÃO, S. Manual de Fruticultura. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres, 1971. p. 477-485.

47. SOUTHWEST RESEARCH INSTITUTE, A capability statement for microencapsulation. San Antonio, 1995. p. 1-4.

48. SPARKS, R. E. Microencapsulation. In: GRAYSON, M.; DAVID, E. (eds.), Kirk-Othmer Encyclopedia of chemistry and technology. 3. ed., New York: John Wiley, 1981. p. 470.

49. SPECIALLY coated natural ingredient improves bread. Food Processing Industry, v. 34, n. 1, 1973. p. 10.

50. SPRINGETT, M. B. An assessment of volatile trapping and concentration techniques: the effect of trapping time on the interpretation of food flavor chromatograms. In: CHARALAMBOUS, G. (ed.), Flavors and off-flavors, 1990. p. 331-342.

51. TANCHOTIKUL. U.; HSIEH, T. C.-Y. Analysis of volatile flavor components in steamed rangia clam by dynamic headspace sampling and simultaneous distillation and extraction. Journal of Food Science, v. 56, n. 2, 1991. p.327-331.

52. TATSUKA, K.; SUEKANE, S.; SAKAI, Y.; SUMITANI, H. Volatile constituents of kiwi fruit flowers: simultaneous distillation and extration versus headspace sampling. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 38, 1990. p. 2176-2180.

53. TAYLOR, A. H. Encapsulation systems and their applications in the flavor industry. Food, Flavouring, Ingredients, Processing, Packaging, v. 5, n. 9, 1983. p. 48-49, 51-52.

54. TODD, R. D. Microencapsulation and the flavor industry. Flavor Industry, v. 2, n. 2, 1970. p. 245.

55. VENDRAMINI, A. L. A.; TRUGO, L. C.; CORA, G. Identificação e caracterização dos compostos voláteis de acerola em três estágios de maturação. Campinas: SBCTA, 1995. p. 2.

56. VENDRAMINI, A. L. A.; CORA, G.; TRUGO, L. C.; RESENDE, C. Extração dos compostos voláteis da acerola por quatro diferentes métodos. Poços de Caldas: SBCTA, 1996. p. 252.

57. VERSIC, R. J. Flavor encapsulation - an overview. In: REINECCIUS, G. A.; RISCH, S. J. (eds.), Flavor encapsulation. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1988. p.1. (ACS Symposium Series, n. 370)

58. VOJANI, F.; TORRIS, J. A. Potassium sorbate permeability of polysaccharide films: chitosan, methyl-cellulose and hydroxypropyl methylcellulose. Journal of Food Process Engineering. v. 12, n. 1, 1990. p. 33.

59. WERNER, L. E. Encapsulated food acids. Cereal Foods World, v. 25, n. 3, 1980. p. 102.

60. WEURMAN, C. Isolation and concentration of volatiles in food odor research. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 17, n. 2, 1969. p. 370-384.

61. YANG, R. K. Encapsulation composition for use with chewing gum and edible products. European Patent Appl. EP 0,229,000 A2, 1986.

62.YAZAWA, K.; ARAI, R.; KITAJIMA, M.; KONDO, A. Method of producing oil and fat encapsulated amino acids, U. S. Patent 3,804,776, 1974.

63. ZHAO, J.; WHISTLER, R. L. Spherical aggregates of starch granules as flavor carries. Food Technology, n. 7 , 1994. p. 104-105.

APÊNDICE

Tabela A - Porcentagens relativas dos componentes voláteis da polpa de acerola.

Tempo de Retenção (min)	% Relativa do Composto	Tempo de Retenção (min)	% Relativa do Composto
4,986	0,32	18,809	1,05
6,333	0,67	18,941	0,11
7,100	0,10	20,401	0,02
7,666	0,38	20,422	0,03
8,247	0,56	20,945	0,18
8,304	0,79	21,057	0,02
8,653	0,01	21,081	0,02
9,414	0,71	21,202	0,30
9,663	0,15	21,546	0,08
10,896	0,06	21,570	0,06
11,261	0,03	21,852	0,06
11,397	0,09	22,779	0,06
11,428	0,14	22,967	0,04
11,645	0,07	23,474	0,06
12,026	0,85	23,980	0,05
12,060	0,15	24,203	0,09
12,091	0,18	24,508	0,03
12,739	0,13	24,661	0,14
13,067	1,50	24,989	0,30
13,226	0,10	25,170	0,08
13,259	0,05	25,398	0,30
14,156	0,06	25,632	0,17
14,372	0,39	25,921	0,38
14,635	0,15	26,387	0,18
14,656	0,16	26,814	0,22
15,100	0,07	26,991	0,05
15,302	0,13	27,134	0,43
16,134	0,07	27,291	0,19
16,387	0,41	27,615	0,26
16,500	0,34	27,687	0,20
16,762	0,31	27,850	0,13
17,152	0,13	27,985	0,19
17,876	0,03	28,351	0,12
17,919	0,04	28,565	0,03
18,654	1,49	28,767	0,10

Continuação da Tabela A:

Tempo de Retenção (min)	% Relativa do Composto	Tempo de Retenção (min)	% Relativa do Composto
29,372	0,04	42,677	0,11
29,681	0,09	43,070	0,05
30,478	0,76	43,828	0,04
30,622	0,04	43,956	0,04
31,301	0,11	44,683	0,12
32,047	0,15	45,013	0,03
32,370	0,03	45,216	0,05
32,480	0,08	45,606	0,02
32,787	0,05	46,171	0,06
32,936	0,13	46,362	0,10
33,111	0,10	46,706	0,14
33,476	0,05	47,142	0,09
33,747	0,47	47,339	0,16
34,265	0,13	47,495	0,12
34,551	0,16	47,785	0,43
34,743	0,38	47,882	0,06
34,955	0,05	48,070	0,31
35,184	0,17	48,149	0,14
35,371	0,22	48,530	2,31
35,950	0,49	51,734	65,14
36,215	0,16	52,637	0,82
36,430	0,26	52,722	1,20
36,832	0,15	52,976	0,12
37,214	0,10	53,467	0,06
37,629	0,06	55,392	0,04
37,762	0,08	55,811	0,06
37,875	0,04	56,122	0,25
38,132	0,09	56,649	0,05
38,797	0,20	57,041	0,11
39,667	0,16	57,968	0,57
40,670	0,15	58,159	0,65
40,965	0,05	58,711	0,21
41,604	0,07	60,205	1,11
41,762	0,04	60,537	0,08
41,865	0,13	61,529	0,21
42,341	0,07	61,744	0,17

Continuação da Tabela A:

Tempo de Retenção (min)	% Relativa do Composto	Tempo de Retenção (min)	% Relativa do Composto
62,037	0,06	67,067	0,49
62,195	0,12	67,417	0,07
62,497	014	67,680	0,12
62,998	0,14	68,138	0,13
63,661	0,23	68,356	0,06
63,796	0,02	69,019	0,06
65,374	0,49	70,253	0,52
66,116	0,05	-	-

Tabela B - Porcentagens relativas dos componentes voláteis do suco de acerola.

Tempo de Retenção (min)	% Relativa do Composto	Tempo de Retenção (min)	% Relativa do Composto
5,083	3,55	14,239	0,51
6,313	0,87	14,338	0,26
6,334	0,71	14,579	0,23
6,667	0,94	14,691	0,09
7,588	0,12	14,863	0,05
7,619	0,04	15,122	0,04
7,664	0,06	15,314	0,04
7,728	0,10	15,541	0,02
8,268	1,78	16,107	0,07
8,500	0,02	16,357	0,25
8,604	0,10	16,469	0,36
9,158	0,17	16,722	0,27
9,396	0,73	17,119	0,11
9,623	0,15	17,473	0,11
11,420	0,12	17,942	0,05
11,754	0,33	18,154	0,03
11,818	0,15	18,733	0,73
12,410	3,67	18,913	0,20
12,590	0,24	19,133	0,06
12,623	0,31	19,200	0,07
12,660	0,26	19,399	0,03
12,689	0,55	19,731	0,03
13,068	1,08	20,423	0,03
13,086	0,35	20,914	0,03
13,429	0,19	21,159	0,39
13,485	0,05	24,973	35,89
13,523	0,05	28,287	0,03
13,599	0,11	28,345	0,07
13,636	0,09	28,779	0,08
13,712	0,14	29,380	0,03
13,781	0,08	29,724	0,04
13,840	0,23	29,803	0,06
13,975	0,26	29,997	0,03
14,055	0,06	30,477	0,49

Continuação da Tabela B:

Tempo de Retenção (min)	% Relativa do Composto	Tempo de Retenção (min)	% Relativa do Composto
30,612	0,03	46,337	0,05
32,942	0,03	48,032	0,05
33,122	0,12	49,574	25,28
34,031	0,26	50,325	0,84
34,349	0,04	50,370	0,68
34,542	0,12	50,398	1,10
34,742	0,24	51,117	2,12
35,192	0,07	52,319	0,29
35,384	0,09	52,846	2,10
36,082	0,24	52,998	0,11
36,427	0,15	53,185	0,21
36,832	0,07	54,107	0,03
37,199	0,02	56,036	0,05
37,627	0,04	58,630	4,23
38,081	0,12	59,107	0,68
38,800	0,13	60,129	0,21
40,667	0,08	61,496	0,03
41,561	0,04	62,171	0,03
41,910	0,05	63,052	0,03
42,338	0,04	63,680	0,04
42,659	0,08	64,494	0,05
42,810	0,23	65,340	0,07
43,411	0,07	65,576	0,01
44,651	0,04	66,965	0,02
45,160	0,01	67,133	0,02
45,692	0,05	67,234	0,02
45,875	0,04	69,070	0,22
45,959	0,03	70,228	0,30
46,160	0,14	-	-

Tabela C - Porcentagens relativas dos componentes voláteis do produto microencapsulado do suco de acerola.

Tempo de Retenção (min)	% Relativa do Composto	Tempo de Retenção (min)	% Relativa do Composto
4,370	0,63	30,747	0,04
4,660	0,51	31,779	0,04
5,498	1,08	33,192	0,16
6,244	1,96	34,176	0,05
6,787	0,01	34,446	0,04
7,819	0,05	34,583	0,05
8,168	0,57	34,755	0,14
9,064	0,12	35,503	0,05
9,276	0,06	36,244	0,07
9,313	0,07	36,442	0,03
12,461	5,32	36,574	0,06
12,988	0,65	38,191	0,19
13,138	0,02	38,531	0,05
13,205	0,04	38,816	0,07
13,249	0,03	40,672	0,07
13,355	0,12	41,580	0,08
14,103	0,03	42,685	0,07
14,314	0,05	42,830	0,13
15,571	0,09	45,201	0,06
15,784	0,07	45,964	0,70
15,983	0,26	46,224	0,07
16,319	0,08	46,371	0,07
16,438	0,19	47,480	0,04
16,684	0,06	48,493	0,35
18,303	0,13	48,771	0,60
18,357	0,07	49,304	5,21
18,734	0,62	49,544	5,11
18,811	0,73	50,677	0,67
21,131	0,16	50,849	0,03
28,347	50,07	51,872	0,09
28,785	0,14	52,172	0,08
28,975	0,20	53,164	4,49
29,902	0,14	53,212	0,38
30,075	0,05	53,316	0,96
30,474	0,16	53,408	1,03

Continuação da Tabela C:

Tempo de Retenção (min)	% Relativa do Composto	Tempo de Retenção (min)	% Relativa do Composto
54,026	0,03	62,513	0,17
54,054	0,03	63,785	0,11
55,295	0,03	63,847	0,03
55,704	0,16	64,075	0,26
56,072	0,13	64,181	0,04
56,472	0,17	64,839	0,04
57,020	0,09	65,331	0,20
58,494	2,87	67,419	0,19
58,543	0,32	68,394	0,10
58,687	2,21	68,990	0,06
58,952	2,17	70,262	0,06
59,005	1,58	72,216	0,19
59,407	1,24	72,546	0,27
59,591	0,32	72,610	0,11
60,162	0,09	72,672	0,21
61,437	0,09	73,058	0,31
62,286	0,04	73,954	0,22

Tabela D - Porcentagens relativas dos componentes voláteis do material de parede atomizado.

Tempo de Retenção (min)	% Relativa do Composto
53,692	28,38
63,992	52,65
67,142	10,23
74,739	8,74

ERRATA

1. Na página 29, segundo parágrafo, após as palavras ácidos graxos coloca-se um ponto final.

2. Na página 51, terceiro parágrafo, deve-se adicionar após a palavra **As semelhanças** a seguinte frase: **indicam que compostos originais continuam presentes após tratamento térmico. As diferenças sugerem...**

3. Na página 98, primeiro parágrafo, onde se lê hexanóico, leia-se **hexadecanóico.**