

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
**DE ALIMENTOS**

**DISSERTAÇÃO**

**EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM PARA A OBTENÇÃO DE**  
**EXTRATOS RICOS EM CAROTENOIDES A PARTIR DO RESÍDUO**  
**DO PROCESSAMENTO DE FRUTOS DE CAQUI**

**CARINE MOUTINHO DA SILVA**

**2023**



**UFRRJ**

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
DE ALIMENTOS**

**EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM PARA A OBTENÇÃO DE  
EXTRATOS RICOS EM CAROTENOIDES A PARTIR DO RESÍDUO  
DO PROCESSAMENTO DE FRUTOS DE CAQUI**

**CARINE MOUTINHO DA SILVA**

*Sob a orientação do(a) Professor(a)*  
**Dra. Lourdes Maria Corrêa Cabral**

*Co-orientado(a) Professor(a)*  
**Dra. Virgínia Martins da Matta**

*Co-orientado(a) Professor(a)*  
**Dra. Renata Valeriano Tonon**

Dissertação de mestrado submetida como requisito para obtenção do grau de **Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos**, no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Área de Concentração em Ciência de Alimentos.

Seropédica, RJ  
2023

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586e Silva , Carine Moutinho da, 1994-  
Extração assistida por ultrassom para a obtenção de extratos ricos em carotenoides a partir do resíduo do processamento de frutos de caqui. / Carine Moutinho da Silva . - Rio de Janeiro, 2023.  
55 f.: il.

Orientador: Lourdes Maria Correa Cabral .  
Coorientador: Virgínia Martins da Matta .  
Coorientador: Renata Valeriano Tonon.  
Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de pós graduação em ciência e tecnologia de alimentos , 2023.

1. Extração por ultrassom. 2. Compostos bioativos. 3. Carotenoides. 4. Corante. I. Cabral , Lourdes Maria Correa, 1957-, orient. II. da Matta , Virgínia Martins , 1963-, coorient. III. Tonon, Renata Valeriano, 1980-, coorient. IV Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de pós graduação em ciência e tecnologia de alimentos . V. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE  
ALIMENTOS



TERMO Nº 985/2023 - PPGCTA (12.28.01.00.00.00.00.41)

Nº do Protocolo: 23083.057112/2023-60

Seropédica-RJ, 28 de agosto de 2023.

CARINE MOUTINHO DA SILVA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos**, no Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, área de Concentração em Ciência de Alimentos.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 25/08/2023

LOURDES MARIA CORRÊA CABRAL, (Dra) EMBRAPA (orientador)  
AMAURI ROSENTHAL, (Dr) EMBRAPA  
LEILSON DE OLIVEIRA RIBEIRO, (Dr) INT

*Documento não acessível publicamente*

*(Assinado digitalmente em 23/11/2023 14:44)*

AMAURI ROSENTHAL

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.978-##

*(Assinado digitalmente em 28/08/2023 15:07)*

LEILSON DE OLIVEIRA RIBEIRO

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.847-##

*(Assinado digitalmente em 29/08/2023 18:20)*

LOURDES MARIA CORREA CABRAL

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.967-##

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrrj.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **985**, ano: **2023**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **28/08/2023** e o código de verificação: **900cc46b05**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que me abençoa de forma inexplicável;

Aos meus pais, Cláudia e Valdemir, que me criaram para ser uma mulher capaz e forte o suficiente para realizar todos os meus sonhos. Que são minha maior inspiração de amor e lealdade. Por vocês eu cheguei até aqui;

À minha irmã Bianca, que foi meu primeiro grande amor, suporte e que sempre esteve presente nos momentos em que pensei que não fosse conseguir;

Ao meu marido William, que é minha maior rede de apoio, que me ensina a ser um ser humano melhor todos os dias. Você é minha referência de persistência, coragem e fé. Obrigada por todo amor do mundo;

À minha orientadora Lourdes Cabral, e co-orientadoras, Virgínia da Matta e Renata Tonon, pelas orientações e principalmente por toda compreensão;

Aos meus amigos, Catarine, Karol e Mateus, que sempre acreditaram e torcem pelo meu sucesso;

Aos técnicos Agnelli, Érika e Luiz Fernando, que tornaram os experimentos divertidos e leves;

À Rural e à Embrapa Agroindústria de Alimentos pela oportunidade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

SILVA, Carine Moutinho. **Extração assistida por ultrassom para a obtenção de extratos ricos em carotenoides a partir do resíduo do processamento de frutos de caqui.** 2023. 55p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Instituto de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2023.

A crescente demanda por alimentos ricos nutricionalmente e ricos em compostos bioativos vinculada à necessidade de aproveitamento de resíduos gerados nas produções de alimentos é uma pauta que vem ganhando força nos últimos anos. Para tal, foi avaliada a tecnologia de extração assistida por ultrassom (EAU), que apresenta como vantagens em relação a extração sólido-líquido convencional, operações com menor tempo e menor energia, resultando em menor custo. Usualmente, a extração desses compostos é realizada por métodos tradicionais de extração com solventes orgânicos, como hexano. Contudo, surge a necessidade da utilização de solventes menos agressivos à saúde humana e ao meio ambiente, os chamados solventes verdes. Dessa forma, a EAU foi comparada a extração convencional utilizando o resíduo do processamento de frutos de caqui, com solvente óleo de girassol e solvente acetato de etila. Caquis in natura foram despulpados, obtendo o resíduo composto majoritariamente de casca. O resíduo foi seco em secador convectivo por 16 horas a 60°C e moído. O pó foi caracterizado quanto ao teor de carotenoides totais (6439,20 µg/100g base seca), pH (5,61), sólidos solúveis (36,8 °Brix), acidez total titulável (1,67 g/100g) e umidade (11%). Foi proposto um delineamento composto central rotacional baseado na metodologia de superfície de resposta para a EAU, que foi comparada a extração convencional realizada nas mesmas condições. A EAU apresentou a concentração de carotenoide três vezes maior do que a extração convencional. O solvente acetato de etila extraiu aproximadamente 50% a mais de carotenoides totais (1887,04 µg/100g de extrato) comparado ao óleo de girassol (930,85 µg/100g de extrato), sendo influenciado apenas pela variável tempo. A melhor condição de extração foi no acetato de etila, com 150 W de potência, 5,49 minutos a 50° C. Os extratos líquidos obtidos nas extrações foram avaliados quanto a análise de cor instrumental, obtendo os parâmetros L, a\* e b\*. Os extratos com a coloração amarela mais intensa foram os extratos com maior concentração de carotenoides totais, obtidos na EAU. Para o acetato de etila, foram observados valores do parâmetro b de 93,85, e no óleo de girassol 78,88. Os resultados obtidos nesse trabalho mostram que a EAU foi eficiente na extração de carotenoides do resíduo de caqui utilizando solventes verdes, com potencial para a obtenção de extratos concentrados ricos em compostos bioativos que podem ser incorporados posteriormente como corantes naturais.

**Palavras-chave:** Biomassa, extração sólido-líquido, acetato de etila, óleo de girassol.

## ABSTRACT

SILVA, Carine Moutinho. **Ultrasound-assisted extraction to obtain carotenoid-rich extracts from persimmon fruit processing waste.** 2023. 55p. Dissertation (Master in Science and Food Technology). Institute of Technology, Federal University Rural of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2023.

The growing demand for nutritionally rich foods rich in bioactive compounds linked to the need to reuse waste generated in food production is an agenda that has been gaining strength in recent years. To this end, the technology of ultrasound-assisted extraction (UAE) was evaluated, which has advantages over conventional solid-liquid extraction, operations with less time and less energy, resulting in lower costs. Usually, the extraction of these compounds is performed by traditional methods of extraction with organic solvents, such as hexane. However, there is a need to use solvents that are less harmful to human and environmental health, the so-called green solvents. Thus, the UAE was compared to the conventional extraction using the residue from the processing of persimmon fruits, with sunflower oil solvent and ethyl acetate solvent. Fresh persimmons were pulped, obtaining the residue composed mainly of bark. The residue was dried in a convective dryer for 16 hours at 60°C and ground. The powder was characterized in terms of total carotenoid content (6439.20 µg/100g dry basis), pH (5.61), soluble solids (36.8 °Brix), total titratable acidity and moisture (11%). A rotational central composite design based on response surface methodology for UAE was proposed, which was compared to conventional extraction performed under the same conditions without the presence of power. The presence of ultrasound extracted 3 times more carotenoids than conventional extraction. The ethyl acetate solvent extracted approximately 50% more total carotenoids (1887.04 µg/100g of extract) compared to sunflower oil (930.85 µg/100g of extract), obtaining significant influence only from time. The best extraction condition was in ethyl acetate, with 150W of power, 5.49 minutes at 50°C. The liquid extracts obtained in the extractions were evaluated for instrumental color analysis, obtaining the parameters L, a\* and b\*. The extracts with the most intense yellow color were the extracts with the highest concentration of total carotenoids, obtained from the UAE. For ethyl acetate, b\* parameter values of 93.85 were observed, and for sunflower oil 78.88. The obtained results showed that UAE was efficient in extracting carotenoids from persimmon residue using green solvents, with the potential to obtain concentrated extracts rich in bioactive compounds that can be incorporated later as natural colorant.

**Key words:** Biomass, solid-liquid extraction, ethyl acetate, sunflower oil

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. CAQUIS DA VARIEDADE RAMA FORTE .....	4
FIGURA 2. REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS CAROTENOIDES.....	6
FIGURA 3. CAQUI RAMA FORTE NO INÍCIO E NO FIM DA MATURAÇÃO.....	7
FIGURA 4. FUNCIONAMENTO E APLICAÇÃO DO ULTRASSOM.....	12
FIGURA 5. DIAGRAMA DE OBTENÇÃO DO EXTRATO RICO EM CAROTENOIDES DO CAQUI.....	16
FIGURA 6. RESÍDUO DE CAQUI ÚMIDO E RESÍDUO DE CAQUI SECO EM BANDEJAS.....	22
FIGURA 7. RESÍDUO DE CAQUI EM PÓ.....	22
FIGURA 8. TEOR DE CAROTENOIDES OBTIDOS POR EAU COM SOLVENTE ÓLEO DE GIRASSOL E ACETATO DE ETILA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO.....	27
FIGURA 9. TEOR DE CAROTENOIDES OBTIDOS POR EAU COM SOLVENTE ÓLEO DE GIRASSOL E ACETATO DE ETILA EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DE EXTRAÇÃO.....	29
FIGURA 10. TEOR DE CAROTENOIDES OBTIDOS POR EC COM SOLVENTE ÓLEO DE GIRASSOL E ACETATO DE ETILA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO .....	31
FIGURA 11. TEOR DE CAROTENOIDES OBTIDOS POR EC COM SOLVENTE ÓLEO DE GIRASSOL E ACETATO DE ETILA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE EXTRAÇÃO.....	32
FIGURA 12. COMPARAÇÃO DA EAU E SÓLIDO-LÍQUIDO CONVENCIONAL EM ÓLEO DE GIRASSOL E ACETATO DE ETILA .....	34
FIGURA 13. COLORAÇÃO DOS EXTRATOS RICOS EM CAROTENOIDES EM ÓLEO DE GIRASSOL.....	37
FIGURA 14. COLORAÇÃO DOS EXTRATOS RICOS EM CAROTENOIDES EM ACETATO DE ETILA.....	38
FIGURA 15. DIAGRAMA DE PARETO PARA RESPOSTA CAROTENOIDE EM ÓLEO DE GIRASSOL....	40
FIGURA 16. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA E CONTORNO PARA CAROTENOIDES TOTAIS EM ÓLEO DE GIRASSOL.....	40
FIGURA 17. DIAGRAMA DE PARETO PARA RESPOSTA CAROTENOIDEEM ACETATO DE ETILA.....	41
FIGURA 18. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA E SUPERFÍCIE DE CONTORNO PARA CAROTENOIDES TOTAIS EM ACETATO DE ETILA.....	41



FIGURA 19. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA E CONTORNO PARA O PARÂMETRO B EM ÓLEO DE GIRASSOL.....	43
FIGURA 20. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA E CONTORNO PARA O PARÂMETRO B EM ACETATO DE ETILA.....	44

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1. COMPOSIÇÃO CENTESIMAL E TEOR DE VITAMINA C DE CAQUI RAMA FORTE.....	5
TABELA 2. CONCENTRAÇÃO DE B-CRIPTOXANTINA E LICOPENO EM CAQUIS.....	8
TABELA 3. VALORES UTILIZADOS NO DCCR NA EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM.....	18
TABELA 4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COM VALORES REAIS E CODIFICADOS.....	18
TABELA 5. RENDIMENTO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO RESÍDUO DE CAQUI.....	21
TABELA 6. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS RESÍDUOS DE CAQUI.....	23
TABELA 7. COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO RESÍDUO ÚMIDO E EM PÓ.....	25
TABELA 8. CONCENTRAÇÃO DE CAROTENOIDES TOTAIS NO EXTRATO OBTIDO POR EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM.....	26
TABELA 9. CONCENTRAÇÃO DE CAROTENOIDES TOTAIS NO EXTRATO OBTIDO POR EXTRAÇÃO CONVENCIONAL SÓLIDO-LÍQUIDO.....	30
TABELA 10. COR INSTRUMENTAL DOS EXTRATOS DE CAROTENOIDES DE RESÍDUO DE CAQUI OBTIDOS COM DIFERENTES SOLVENTES E PROCESSOS.....	36
TABELA 11. COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA A RESPOSTA CAROTENOIDES TOTAIS NO ÓLEO DE GIRASSOL.....	39
TABELA 12. COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA A RESPOSTA CAROTENOIDES TOTAIS NO ACETATO DE ETILA.....	40
TABELA 13. COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA O PARÂMETRO B NO ÓLEO DE GIRASSOL.....	42
TABELA 14. COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA O PARÂMETRO B NO ACETATO DE ETILA.....	42

## **LISTA DE QUADROS**

QUADRO 1. APLICAÇÕES DE CONCENTRADOS DE CAROTENOIDES COMO CORANTES NATURAIS.....	9
QUADRO 2. ESTUDOS QUE UTILIZARAM EAU UTILIZANDO ÓLEOS VEGETAIS.....	14

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
2.1 <i>Geral</i> .....	3
2.2 <i>Específicos</i> .....	3
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
3.1 <i>Composição do fruto de caqui</i> .....	3
3.2 <i>Carotenoides</i> .....	5
3.4.1 <i>Extração assistida por ultrassom com óleos vegetais</i> .....	13
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>15</b>
4.1 <i>Material</i> .....	15
4.2 <i>Métodos</i> .....	15
4.2.1 <i>Preparo da amostra</i> .....	16
4.2.2 <i>Extração assistida por ultrassom com solventes verdes: acetato de etila e óleo de girassol</i> .....	17
4.2.3 <i>Extração sólido-líquido convencional</i> .....	17
4.2.4 <i>Planejamento experimental</i> .....	17
4.3 <i>Métodos Analíticos</i> .....	18
4.4 <i>Análise estatística</i> .....	20
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>21</b>
5.1 <i>Rendimento do processo de obtenção do resíduo do processamento de caqui</i> .....	21
5.2 <i>Caracterização do resíduo de caqui úmido e em pó</i> .....	22
5.3 <i>Extração de carotenoides do resíduo do processamento de caqui</i> .....	25
5.3.1 <i>Extração assistida por ultrassom</i> .....	25
5.3.2 <i>Extração sólido-líquido convencional</i> .....	29
5.3.3 <i>Extração assistida por ultrassom x Extração sólido-líquido convencional</i> .....	34
5.3.4 <i>Análise instrumental de cor</i> .....	35
<b>6. Análise estatística .....</b>	<b>38</b>

6.1	<i>Extração assistida por ultrassom de carotenoides com óleo de girassol</i> .....	39
7.	CONCLUSÕES .....	44
8.	REFERÊNCIAS .....	45

## 1. INTRODUÇÃO

O caqui (*Diospyros kaki*), denominado alimento dos deuses (dios = Deus, pyrus = alimento), tem sua origem na Ásia, sendo cultivado em maior proporção na China e no Japão. No Brasil, chegou ao estado de São Paulo em 1890, ocorrendo em 1920 a expansão da cultura com a chegada de imigrantes japoneses. Desde então, a cultura do caqui vem ganhando importância, tanto pela área plantada quanto pelo aumento da produção, que tem propulsionado a crescente oferta do produto para o mercado interno, e, conseqüentemente, para exportação.

O fruto pertence à família Ebenácea, que agrega cerca de 200 espécies e mais de 800 variedades, com cores que transitam entre amarelo e vermelho. A variedade mais cultivada no Brasil é a ‘Rama Forte’, que representa aproximadamente 60% da produção, e tem apresentado os melhores resultados em termos de qualidade. Essa variedade pertence ao grupo de polinização variável adstringente, que apresenta altas concentrações de taninos na sua composição, podendo originar uma polpa amarga e adstringente. Por esse motivo, o processo de destanização é um tratamento utilizado para a remoção da adstringência, e as técnicas mais utilizadas são o uso de CO<sub>2</sub> ou de etanol, resultando em um fruto mais apropriado sensorialmente para consumo (DU et al., 2020).

Apesar do desenvolvimento de técnicas que otimizem a produção e comercialização do fruto de caqui, a sazonalidade, perecibilidade e presença de adstringência ainda são fatores críticos para a cadeia produtiva. Alguns consumidores alegam a similaridade ao tomate, e não se sentem atraídos a consumirem o fruto, tornando a geração de excedentes um ponto crítico de controle na sua cadeia de produção. Segundo o IBGE, o Brasil produziu 159 mil toneladas de caqui no ano de 2020 e estima-se que aproximadamente 20% das frutas colhidas são desperdiçadas (MUNERA et al., 2019). O resíduo gerado no cultivo e industrialização do caqui consiste em casca, semente e cálice, e uma das prioridades atuais é comercializar esse material descartado e aproveitar os excedentes do mercado. Alguns produtos foram desenvolvidos a partir do resíduo, em forma de molhos (HAN, et al, 2012), farinha de casca para ser utilizada na fabricação de bolos e biscoitos (GONZÁLEZ et al., 2018) e vinagre (KIM et al., 2003). É também reportado um estudo sobre as fibras presentes na casca (MARTÍNEZ-LA et al., 2017). Esse resíduo é uma fonte potencial de compostos bioativos, especificamente os carotenoides, que atuam no mecanismo de sequestro de espécies reativas de oxigênio, possuem efeitos

benéficos em relação a várias doenças degenerativas e cardiovasculares, além de serem responsável pela cor da fruta.

Uma alternativa para o aproveitamento do resíduo de caqui é a recuperação de compostos bioativos presentes na sua composição na forma de extratos, que possam ser utilizados na indústria de alimentos como corante, conferindo não só cor, mas características funcionais que agregam valor ao produto (ALBUQUERQUE et al., 2020).

A extração assistida por ultrassom é uma técnica que vem sendo avaliada para extração de diferentes compostos a partir de produtos vegetais. Sua funcionalidade consiste na aplicação de ondas sonoras acima de 20 kHz de frequência sobre o sistema, causando a cavitação. Esse processo rompe a parede celular da matriz, proporcionando uma extração rápida e segura, com alto rendimento e menor custo de produção.

A eficiência da extração de carotenoides depende de fatores como tempo, temperatura, e polaridade dos solventes. São compostos de natureza lipofílica, tendo mais afinidade com solventes apolares. Contudo, existem carotenoides que possuem grupos funcionais na sua cadeia química, como o oxigênio, que os tornam um pouco polares. Portanto, a escolha do melhor solvente está intimamente ligada à matriz que será utilizada na extração. Convencionalmente, as técnicas de extração de carotenoides ocorrem na presença de solventes orgânicos, como o n-hexano, que são considerados solventes agressivos e preocupantes em relação à saúde humana e questões ambientais. Por isso, solventes verdes surgem como alternativa promissora, pois são seguros e proporcionam rendimentos compatíveis com os das extrações que utilizam os solventes orgânicos. Como exemplos de solventes verdes utilizados na extração de carotenoides tem-se: óleo de girassol, óleo de soja, óleo de linhaça, acetato de etila, lactato de etila, entre outros (LARA-ABIA et al., 2022).

Os extratos obtidos do resíduo de caqui possuem alto valor agregado e podem ser aplicados na formulação de alimentos como corante natural, conferindo não só cor, mas características funcionais que agregam valor ao produto. Nesse contexto, este estudo teve como objetivo a obtenção de um extrato rico em carotenoides a partir do resíduo do processamento do caqui, por extração assistida por ultrassom, utilizando solventes verdes. A extração convencional foi comparada à extração por ultrassom, avaliando-se ainda o melhor solvente. Desta forma, a pesquisa pode contribuir com a valorização de um resíduo e agregação de valor à cadeia agroindustrial do caqui.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Obter um extrato rico em carotenoides a partir dos resíduos do processamento de caqui utilizando extração assistida por ultrassom.

### **2.2 Específicos**

- Definir as melhores condições operacionais na extração assistida por ultrassom utilizando óleo de girassol para a obtenção de extratos ricos em carotenoides, comparativamente à extração convencional;
- Definir as melhores condições operacionais na extração assistida por ultrassom utilizando acetato de etila para a obtenção de extratos ricos em carotenoides, comparativamente à extração convencional.
- Obter e caracterizar o resíduo de caqui em pó.

## **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 Composição do fruto de caqui**

O caqui é um fruto que possui tamanhos e formas distintas que variam conforme o cultivar, pesando entre 250 a 350 gramas. É um fruto inteiramente comestível (com exceção do cálice), que possui coloração variando entre amarelo ou laranja à vermelho escuro, que está intimamente ligada ao conteúdo de carotenoides (YAQUB et al., 2016). Na Figura 1 estão caquis da variedade Rama Forte, que é o mais consumido no Brasil (LARA-ABIA et al., 2022).

Ao longo da história do cultivo de caqui, foram desenvolvidas variações, seja no seu tamanho, na forma, cor e até mesmo no sabor do fruto. Dessa forma, as cultivares do fruto são divididas em quatro grupos com relação à perda de adstringência, que são: polinização constante não adstringente (Fuyu, HanaFuyu, Jiro, O'Gosho), polinização variante não adstringente (Amankaki, Tipo, Thiene), polinização constante adstringente ('Fuji, Taubate, Hachiya, Pomelo, Rubi) e polinização variante adstringente (Aizumishirazu, Giombo, Rojo Brillante, ToneWase, Triumph, Rama Forte). Nas cultivares adstringentes, técnicas pós-colheita permitem a redução da adstringência, processo conhecido por destanização, antes da comercialização do fruto. Um dos principais métodos é a exposição do fruto em uma atmosfera



rica em CO<sub>2</sub>, que converte taninos solúveis em taninos insolúveis, tornando a fruta adequada sensorialmente para o consumo (GUO et al., 2022).



**Figura 1:** Caquis da variedade Rama Forte.  
Fonte: Carine Moutinho (2022)

O caqui é um fruto que possui substâncias importantes, além de seus micro e macronutrientes. Dessa forma, destacam-se os carotenoides, compostos fenólicos e taninos. Esses são compostos derivados do metabolismo secundário do fruto, em resposta a estímulos externos (MATHEUS et al., 2020). São compostos bioativos que apresentam atividades benéficas a saúde humana, como antioxidantes. Como exemplo de fenólicos encontrados no caqui tem-se o ácido ferúlico, ácido cumárico, ácido gálico e catequina (FU et al., 2016). Os taninos são os principais fitoquímicos presentes na fruta, também chamados de proantocianidinas. A atividade antioxidante e antimicrobiana dos taninos de caqui foram relatadas nos estudos de Liu et al. (2019), que atribuíam a essa função a diminuição da proliferação da bactéria *Staphylococcus aureus* em carne suína.

A estrutura do caqui é composta por polpa, casca e semente, e cada uma das partes possui composição química específica, variando conforme a variedade. Na Tabela 1 é apresentada a composição centesimal e o teor de vitamina C de caqui do tipo Rama forte. A polpa possui teor de vitamina C comparável ao encontrado em tangerina e morango (60 mg/100g), cálcio (9 mg/100 g), ferro (0,2 mg/100 g), compostos fenólicos (ferúlico, p-ácidoscumárico e gálico) e carotenoides ( $\beta$ -criptoxantina, licopeno,  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno, zeaxantina e luteína) (YAQUB et al., 2016, YUAN et al., 2006). A casca é fonte de fibra

alimentar (40,35 g/100 g caqui em base seca), rica em compostos fenólicos (8,55 mg EAG/100 g base seca) (ácido cafeico, p-ácidoscumárico, ferúlico e gálico) e proantocianidinas (SILVA et al., 2020). Estudos de Gu et al. (2008) relatam que as proantocianidinas presentes no caqui apresentam atividade antioxidante maior que as presentes nas sementes de uva, além de terem um papel importante na regulação do metabolismo do colesterol. Chen et al. (2008) obtiveram resultados semelhantes, demonstrando uma maior atividade antioxidante do caqui em comparação com uva, maçã e tomate. Com relação aos carotenoides ( $\beta$ -criptoxantina, zeaxantina, luteína e  $\beta$ -caroteno), a quantidade presente na casca é alta (3400  $\mu$ g/100g) (BORDIGA et al., 2019), e as sementes se destacam pela presença de ácidos graxos, como ácido palmítico, ácido oleico e ácido linoleico, variando de 70,4% a 78,3% (GRYGORIEVA et al., 2011).

**Tabela 1:** Composição centesimal e teor de vitamina C de caqui Rama forte.

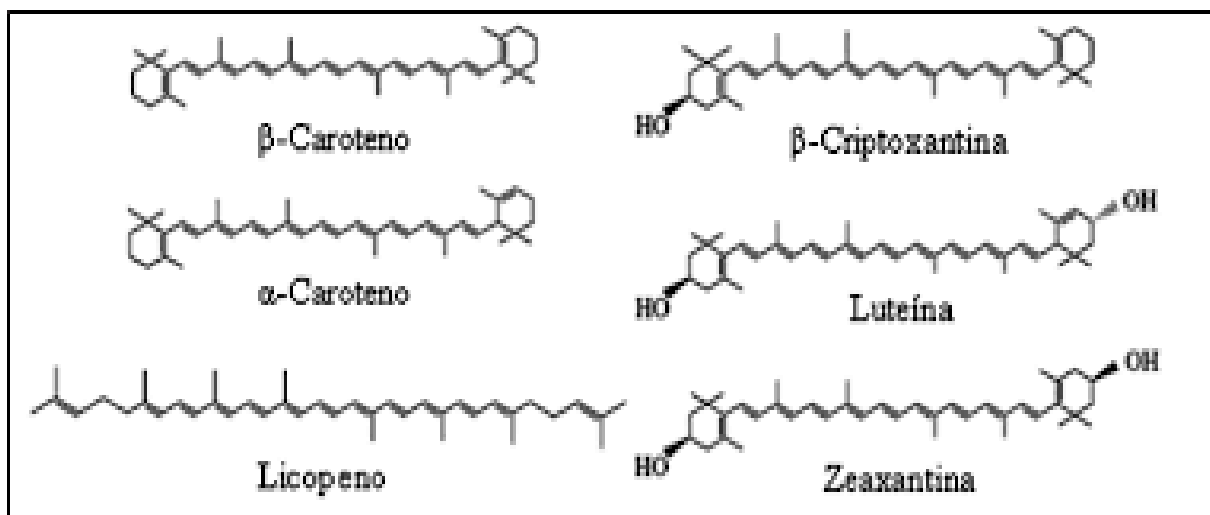
Composição química em 100g (peso fresco)	(média + desvio padrão)
Energia (kcal)	76,44 $\pm$ 5,58
Umidade (%)	78,29 $\pm$ 4,14
Carboidratos totais (g)	18,83 $\pm$ 0,41
Açúcares totais (g)	13,83 $\pm$ 3,06
Sacarose (g)	0,97 $\pm$ 0,07
Fibras totais (g)	3,86 $\pm$ 2,52
Proteína total (g)	0,54 $\pm$ 0,09
Lipídios (g)	0,16 $\pm$ 0,05
Cinzas (g)	0,47 $\pm$ 0,04
Ácido ascórbico (mg)	14,15 $\pm$ 10,52

Fonte: Yaqub et al., (2016)

### 3.2 Carotenoides

Os carotenoides são um dos principais grupos de pigmentos naturais lipofílicos, com coloração variando do amarelo ao vermelho, e estão presentes nos frutos e hortaliças, desempenhando papel de proteção no processo foto-oxidativo. Aproximadamente 850 substâncias que representam essa classe foram identificadas, podendo ser sintetizadas por bactérias, fungos, algas e vegetais, ou acumulados em tecidos animais, quando oriundos da dieta e/ou parcialmente modificados por reações metabólicas (MAOKA, 2020). Quimicamente, podem ser esterificados com ácidos graxos para proporcionar maior estabilidade, podendo formar monoésteres ou diésteres. Podem ser divididos em dois grupos: carotenos e xantofilas. O primeiro grupo é composto apenas por uma cadeia de hidrocarbonetos sem nenhum grupo

funcional, tornando-o altamente apolar, como licopeno,  $\beta$ -caroteno e  $\alpha$ -caroteno. O segundo contém oxigênio em sua cadeia funcional (álcool, aldeído, cetona), sendo mais polar, como zeaxantina, luteína e  $\beta$ -criptoxantina (SAINI et al., 2017). Na Figura 2 podem-se observar exemplos de carotenoides apolares e polares.



**Figura 2:** Representação das estruturas químicas de carotenoides.

Fonte: Maoka et al. (2020).

Do ponto de vista nutricional, os carotenoides se destacam por serem precursores de vitamina A, ocorrendo essa conversão naturalmente no fígado. Contudo, apenas alguns grupos possuem essa atividade, sendo necessária a presença de um anel  $\beta$  insubstituível e uma cadeia poliênica C11. Portanto, é possível afirmar que xantofilas e carotenoides que não possuem anel  $\beta$  insubstituível não apresentam essa característica (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001). No organismo humano também desempenham funções antioxidantes gerando um maior interesse nas frutas que os possuem (GOÑI et al., 2006). Estima-se que o mercado de carotenoides cresça de 1,5 bilhões de dólares em 2019 para 2,0 bilhões em 2026, em decorrência dos possíveis usos em suplementos alimentares, rações, cosméticos, além das inovações nos métodos de extração (KULTYS et al., 2022).

Alguns estudos associam o  $\beta$ -caroteno,  $\beta$ -criptoxantina e licopeno à prevenção do câncer de próstata, e luteína e zeaxantina à prevenção da degeneração macular relacionada à idade (BORDIGA et al., 2019). Em estudos de Botella et al. (2021) foram relacionadas as atividades desses compostos na proteção contra a irritação da pele mediada pela radiação UV.

No aqui, a quantidade e composição de carotenoides podem variar conforme o cultivar, a fração (casca, polpa, semente) e o estágio de maturação (YAQUB et al., 2016). O

amadurecimento do fruto pode ser descrito como uma sequência de mudanças fisiológicas, bioquímicas e estruturais, e no caqui esse processo de maturação é marcado por mudanças na cor do tecido, perda de textura, desidratação da superfície, degradação de carboidratos e condensação de taninos. Na Figura 3 podem ser vistos caquis Rama Forte no início e no fim da maturação, quando apresentam uma coloração vermelha mais intensa.



**Figura 3:** Caqui Rama Forte no início da maturação (a) e no fim da maturação (b).  
Foto: Carine Moutinho (2022).

Bordiga et al. (2019) avaliaram a composição de carotenoides do caqui tanto na casca quanto na polpa em 13 estágios de maturação, do verde (imaturo) ao vermelho (plena maturidade). Observou-se um aumento no teor de carotenoides totais com o aumento da maturação nos dois tecidos em estudo. A polpa apresentou a concentração de 17  $\mu\text{g}/100\text{g}$  no início da maturação, e no fim 1332  $\mu\text{g}/100\text{g}$ . A casca aumentou o teor de 325  $\mu\text{g}/100\text{g}$  no início, para 4211  $\mu\text{g}/100\text{g}$  no fim da maturação. A  $\beta$ -criptoxantina foi o carotenoide mais abundante nas duas frações do fruto avaliadas. Na Tabela 2 encontram-se teores de carotenoides da casca de diferentes cultivares de Caqui. A variabilidade encontrada pode ser associada ao tipo de cultivar, ao estágio de maturação e ao tipo de metodologia analítica aplicada para determinação de carotenoides totais.

Sob a perspectiva do processamento de alimentos e a estabilidade dos carotenoides, é importante destacar as reações de degradação que podem ocorrer, visto que estes são compostos termossensíveis, altamente reativos e suas moléculas são facilmente isomerizadas e oxidadas.

O processamento térmico, por exemplo, pode ser utilizado para concentrar esses compostos, mas também pode favorecer a sua degradação, a formação de isômeros cis e epóxidos, além da diminuição da cor, perda da atividade provitamínica A e quebra da cadeia. Contudo, a intensidade com que os carotenoides são afetados por essas situações depende da concentração e do tipo de carotenoide presente no meio, além da matriz alimentar. Song et al. (2018) estudaram a degradação de carotenoides com o aumento da temperatura em suco de milho e concluíram que em temperaturas acima de 130°C a perda foi mais significativa.

**Tabela 2:** Concentração de  $\beta$ -criptoxantina e licopeno presentes na casca de cultivares de caqui dos tipos Giombo e Rama forte.

Carotenoide	Concentração	Referência
$\beta$ -criptoxantina	2390 $\mu\text{g}/100\text{g}$	Veberic et al. (2010)
	a	
$\beta$ -criptoxantina	8750 $\mu\text{g}/100\text{g}$	Giordani et al., (2011)
	2530 $\pm$ 13 $\mu\text{g}/100\text{g}$	
	a	
$\beta$ -criptoxantina	4200 $\pm$ 100 $\mu\text{g}/100\text{g}$	Conesa et al., (2019)
	4000 $\pm$ 7 $\mu\text{g}/100\text{g}$	
Licopeno	2420 $\mu\text{g}/100\text{g}$	Wright et al. (1997)
Licopeno	2500 $\mu\text{g}/100\text{g}$	Zhou et al., (2011)
Licopeno	1943 $\mu\text{g}/100\text{g}$	Conesa et al., (2019)

Fonte: Carine Moutinho (2022)

A oxidação também é um processo decorrente da exposição a luz, altas temperaturas e espécies reativas de oxigênio, que pode ocorrer pela ação enzimática (dioxigenases) e não enzimática, sendo os grupos funcionais das cadeias químicas dos carotenoides um dos fatores que influencia na taxa de oxidação (ARIMBOOR et al., 2015). Contudo, é importante ressaltar que em alguns casos a ação de enzimas dioxigenases de clivagem de carotenoides resultam em compostos secundários benéficos à saúde humana, chamado de apocarotenoides. Segundo Sharoni et al. (2016), essas moléculas possuem atividade na prevenção de câncer e doenças degenerativas.

No Quadro 1 estão apresentados alguns estudos nos quais foi realizada a extração de carotenoides de diversas matrizes utilizando diferentes métodos, visando a aplicação em alimentos.

**Quadro 1:** Aplicações de concentrados de carotenoides como corantes naturais.

Aplicação	Matriz	Método	Solvente	Referência
Bebida	Pimentão amarelo	Extração convencional	Etanol/ água / hexano	Lobo et al. (2018)
Macarrão	Cenoura	Extração convencional	Acetona	Pires et al. (2018)
Bolo	Resíduo de tomate	Extração convencional	Acetona/ hexano	Eletr et al. (2017)
Carne	Urucum	Extração convencional	Clorofórmio	Garcia et al. (2012)
Goma	Açafrão	Extração assistida por ultrassom	Água destilada	Chranioti et al. (2015)

Fonte: Carine Moutinho (2022)

### 3.3 Resíduo de caqui

A produção crescente de caqui nos últimos anos tem ampliado as expectativas sobre a utilização dos resíduos gerados na cadeia de produção do fruto. Segundo o IBGE, o Brasil produziu 159 mil toneladas de caqui no ano de 2020, com o estado de São Paulo liderando a produção (78 mil toneladas), seguido de Rio Grande do Sul (34 mil toneladas), Minas Gerais (17 mil toneladas) e Rio de Janeiro (15 mil toneladas). Nesse último, houve um aumento de 30% na produção de caqui no período de 2017 a 2020. Com relação ao valor da produção nesse mesmo período, no Brasil, houve um aumento de 35% (R\$ 344.000,00 em 2020).

Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, o Brasil ocupa o décimo lugar no ranking de países que mais geram alimentos desperdiçados, contribuindo com a crescente situação de insegurança alimentar. Especialistas da Rede Brasileira de Pesquisa em Soberania e Segurança Alimentar defendem que a pandemia da COVID-19 também foi responsável pelo agravamento dos desperdícios de alimentos, sendo 20,5% a porcentagem da população em situação de fome no país em 2021. De acordo com os dados de 2011 da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), cerca de 1,3 bilhão de toneladas de alimentos são desperdiçados a cada ano.

O resíduo (casca) proveniente da produção do caqui é rico em carotenoides, compostos fenólicos e vitamina C, com expressiva capacidade antioxidante. A criação de estratégias para reutilizar essa biomassa se torna cada vez mais necessária, pois produtos com alto valor

agregado podem ser desenvolvidos, contribuindo com a sustentabilidade e segurança alimentar (CONESA et al., 2019). Alguns estudos utilizaram tecnologias diversas para o reaproveitamento de resíduos do processamento de caqui. Conesa et al. (2019) avaliaram a utilização do bagaço de caqui como substrato para a produção de etanol de segunda geração, bem como a identificação das propriedades antioxidantes dos componentes desse resíduo, concluindo que o processo simultâneo de sacarificação e fermentação propiciou resultados favoráveis para a geração de bioetanol. Du et al. (2020) extraíram o tanino do caqui utilizando metanol e HCl a 80 °C por 40 minutos, com o objetivo de estudar seu efeito sobre as propriedades texturais, reológicas e térmicas nas estruturas do glúten presente na farinha de trigo, identificando que uma alta concentração (8%) desse composto aumentou a dureza, viscoelasticidade e estabilidade térmica do glúten e produziu uma estrutura mais dura, menos extensível e mais compacta. Kashif et al. (2017) analisaram os componentes presentes no caqui para uso dermatológico e em cosméticos, e destacaram a função fotoprotetora contra os efeitos degenerativos da radiação ultravioleta, atribuídos aos carotenoides, como a zeaxantina e o licopeno.

### **3.4 Extração assistida por ultrassom**

A importância e versatilidade da utilização dos carotenoides evidencia a necessidade de otimização de métodos de extração para um melhor aproveitamento dos resíduos vegetais, contribuindo com o desenvolvimento de produtos nos setores de alimentos, cosméticos e farmacêuticos. A escolha do método de extração de carotenoides é uma etapa importante desse processo. Métodos convencionais, como a extração Soxhlet, embora eficazes e conhecidos, requerem uma grande quantidade de solvente, alto consumo de energia e longo tempo de processo para uma extração eficiente (CHUTIA et al., 2020). Dessa forma, as técnicas de alta energia surgem como métodos alternativos de extração de compostos bioativos, sendo a extração assistida por ultrassom uma técnica eficiente e prática, que em comparação com métodos convencionais, possui alto rendimento, tempo de processo reduzido, sob temperaturas mais baixas, gerando menor custo de processo (GOULA et al., 2017). Nessa técnica, ondas acústicas acima de 20 kHz de frequência são aplicadas em meio fluido (solvente) contendo o material a ser utilizado na extração (geralmente na forma de pó). Quando o ultrassom é aplicado, ocorre a aceleração do fluido na mesma direção da onda, o que é chamado de *streaming* acústico. Nesse momento, a alternância de compressão e expansão provoca a vaporização do líquido gerando bolhas de gás, que implodem aumentando a pressão e a

temperatura localizadas. Essa implosão é chamada cavitação acústica, que é o principal mecanismo utilizado no ultrassom, causando a fragmentação da superfície do material, podendo ocorrer a formação de poros na parede celular, resultando na liberação dos compostos a serem extraídos (SAINI, 2017).

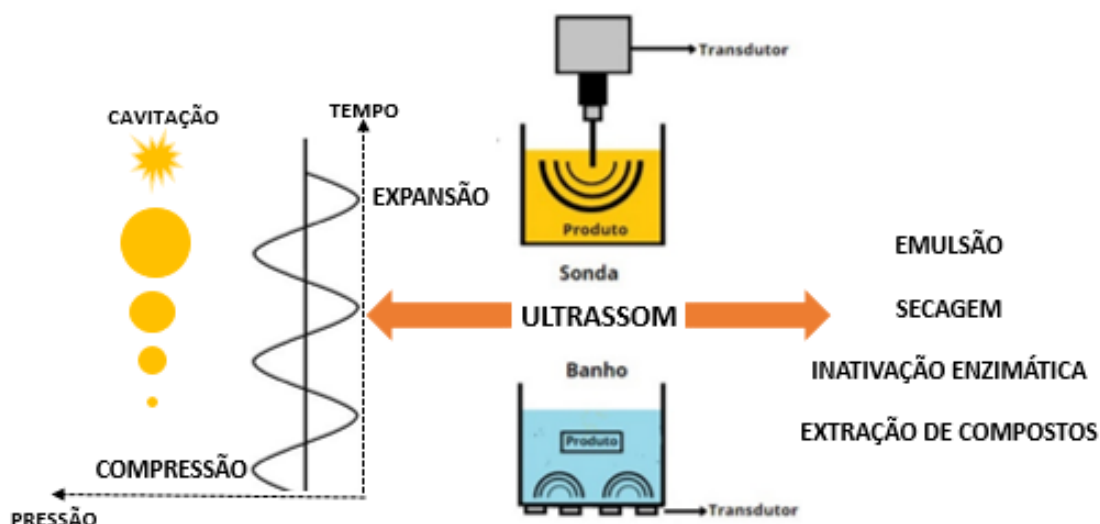
A descoberta do ultrassom foi relatada no início do século XX, com as primeiras referências da aplicação em alimentos em 1961, com o objetivo de emulsificação e aumento de vida útil de produtos lácteos (MADHU et al., 2019). A partir de então, o método vem sendo estudado para ser aplicado em alimentos, com diversas finalidades: inativação de enzimas (ROJAS et al., 2016), desidratação (CHEN et al., 2016), emulsificação (KACI et al., 2017), congelamento e descongelamento (ROSARIO et al., 2018), extração de compostos (TROJANOWSKA et al., 2019), amaciamento de carnes (SHI et al., 2020), entre outros.

O ultrassom pode ser aplicado nos processos de filtração, com o intuito de facilitar a passagem de líquido e partículas pequenas, pois fornece energia vibracional, mantendo as partículas em suspensão, evitando que se depositem na superfície do filtro (PATIST et al., 2008). Além disso, essa técnica também é utilizada para o tratamento da formação de espumas em bebidas carbonatadas, sistemas de fermentação e outros processos alimentares onde a formação de espuma afeta negativamente a qualidade do produto ou rendimento (CHAROUX et al., 2017). A degaseificação de bebidas carbonatadas, como cervejas, também pode ocorrer através da aplicação do ultrassom, ocorrendo a vibração acelerada das bolhas de gás, fazendo com que subam à superfície do líquido, até sua explosão. O objetivo da degaseificação é deslocar o ar da superfície do líquido para evitar danos sensoriais ao produto causados por bactérias e oxigênio (CHEMAT et al., 2017).

O equipamento de ultrassom é constituído de geradores, que são a fonte de energia para o sistema, de transdutores, que convertem energia elétrica em vibrações mecânicas em uma determinada frequência, e de emissores, que são os responsáveis pela emissão das ondas ultrassônicas. Dessa forma, a aplicação das ondas ocorre diretamente sobre o sistema pelo ultrassom de sondas, ou através de banho ultrassônico utilizando banho maria. No método de sondas, a potência fornecida é 100 vezes maior que a fornecida pelo banho, com tempo de sonicação de 5 minutos ou menos. O sistema de sondas é mais potente devido a uma intensidade ultrassônica fornecida através de uma superfície menor (apenas a ponta da sonda). Geralmente, no ultrassom de banho utilizam-se maiores tempos de processo para que a extração tenha o mesmo rendimento do ultrassom por sonda (GOULA et al., 2017). Nesse processo, os fatores que devem ser levados em consideração são: o tempo, a temperatura, a potência, o tipo de



solvente utilizado e a razão sólido:solvente. A razão do material sólido no solvente também pode ser uma variável de estudo, pois, geralmente, quanto mais concentrada for a solução, maior será o rendimento, contudo, existe uma quantidade máxima de sólido para que ocorra a solvatação correta pelo solvente (SAINI, 2017). Na Figura 4 está representado o funcionamento do ultrassom e algumas aplicações.



**Figura 4:** Funcionamento e aplicação do ultrassom.

Fonte: Carine Moutinho (2022).

A escolha do solvente ou combinação de solventes apropriados é um dos fatores críticos para a extração eficiente de carotenoides. Convencionalmente, os carotenoides são extraídos usando solventes orgânicos, como acetona, clorofórmio, hexano, isopropanol, metanol, cloreto de metileno e éter dietílico. Na literatura verifica-se que acetona e hexano são utilizados frequentemente para a extração de carotenoides polares e apolares, respectivamente. Contudo, na extração simultânea de carotenoides polares e apolares, a mistura acetona/etanol/hexano é aplicada. Acetona e etanol são solventes utilizados na extração de carotenoides em materiais vegetais contendo alta quantidade de umidade (SAINI, 2017). Singh et al. (2015) utilizaram 67,38 mg de acetona, potência 27,82% (potência total 500 W), comprimento de pulso de 19,7 segundos e tempo de extração de 13,48 minutos para recuperar zeaxantina (11,2 mg/g) e  $\beta$ -caroteno (4,98 mg/g) da microalga verde *Chlorella saccharophila*.

Coelho et al. (2022) compararam a extração assistida por ultrassom com a extração convencional, buscando a otimização sequencial multivariada do procedimento de extração de carotenoides do caju. Foram utilizadas combinações de solventes (acetona, metanol, etanol e

éter de petróleo) e solventes puros, e, de acordo com os resultados, o método de mistura de solventes foi o mais eficaz, obtendo uma maior quantidade de carotenoides recuperados em ambos os métodos. A combinação de 44% acetona e 56% de metanol utilizada na extração assistida por ultrassom foi a que proporcionou o maior teor de carotenoides (1640 µg/100g), em comparação com a mistura 38% acetona/ 30% etanol/ 32% éter de petróleo na extração convencional (1403 µg/100g).

Embora a extração de carotenoides utilizando solventes orgânicos seja eficiente, os solventes sustentáveis surgem como alternativa. Chamados solventes verdes, geralmente são sintetizados a partir de biomassa, ou derivados de solventes petroquímicos não tóxicos (LARA-ABIA, et al., 2022). Nesse sentido, o acetato de etila é um solvente verde que extrai compostos lipofílicos de maneira eficaz, podendo ser utilizado na extração de carotenoides polares e apolares, pois possui polaridade intermediária.

Chuyen et al. (2019) estudaram a extração de carotenoides de cascas de *gac* e observaram um teor de 2690 µg/100g de carotenoides (base seca) no extrato, utilizando acetato de etila como solvente, 250 W de potência de ultrassom, 50 °C e 76 minutos de processo. O extrato obtido apresentou β-caroteno, licopeno e luteína em maior proporção. Yara-Varón et al. (2016) compararam acetato de etila com o n-hexano na extração de carotenoides de cenoura, obtendo cerca de 53% a mais de rendimento com o solvente verde.

### **3.4.1 Extração assistida por ultrassom com óleos vegetais**

A utilização de óleos vegetais como solvente na extração assistida por ultrassom é uma alternativa promissora, uma vez que oferece vantagens atrativas por proporcionar alta solubilidade dos carotenoides (GOULA, et al., 2017). A literatura menciona esse método como uma tecnologia verde, pois óleos vegetais são considerados seguros (não tóxicos), naturais, além de atuarem como uma barreira protetora da exposição de oxigênio, retardando ou evitando o tempo de oxidação e a taxa de degradação dos extratos ricos em carotenoides. Além disso, o uso do ultrassom é uma alternativa frente ao problema associado à viscosidade dos óleos, que pode dificultar o processo de extração, pois reduz a difusividade do solvente, mesmo em temperaturas elevadas. Ademais, a utilização desse tipo de solvente favorece a redução do consumo de água, e não gera resíduos voláteis que são considerados perigosos. Outra vantagem significativa é a ausência da necessidade de separação dos carotenoides presentes no óleo após o processo de ultrassom, o que favorece a utilização posterior desse material rico em compostos bioativos em outros tipos de produtos (KULTYS et al., 2022).

Alguns autores relatam a utilização posterior do óleo rico em carotenoides, obtido no processo de extração por ultrassom. Sachindra et al. (2010) aplicaram em linguiça, constatando melhorias sensoriais como sabor e cor, além de aumento na qualidade geral do produto, constatando a estabilidade dos carotenoides durante todo o processo. Goula et al. (2017) realizaram uma comparação dos parâmetros de qualidade do óleo de girassol utilizado no processo de extração de carotenoides de resíduo de romã, com o óleo in natura, e concluíram que o processo não alterou significativamente suas características, havendo apenas um pequeno aumento no índice de peróxido, que, ainda assim, permaneceu dentro do padrão recomendado pela legislação. No entanto, deve-se ter atenção a uma possível alteração no sabor dos óleos comestíveis, pois no processo de ultrassom pode haver oxidação. Alguns exemplos da aplicação da tecnologia de ultrassom com óleos vegetais, utilizando diferentes matérias-primas, estão resumidos no Quadro 2.

**Quadro 2:** Exemplos de extração assistida por ultrassom de carotenoides com óleos vegetais.

Matéria-prima	Solvente	Processo	Teor de carotenoide	Referência
Romã	Óleo de girassol	Cascas de romã em pó foram adicionadas a 200 mL de solvente. Extração direta com sonda ultrassônica. Parâmetros: 60 °C, cascas/solvente 1:10, nível de amplitude de 58,8%, tempo de 30 min.	325,5 µg/100g	Goula et al (2017)
Cenoura	Óleo de linhaça	Bagaço de cenoura. Parâmetros: ciclo de trabalho de 45%, raio da sonda de 13 mm e 750 W, 12 min e uma relação solução-polpa de 1:1.	2170 µg/100g	Tiwari et al (2019)
Maracujá	Azeite de oliva	Maracujá liofilizado e moído. Parâmetros: 100 W, 46,59 °C, 39,06 min, razão sólido/solvente de 29,9 g/100 mL.	1241,95 µg/100g	Chutia et al (2020)
Espinheiro Marítimo	Óleo de linhaça	Bagaço seco em secador solar. Parâmetros: 75,5 min, 80,8%, frequência 20 kHz e dosagem 19,9.	1420 µg/100g	Bhimjiyan et al (2021)
Mamão	Óleo de soja e etanol (co-solvente)	Tecidos de mamão liofilizados foram misturados com os solventes. Extração direta com sonda ultrassônica. Parâmetros: 60% de amplitude, 10 min, 20% de etanol, razão sólido:solvente 2:10 g/mL.	5900 µg/100g	Lara-Abia et al (2022)

Fonte: Carine Moutinho (2022)

Lara-Abia et al. (2022) utilizaram etanol como co-solvente adicionado a óleo de soja e girassol na extração de carotenoides presentes no mamão. Segundo os autores, o etanol aumentou cerca de 16% a extração de carotenoides totais com óleo de girassol. Os resultados são explicados baseados na polaridade do solvente, uma vez que o óleo de girassol é mais polar que o óleo de soja, por possuir 69% de ácido linoléico (ácido graxo poli-insaturado) em sua estrutura. Dessa forma, permitiu uma ligação maior com as moléculas de carotenoides polares, como xantofilas livres e ésteres de xantofilas. Portanto, a polaridade, o tipo de óleo, a quantidade de fosfolipídios presentes no óleo e o comprimento de cadeia de ácidos graxos influenciam diretamente no rendimento da extração de carotenoides (Nour et al., 2018). Chutia et al. (2020) associaram a maior eficiência de extração de carotenoides de maracujá em azeite de oliva em comparação ao óleo de girassol, ao fato de o azeite possuir menor quantidade de fosfolipídios e maior quantidade de ácidos graxos de cadeia curta.

Para aumentar a disponibilidade de carotenoides nas células, Tiwari et al. (2019) utilizaram a estratégia de um pré-tratamento com enzimas celulase e pectinase no resíduo de cenoura antes da aplicação do ultrassom. Dessa forma, houve um aumento de 40% da extração em relação ao resíduo não tratado. Bhimjiyan et al. (2021) analisaram se a EAU de carotenoides de Espinheiro Marítimo causava influência nas propriedades do óleo de linhaça, concluindo que não houve mudança significativa no teor de acidez e índice de peróxido. Também foi comparada a extração sólido-líquido convencional, obtendo um aumento de 49% na EAU.

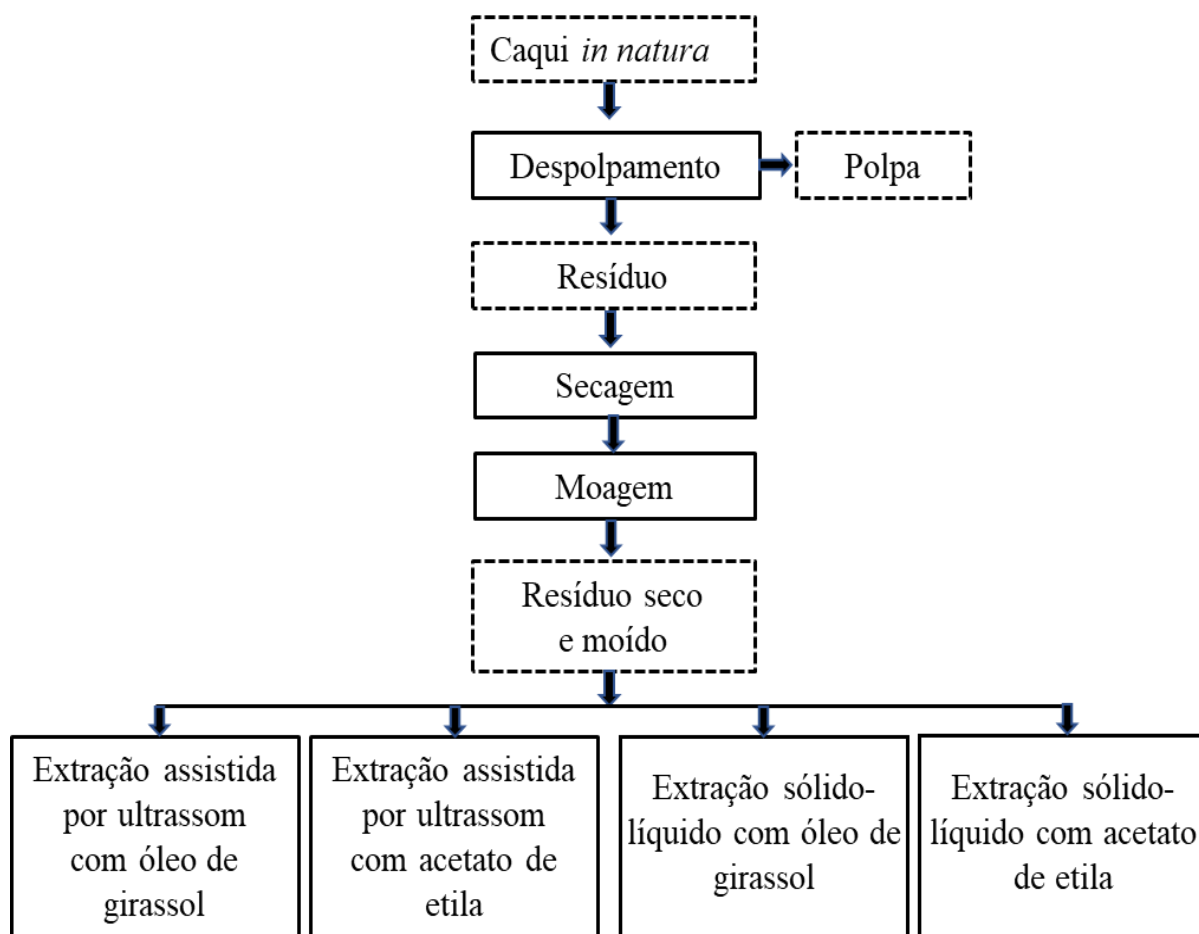
## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1 Material**

Caquis da variedade Rama Forte foram adquiridos de fornecedores locais em um mercado do Rio de Janeiro. Os frutos foram despulpados na Planta Piloto da Embrapa Agroindústria de Alimentos. O resíduo do despolpamento do caqui, constituído majoritariamente de casca e poucas sementes, foi utilizado como matéria-prima para a extração de carotenoides.

### **4.2 Métodos**

O diagrama da Figura 5 ilustra o procedimento experimental utilizado para o estudo da extração dos carotenoides dos resíduos do caqui.



**Figura 5:** Diagrama de obtenção do extrato rico em carotenoides do caqui.

#### 4.2.1 Preparo da amostra

Os frutos de caqui in natura foram previamente higienizados em solução de cloro 200 ppm por 15 minutos, e lavados posteriormente para retirada do cloro residual. Foram cortados em quatro partes, com a retirada do cálice inicialmente, para a realização do despolpamento em despolpadeira horizontal da marca Bonina 0,25 df, (Itametal, Bahia), com peneiras de 1,5 mm de diâmetro. A polpa e o resíduo úmido (casca e semente) foram armazenados separadamente em embalagens de polietileno-alumínio, e acondicionados a -18 °C até a sua utilização.

O resíduo úmido foi seco em secador convectivo composto por bandejas de aço inox, que foram cobertas com papel antiaderente. A secagem foi realizada a 60 °C, com velocidade do ar média de 0,42 m/s por 16 horas. O resíduo seco foi moído em triturador de laboratório. O pó obtido foi armazenado em embalagens de polietileno-alumínio a -18 °C até sua utilização.

#### **4.2.2 Extração assistida por ultrassom com solventes verdes: acetato de etila e óleo de girassol**

A extração assistida por ultrassom foi realizada em equipamento de ultrassom Hielscher UIP 1000hd, Alemanha, com probe ultrassônico de 18 mm de diâmetro. Os solventes utilizados na extração foram: acetato de etila ES-1512 HPLC/SPECTRO e óleo de girassol da marca Salada.

A relação sólido:líquido utilizada foi de 1:5, com 30 gramas de resíduo em pó para 150 mL de solvente. A frequência utilizada foi de 20 khz e amplitude de 100% em todos os experimentos. O solvente foi adicionado ao resíduo em pó em becker de vidro de 200 mL, homogeneizando a solução por 5 minutos em banho de gelo. Em seguida, foi realizada a extração assistida por ultrassom com o banho de gelo, seguida pelo processo de filtração a vácuo. Ao final de cada extração, a temperatura final foi medida com termômetro infravermelho. Os extratos obtidos foram acondicionados em recipientes de vidro âmbar, em ambiente ausente de luz.

#### **4.2.3 Extração sólido-líquido convencional**

A extração convencional foi realizada segundo Thoo et al. (2013) com modificações, em banho termostático com agitação, em triplicata, utilizando os mesmos parâmetros de tempo, relação sólido:líquido e temperatura medida na extração assistida por ultrassom, com ausência da potência. 30 gramas de resíduo em pó foram adicionados a 150 mL do solvente, óleo de girassol ou acetato de etila. Os extratos obtidos foram filtrados a vácuo e armazenados em frascos de vidro âmbar em ambiente ausente de luz, e foram submetidos às análises de carotenoides totais e cor instrumental.

#### **4.2.4 Planejamento experimental**

Para avaliar as melhores condições da extração assistida por ultrassom nos dois tipos de solventes, foi adotado um delineamento composto central rotacional (DCCR) baseado na metodologia de superfície de resposta, onde as variáveis independentes foram a potência e o tempo de processo, e as variáveis dependentes foram o teor de carotenoides totais e a cor instrumental (parâmetro b). Os valores reais e codificados de cada nível das variáveis independentes utilizadas estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Valores utilizados no delineamento composto central rotacional na extração assistida por ultrassom.

Variáveis independentes	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Potência (W)	80	100	150	200	220
Tempo (s)	11	60	180	300	329

Pela escassez de estudos que utilizaram o caqui como matéria-prima para a extração de carotenoides através de tecnologia assistida por ultrassom, foram utilizadas outras frutas como parâmetro, como o mamão (LARA-ABIA et al., 2022), romã (Goula et al., 2017), e tomate (MÉNDEZ-CARMONA et al., 2022). Dessa forma, o delineamento mostrado na Tabela 4 foi proposto para os dois solventes em estudo.

**Tabela 4:** Planejamento experimental para a extração assistida por ultrassom com valores reais e codificados para potência e tempo.

Ensaio	Potência (W)	Tempo (s)
1	100 (-1)	60 (-1)
2	200 (+1)	60 (-1)
3	100 (-1)	300 (+1)
4	200 (+1)	300 (+1)
5	150 (0)	180 (0)
6	150 (0)	180 (0)
7	150 (0)	180 (0)
8	80 (-1,41)	180 (0)
9	220 (1,41)	180 (0)
10	150 (0)	11 (-1,41)
11	150 (0)	329 (1,41)

### 4.3 Métodos Analíticos

O resíduo úmido e o resíduo em pó foram caracterizados quanto a sua composição centesimal, pH, sólidos totais, sólidos solúveis totais, acidez total titulável e carotenoides totais. Os extratos obtidos foram submetidos às análises de carotenoides totais e cor instrumental.

#### Composição Centesimal

As análises de umidade, proteínas, lipídeos, e cinzas foram realizadas de acordo com AOAC (2010) e os carboidratos foram calculados por diferença.

#### pH

A determinação do pH foi realizada em titulador automático Metrohm 785 DMP Titrino. O equipamento foi calibrado com solução tampão pH 7,0 e solução tampão pH 4,0 de acordo com a metodologia descrita pela AOAC (2005 método 973.41).

### **Sólidos Totais**

A determinação de sólidos totais (umidade) foi realizada em estufa a vácuo termostatizada a 65 °C à pressão < 100 mm Hg até obter peso constante, conforme AOAC (2016). As amostras foram pesadas em pesa-filtros com tampa em quantidade suficiente para umedecer toda a areia. Os resultados foram expressos em g/100g.

### **Sólidos solúveis**

A determinação do teor de sólidos solúveis (°Brix) foi realizada em refratômetro do tipo Abbe conforme AOAC (2005, método 932.14), calibrado com água destilada. As alíquotas foram transferidas para o leitor e o resultado expresso em °Brix.

### **Acidez total titulável**

Para a determinação da acidez total titulável foi utilizado um titulador automático Metrohm 785 DMP Titrino. O equipamento foi calibrado com solução tampão pH 7,0 e solução tampão pH 4,0, com resultados expressos em mg de ácido málico por 100 g de amostra, de acordo com a metodologia descrita pela AOAC (2005, método 942.15).

### **Carotenoides Totais**

A análise de quantificação de carotenoides foi realizada através da extração com solvente orgânico, proposta por Rodriguez-Amaya (1999). 1 g de amostra foi triturado com acetona e celite, até sua completa homogeneização. Posteriormente, a mistura foi filtrada com auxílio de bomba a vácuo, onde o filtrado foi recolhido em kitassato, e o resíduo retido passou pelo mesmo processo até se tornar incolor. O extrato cetônico filtrado foi transferido para funil de separação contendo aproximadamente 30 mL de éter de petróleo e lavado com 200 mL de água destilada para que ocorresse a separação da fase aquosa e orgânica. Essa etapa foi realizada cinco vezes para total remoção da acetona. A fase orgânica passou pelo processo de filtração em funil com lã de vidro e sulfato de sódio anidro, e foi recolhida em balão de 25 mL, avolumado com éter de petróleo.



A leitura foi realizada em espectrofotômetro de UV-Visível BioespectroSp 220 e o teor de carotenoides totais foi determinado pelo uso da seguinte Equação:

$$\text{Carotenoides } \mu\text{g}/100\text{g} = \frac{\text{Abs} \times \text{vol ml}}{\frac{A \text{ 1\%}}{1 \text{ cm}} \times M} \times 10^6$$

Equação (1)

Onde:

A 1% 1 cm: 450 nm ( $\beta$ -criptoxantina);

M: massa da amostra (g);

Vol mL: diluição.

No extrato, a quantificação de carotenoides totais foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Pacheco et al. (2014). Foram pesados aproximadamente 0,5 gramas de extrato em balão volumétrico de 25 mL, avolumando com éter de petróleo. A leitura foi feita em espectrofotômetro de UV-visível Bioespectro Sp 220 e o teor de carotenoides totais foi determinado pela Equação 1.

### **Análise instrumental de cor**

A análise instrumental de cor dos extratos de carotenoides foi realizada em um colorímetro Mini Scan EZ, modelo MSEZ-45002 da marca Hunterlab. Aproximadamente 30 mL de cada extrato foram dispostos em placa de petri, sendo feitas três leituras. A cor foi expressa pelo sistema de coordenadas retangulares L, a\* e b\* conforme a CIE (Comission Internatinal de E'clairage).

L = luminosidade (0 = preto e 100 = branco);

a\* (-80 até 0 = verde, do 0 ao +100 = vermelho);

b\* (-100 até 0 = azul, do 0 ao +70 = amarelo).

## **4.4 Análise estatística**

Os resultados do delineamento experimental foram tratados estatisticamente por meio de análise de variância (ANOVA) e teste de *Tukey* com significância de 95%, utilizando o software *Statistica 8.0*.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Rendimento do processo de obtenção do resíduo do processamento de caqui

Para a obtenção do resíduo, 70 kg de caqui *in natura* foram submetidos ao processo de despulpamento, resultando em 10,2 kg de resíduo (casca e semente). O rendimento das diferentes etapas do processo está apresentado na Tabela 5, e foram calculados de acordo com a Equação 2.

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{Peso do resíduo seco}}{\text{Peso do resíduo in natura}} \times 100$$

(Equação 2)

**Tabela 5:** Rendimento do processo de obtenção do resíduo do processamento de caqui.

Massa (kg)	Despulpamento	Secagem	Moagem
Inicial	70	10,2	2,35
Final	10,2	2,35	2,35
Rendimento	14,57%	23%	100%

Após o processo de secagem, foram obtidos 2,35 kg de resíduo seco, não havendo perda de massa significativa na etapa subsequente de moagem. Dessa forma, foi obtido um rendimento de 3,36% ao final de todo o processo em relação ao peso total do caqui *in natura*. A Figura 6 mostra o resíduo úmido, à esquerda, e após a secagem, à direita. Na Figura 7 está o resíduo moído que foi utilizado nas etapas de extração.



**Figura 6:** Resíduo de caqui úmido (esquerda) e resíduo de caqui seco (direita) dispostos em bandeja de aço inox.



**Figura 7:** Resíduo de caqui em pó.

## 5.2 Caracterização do resíduo de caqui úmido e em pó

A caracterização química e físico-química do resíduo úmido e do resíduo em pó está apresentada nas Tabelas 6 e 7.

**Tabela 6:** Caracterização química dos resíduos de caqui<sup>1</sup>.

Amostra	pH	Sólidos solúveis (°Brix)	Acidez total titulável (g/100g)	Umidade (%)	Carotenoides (µg/100g MS)
Resíduo úmido	5,82 ± 0,01	17,5 ± 0,01	0,26	75	7920,23 ± 26,55
Resíduo em pó	5,61 ± 0,01	36,8 ± 0,01	1,67	11	6439,20 ± 31,93

<sup>1</sup>= valores da média com seus desvios padrão.

Os valores de pH do resíduo úmido estão de acordo com os descritos por outros autores. Bordiga et al. (2019) determinaram o pH de resíduos de caquis do tipo Gimbo e Rama forte encontrando valores próximos a 5,9. Mendonça et al. (2015) analisaram a variação dos valores de pH de resíduos de caqui Rama forte em refrigeração, encontrando resultados de  $5,59 \pm 0,03$ . No resíduo seco, foi verificado um decréscimo no valor de pH. Essa queda pode ter sido ocasionada por fermentação, que pode ocorrer em processos de secagem, devido à quantidade de resíduo disposto na bandeja, tempo de secagem ou pelo ar quente que flui através da superfície do alimento úmido. Esse mesmo comportamento foi observado por Matos (2020), que avaliou a influência da secagem em estufa nos valores de pH de caqui, evidenciando a queda de 6,17 para 5,88. Deus (2011) relacionou a queda do pH de 3,90 para 3,69 na secagem de cascas de maracujá, à redução da umidade e consequentemente aumento dos íons hidrogênio. Silva et al. (2015) avaliaram o comportamento do pH durante a secagem de uva em estufa, e observaram uma queda de 3,82 para 3,78. Elias et al. (2008) atribuíram a queda de 6,57 para 6,28 na secagem por convecção de caquis, ao processo de desmetoxilação da pectina pela ação da pectina metilesterase, que gera grupos carboxílicos livres.

O caqui apresenta alto conteúdo de sólidos solúveis, sendo reportada na literatura variações entre 14,90 a 18,04 °Brix para resíduos de caquis da variedade Rama Forte (MENDONÇA et al., 2016; 17 SÁ et al. 2018). Os teores de sólidos solúveis encontrados estão de acordo com a literatura, indicando um aumento após a secagem devido à concentração dos sólidos decorrente da perda de água. Mendonça et al. (2015) relataram um teor de sólidos solúveis de 17,6 °Brix, e Bordiga et al. (2019) obtiveram valores de 20,60 e 19,75 °Brix para as espécies Giombo e Rama forte, respectivamente. O teor de sólidos solúveis é afetado pela

presença de outras substâncias além dos açúcares, como vitaminas, compostos fenólicos, pectinas, ácidos orgânicos, entre outras. Dessa forma, cultivares de caqui adstringentes podem apresentar valores de sólidos solúveis superiores a cultivares não adstringentes, comportamento que pode estar relacionado à quantidade de taninos solúveis (CHITARRA; ALVES, 2001; TESSMER, 2014).

A acidez total titulável do resíduo úmido foi de 0,26% de ácido málico, que se encontra dentro dos valores reportados na literatura. Segundo Gonzalez et al. (2015), resíduos de caquis possuem valores de 0,16% a 0,26% de acidez, sendo confirmado por Barbosa (2019), que caracterizou caquis Rama Forte, encontrando valores de 0,20%. Após o processo de secagem, foi observado um aumento para 1,67%, que pode ser atribuído a concentração de ácidos orgânicos (AQUINO et al., 2010). Esse comportamento também foi observado nos processos de secagem de frutas como: caqui, aumentando a acidez de 0,1% para 0,3%, de fruta-pão, com valores de 0,06% para 0,176%, resíduo de abacaxi, com acidez inicial de 0,69% para 1,76% e resíduo de maçã, de 0,21% para 1,68% (ELIAS, 2008; RESENDE, 2018; NUNES, 2017; SANTOS, 2013).

Os valores de umidade de 75% para o resíduo úmido estão próximos aos reportados em outras pesquisas, uma vez que a variação desse fator também depende do tipo de cultivar e do estágio de maturação. Segundo Baltaciogluet al. (2013), a umidade do resíduo do caqui varia em torno de 80%; nos estudos de Muñoz-Almagro et al. (2021), a umidade do resíduo de caqui Rojo Brillante foi de 75%, similar ao valor encontrado no presente trabalho. Com relação ao resíduo seco, a umidade foi de 11%.

Os valores encontrados para carotenoides totais estão acima dos mencionados na literatura, visto que, além da variabilidade dos resultados decorrerem do cultivar, do grau de maturação e do tratamento pós-colheita, o tipo de análise utilizada também influencia no resultado. Barbosa (2019) encontrou valores de 410 µg/100g para resíduo de caqui do tipo Rama Forte, em comparação ao caqui do tipo Giombo, com valores de 1540 µg/100g. A redução do teor de carotenoides no resíduo em pó pode ter sido ocasionada pela exposição à temperatura de 60 °C durante a secagem, pois são compostos termossensíveis. Esse mesmo comportamento também foi apontado por Szabo et al. (2022), que observaram uma redução de seis vezes no teor de carotenoides totais de resíduos de tomate, em amostras liofilizadas quando comparadas as úmidas.

Na composição centesimal, os carboidratos são os principais macronutrientes presentes no resíduo do caqui, representando o maior aporte calórico da fruta, como apresentado na



Tabela 7. Segundo Matheus et al. (2020), glicose, frutose e sacarose, com teores médios de 7,40, 5,95 e 1,05 g/100g respectivamente, são os carboidratos majoritários na composição do resíduo do caqui.

**Tabela 7:** Composição centesimal do resíduo de caqui úmido e em pó (base seca).

Amostra	Valor calórico (kcal/100g) <sup>6</sup>	Carboidrato (g/100g) <sup>6</sup>	Extrato Etéreo (g/100g) <sup>4</sup>	Proteína (g/100g) <sup>3</sup>	Fibra Alimentar (g/100g) <sup>5</sup>	Cinzas (g/100g) <sup>2</sup>
Resíduo úmido	274,04	54,92	4,92	2,52	31,84	2,68
Resíduo em pó	262,40	55,70	2,93	3,29	34,25	3,03

No processo de secagem, ocorrem concentrações das substâncias ocasionadas pela retirada da água do alimento, como observado nos dados da Tabela 7. Observa-se maiores concentração nos teores de proteínas, fibra alimentar e cinzas. Os valores de cinzas e extrato etéreo do resíduo úmido estão acima dos mencionados por Sá et al. (2018), que encontraram valores de 1,53 g/100g (base seca), e 1,50 g/100g (base seca), respectivamente, em resíduos de caqui Rama Forte. Já no resíduo em pó, Elias et al. (2008) encontraram valores de 1,21 g/100g (base seca) para cinzas e 0,48 g/100g (base seca) de extrato etéreo em caquis Fuyu. O teor de proteínas presente no resíduo do caqui úmido foi compatível com os mencionados por Santos et al. (2019), variando de 2,14 a 2,50 g/100 (base seca). Com relação a fibra alimentar, ocorreu um aumento de 31,84 g/100g no resíduo úmido, para 34,25 g/100g no resíduo em pó. Os valores de fibras reportados na literatura divergem, evidenciando que ocorrem mudanças desses parâmetros conforme a variedade do fruto. Elias et al. (2008) citam valores de 3,73 g/100g (base seca) no resíduo úmido, e 3,92 g/100g (base seca) no resíduo seco de caquis Fuyu. Dessa forma, por ser uma fruta fonte de fibra, pode ser considerado um alimento atrativo frente aos benefícios proporcionados pelas fibras, como a modulação da microbiota intestinal, atuação na absorção de nutrientes, entre outros (MAKKI et al., 2018).

### 5.3 Extração de carotenoides do resíduo do processamento de caqui

#### 5.3.1 Extração assistida por ultrassom

- Efeito do tempo

Os resultados obtidos para a resposta carotenoides totais no planejamento experimental proposto estão apresentados na Tabela 8. Com o solvente óleo de girassol, o teor de carotenoides totais variou de 144,58 a 930,85 µg/100g de extrato, enquanto no solvente acetato de etila foram obtidos de 353,99 a 1887,04 µg/100g de extrato. Em todas as condições, os resultados foram diferentes estatisticamente pelo teste de Tukey com significância de 95%.

No tempo de 11 segundos, tem-se as menores concentrações de carotenoides com os dois tipos de solventes, o que pode ser explicado pela possível falta do efeito de cavitação causado pela aplicação do ultrassom. Isso pode ser atribuído ao fato de a extração ocorrer em duas etapas; a primeira é caracterizada pela penetração do solvente na estrutura celular com a dissolução do material, enquanto a segunda envolve a difusão externa. Dessa forma, as ondas ultrassônicas influenciam na etapa de penetração do solvente afetando a taxa de transferência de massa, que ocorre em períodos maiores. Na Figura 8 está mostrado o comportamento da extração em relação ao tempo de processo. O aumento da concentração de carotenoides totais com o aumento do tempo pode ser observado para os dois solventes, contudo, com o óleo de girassol houve queda a partir do tempo de 300 segundos. Esse fato pode estar relacionado ao aumento da temperatura que ocorreu nos maiores tempos, podendo ocorrer uma possível oxidação lipídica no óleo, dificultando o processo de extração.

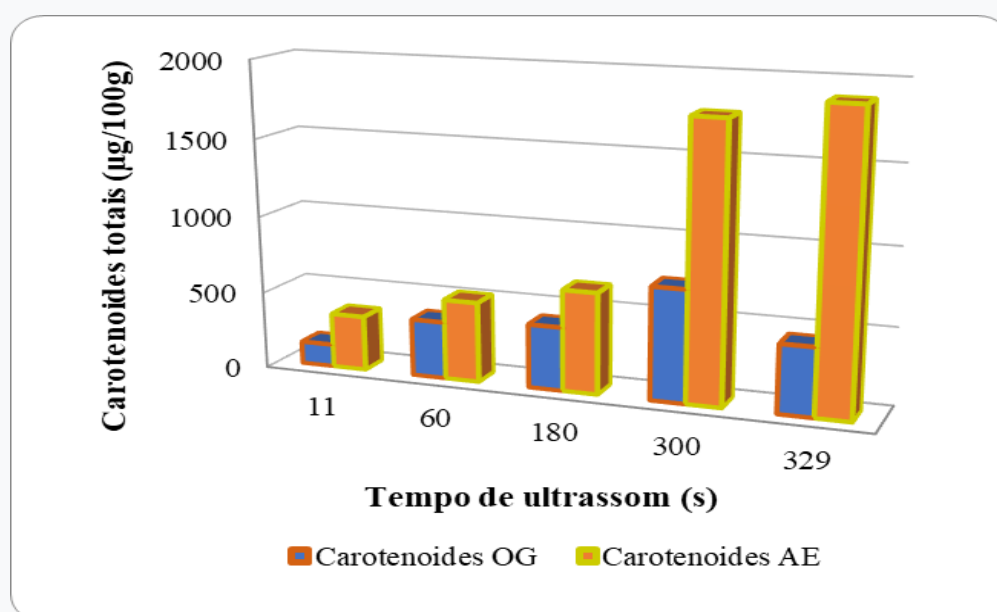
**Tabela 8:** Concentração de carotenoides totais (µg/100g de extrato) dos extratos de resíduo de caqui obtidos por extração assistida por ultrassom.<sup>1</sup>

Tratamento	Potência (W)	Tempo (s)	OG	AE
1	100	60	345,13 <sup>dA</sup> ± 5,57	509,26 <sup>cB</sup> ± 0,91
2	200	60	393,71 <sup>eA</sup> ± 2,68	526,64 <sup>dB</sup> ± 3,26
3	100	300	516,93 <sup>iA</sup> ± 3,42	1761,04 <sup>iB</sup> ± 2,56
4	200	300	930,85 <sup>kA</sup> ± 6,82	1776,10 <sup>iB</sup> ± 2,97
5	150	180	518,60 <sup>iA</sup> ± 2,03	743,03 <sup>hB</sup> ± 1,03
6	150	180	515,80 <sup>gA</sup> ± 2,03	740,01 <sup>fB</sup> ± 1,03
7	150	180	516,00 <sup>hA</sup> ± 2,01	742,01 <sup>gB</sup> ± 1,03
8	80	180	230,38 <sup>bA</sup> ± 2,36	434,74 <sup>bB</sup> ± 4,03
9	220	180	273,24 <sup>cA</sup> ± 4,01	603,64 <sup>eB</sup> ± 4,67
10	150	11	144,58 <sup>aA</sup> ± 1,21	353,99 <sup>aB</sup> ± 3,10
11	150	329	440,98 <sup>fA</sup> ± 4,27	1887,04 <sup>kB</sup> ± 5,71

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna e letras maiúsculas na mesma linha diferem estatisticamente pelo teste de Tukey com significância de 95%.

OG: Óleo de girassol; AE: Acetato de etila.

Entretanto, o tempo foi a variável significativa apenas com o acetato de etila. Esse comportamento também foi observado por Chuyen et al. (2019), que obtiveram o maior rendimento (269  $\mu\text{g}/100\text{g}$  resíduo seco) na extração assistida por ultrassom em banho ultrassônico de carotenoides de cascas de gac, utilizando acetato de etila como solvente no tempo de 76 minutos. Em seu delineamento experimental, apenas o tempo de extração foi significativo, não havendo influência da potência. Santos (2013) analisou o efeito do tempo na extração assistida por ultrassom de carotenoides de resíduos de goiaba, utilizando diclorometano como solvente. Foi constatado um aumento da concentração até 20 minutos, reduzindo nos tempos de 30 minutos. Dessa forma, foi considerado que após um determinado tempo de extração, a concentração diminuiu devido ao tempo prolongado de exposição às vibrações do ultrassom, que podem ocasionar rupturas das ligações químicas dos átomos, ocasionando quebra da estrutura molecular.



**Figura 8:** Teor de carotenoides totais obtidos por EAU com solvente óleo de girassol (OG) e acetato de etila (AE) em função do tempo de extração.

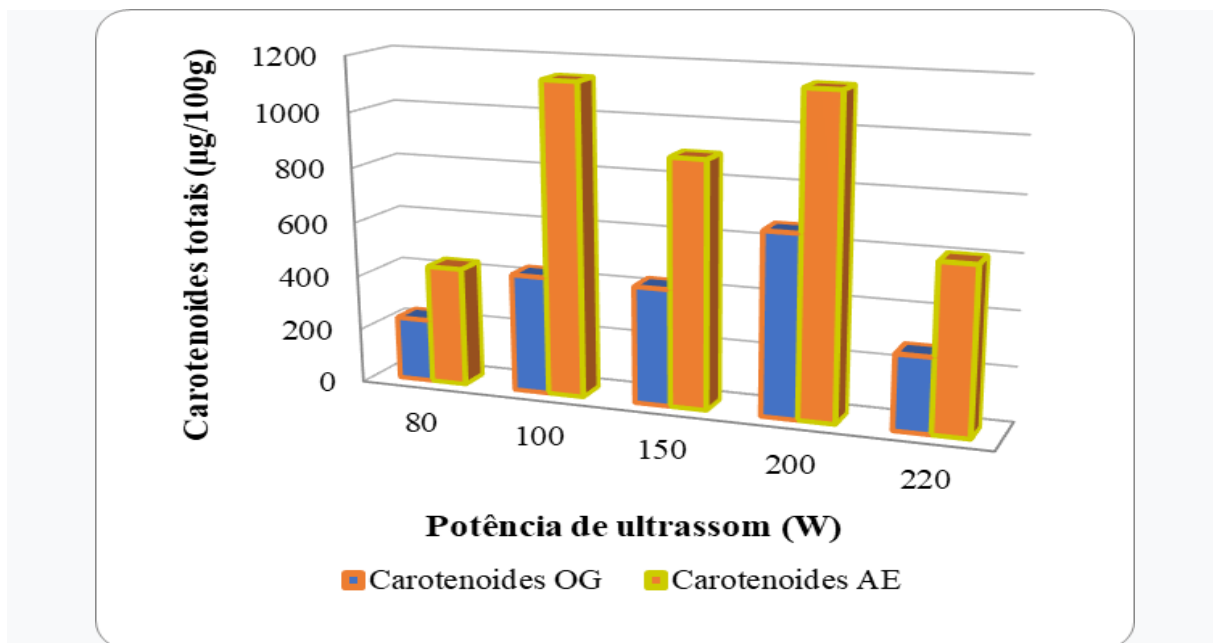
- **Efeito da potência**

O efeito da potência nos dois solventes não foi significativo. A Figura 9 ilustra o comportamento da extração em relação a potência, independente do tempo. Não se pode afirmar que há uma tendência nesse comportamento, contudo, de modo geral, em potências acima de 200 W ocorre uma queda da concentração de carotenoides totais nos dois solventes.



Analisando as duas variáveis em conjunto (potência e tempo), nos tratamentos 3 e 4, percebe-se que dobrando a potência em um mesmo período de tempo, com o acetato de etila não ocorre aumento expressivo na extração, o que é observado com o óleo de girassol. Uma hipótese a ser levada em consideração é a polaridade do solvente, uma vez que o acetato de etila é mais polar que o óleo de girassol, e, por isso, dissolve mais facilmente o pó de caqui, que na maioria dos casos possui a  $\beta$ -criptoxantina (carotenoide polar) como carotenoide majoritário. Logo, a potência não foi o fator principal, pois a própria solubilidade contribuiu com a extração. Embora o óleo de girassol tenha uma tendência mais polar quando comparado a outros óleos, observa-se uma situação diferente, pois sua polaridade pode ter extraído carotenoides apolares além das xantofilas, precisando da potência para facilitar na quebra da parede celular e liberação dos carotenoides. Entretanto, analisando os valores do delineamento em conjunto, a maior concentração obtida foi com o acetato de etila, utilizando uma potência de 150 W e tempo de 329 segundos. Dessa forma, nota-se que ocorre aumento da concentração com o aumento da potência e do tempo. Essa tendência também foi observada por Goula et al. (2017), extraindo carotenoides de cascas de romã em ultrassom de sonda, constatando maiores rendimentos (6134  $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) com o aumento simultâneo da potência e do tempo, utilizando óleo de girassol como solvente.

Em um processo de extração, a viscosidade do solvente possui grande relevância para que o processo ocorra com eficiência. Solventes com viscosidades mais baixas tendem a extrair com maior facilidade os compostos de interesse, pois ocorre uma migração aprimorada do solvente pela matriz, além de facilitar o processo de cavitação do ultrassom. Segundo Deblas et al. (2020), os valores de viscosidade do óleo de girassol e do acetato de etila são, respectivamente, 58,3 mPa.s e 0,45 mPa.s, explicando, portanto, uma maior extração de carotenoides totais pelo acetato de etila. A potência teve maior influência no óleo de girassol, pois atuou na diminuição da sua viscosidade, pelo cisalhamento causado na cavitação. A aplicação de altas potências pode diminuir o peso molecular, reduzindo permanentemente a viscosidade (PATIST et al., 2008). O aumento da temperatura, que também favoreceu a extração, ocorreu com o aumento da potência. Estudos de Contreras et al. (2018) demonstraram que a aplicação de altas potências de ultrassom intensificou o tratamento térmico de presuntos, que apresentou aumento da difusividade térmica aparente (até 37%), acelerando a transferência de calor.



**Figura 9:** Teor de carotenoides totais obtidos por EAU com solvente óleo de girassol (OG) e acetato de etila (AE) em função da potência de extração.

Goula et al. (2017) relacionaram a viscosidade do óleo de girassol e do óleo de soja com o rendimento de extração e concluíram que o óleo de soja obteve melhores resultados por possuir menor viscosidade. Resultados semelhantes foram expostos por Sowmya et al. (2014), que estudaram a extração de carotenoides em resíduos de camarão, apresentando maiores rendimentos para o óleo de girassol comparado ao óleo de coco, relacionado à viscosidade. Dessa forma, levando em consideração a influência da viscosidade sobre os resultados obtidos nas extrações, nota-se que a redução da viscosidade impacta em maior fluidez do solvente e solubilidade dos carotenoides, pois aumenta a difusividade e a transferência de massa. Em outra possível vertente e aplicação, Szabo et al. (2022) analisaram a influência da adição de um extrato concentrado de carotenoides de tomate sobre o comportamento da viscosidade de óleo de semente de uva, óleo de linhaça e óleo de semente de cânhamo. A conclusão foi de que ocorreu queda da viscosidade dos óleos em uma média de 10%.

### 5.3.2 Extração sólido-líquido convencional

Para efeitos comparativos, a extração sólido-líquido convencional foi realizada com as condições de tempo e temperatura iguais às utilizadas na extração assistida por ultrassom. O aparelho de ultrassom utilizado não permitia medir a temperatura durante o processo, portanto

apenas a temperatura final de cada tratamento foi medida. Os teores de carotenoides totais obtidos na extração convencional sólido-líquido, para os diferentes tratamentos, estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9:** Concentração de carotenoides totais ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) dos extratos obtidos por extração convencional sólido-líquido<sup>1</sup>.

Amostra	Tratamento	Temperatura final ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tempo (s)	CT ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ de extrato)
OG	1	50	60	201,26 <sup>Ba</sup> $\pm$ 1,52
	2	50	60	201,71 <sup>Ba</sup> $\pm$ 0,44
	3	90	300	231,94 <sup>Aa</sup> $\pm$ 0,40
	4	90	300	232,89 <sup>Aa</sup> $\pm$ 0,12
	5	70	180	229,83 <sup>Aa</sup> $\pm$ 2,57
	6	70	180	231,18 <sup>Aa</sup> $\pm$ 0,25
	7	70	180	232,05 <sup>Aa</sup> $\pm$ 0,25
	8	50	180	201,78 <sup>Ba</sup> $\pm$ 0,31
	9	50	180	200,80 <sup>Ba</sup> $\pm$ 1,57
	10	20	11	120,35 <sup>Ca</sup> $\pm$ 0,03
	11	90	329	232,81 <sup>Aa</sup> $\pm$ 0,87
AE	1	25	60	251,02 <sup>Db</sup> $\pm$ 0,37
	2	25	60	249,46 <sup>Db</sup> $\pm$ 0,99
	3	50	300	641,41 <sup>Ab</sup> $\pm$ 2,76
	4	50	300	642,76 <sup>Ab</sup> $\pm$ 3,74
	5	50	180	406,08 <sup>Cb</sup> $\pm$ 0,15
	6	50	180	405,29 <sup>Cb</sup> $\pm$ 0,10
	7	50	180	405,15 <sup>Cb</sup> $\pm$ 0,43
	8	50	180	405,48 <sup>Cb</sup> $\pm$ 0,23
	9	50	180	406,68 <sup>Cb</sup> $\pm$ 0,14
	10	25	11	250,37 <sup>Db</sup> $\pm$ 0,06
	11	50	329	600,01 <sup>Bb</sup> $\pm$ 0,08

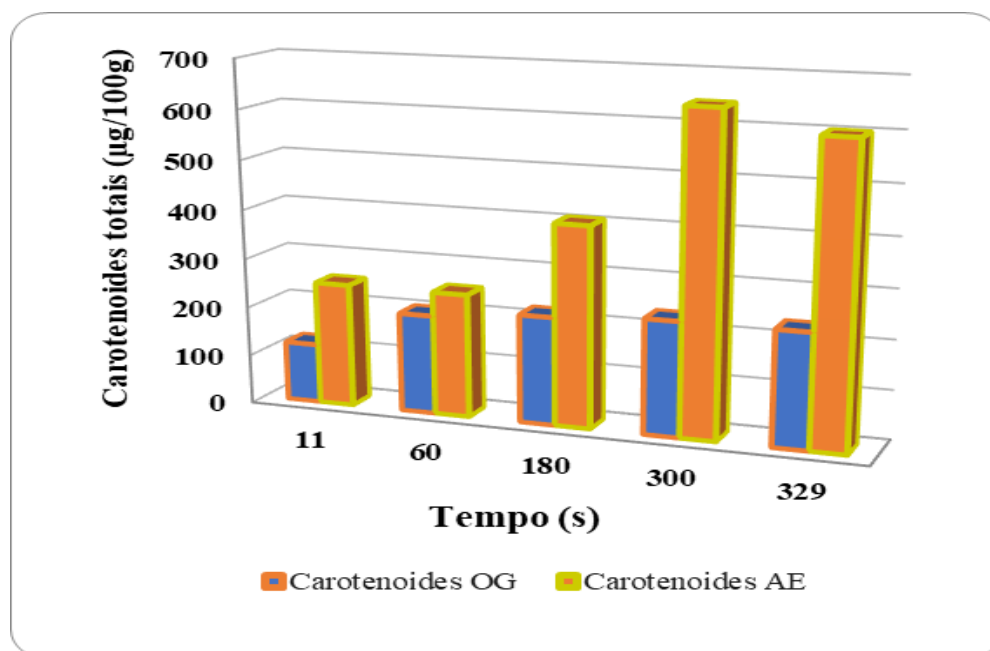
<sup>1</sup>= valores médios da triplicata.

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna (comparação entre os solventes) diferem estatisticamente pelo teste de Tukey com significância de 95%. Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna (entre o mesmo solvente) diferem estatisticamente pelo teste de Tukey. OG: Óleo de girassol; AE: Acetato de etila; CT: Carotenoides totais.

- **Efeito do tempo**

A maior concentração de carotenoides no extrato obtido com óleo de girassol foi de 232,89  $\mu\text{g}/100\text{g}$ , e no acetato de etila, 642,76  $\mu\text{g}/100\text{g}$ . O efeito do tempo sobre a eficiência de extração com o óleo de girassol não foi expressivo. Nota-se que o teor de carotenoides obtido no tempo de 180 segundos (3 minutos) foi semelhante ao obtido em 300 segundos (5 minutos). Goula et al. (2017) realizaram a extração sólido-líquido convencional de carotenoides de romã, utilizando um tempo de 30 minutos de processo. Esse foi um tempo muito acima do utilizado no presente trabalho, logo, o período utilizado para a extração de carotenoides de caqui com o óleo de girassol pode não ter sido suficiente para a entrada do solvente na matriz celular e dissolução do material. Já no solvente acetato de etila, a variação do tempo impactou no teor de carotenoides totais. No período de 180 a 300 segundos, houve um aumento de aproximadamente 58% da extração. Contudo, no tempo de 329 segundos (5,49 minutos), houve uma queda da concentração (600  $\mu\text{g}/100\text{g}$ ). Com o aumento do tempo, a medida que as paredes celulares se rompem, substâncias insolúveis podem ser suspensas no extrato, o que pode diminuir a permeabilidade do solvente nas estruturas celulares (GOULA et al, 2017).

A Figura 10 ilustra o comportamento da concentração de carotenoides totais na extração sólido-líquido em relação ao tempo.

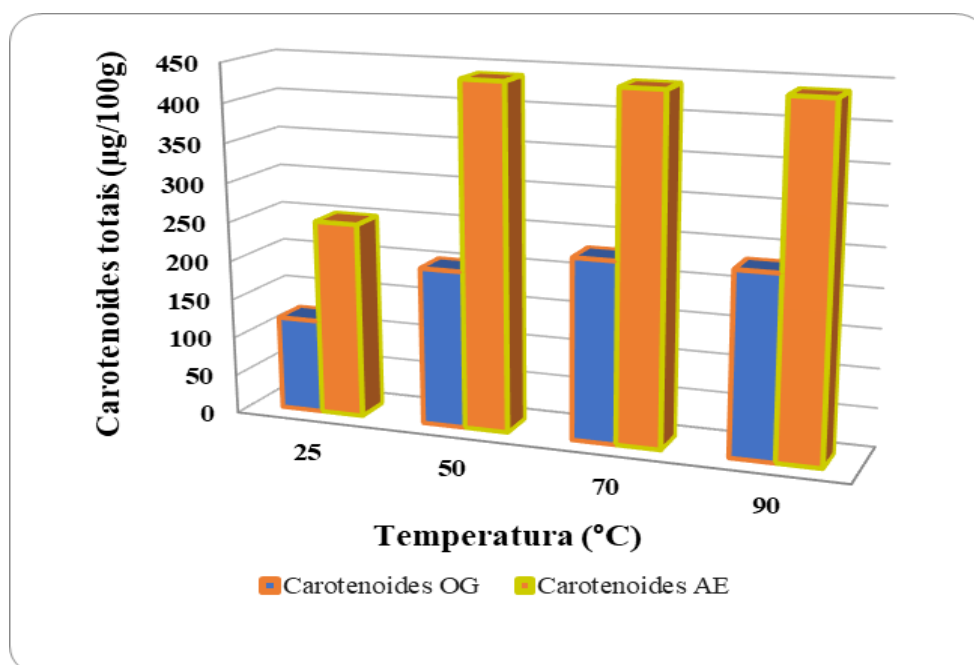


**Figura 10:** Teor de carotenoides totais obtidos por extração convencional com solvente óleo de girassol (OG) e acetato de etila (AE) em função do tempo de extração.

- **Efeito da temperatura**

A temperatura máxima atingida (90 °C) com o óleo de girassol, ocorreu nas condições que utilizaram os maiores tempos, independente da potência. Já com o acetato de etila, a temperatura máxima alcançada foi de 50 °C, independentemente das combinações de potência e tempo. Essa diferença entre os dois solventes em relação à temperatura máxima alcançada no processo pode ser explicada pelo calor específico de cada um; valores de 0,47 kcal/kg.°C e 0,58 kcal/kg.°C para óleo de girassol e acetato de etila, respectivamente, indicam que o óleo de girassol precisa de menos energia para atingir maiores temperaturas (SZABO et al., 2022).

No óleo de girassol, a concentração de carotenoides aumentou com o aumento da temperatura, contudo, a 70 °C e 90 °C, os resultados foram semelhantes. Isso pode estar relacionado à saturação da solução, pois existe um limite de extração para cada relação de sólido/solvente. No acetato de etila, a amplitude de temperatura alcançada foi menor que a do óleo de girassol, dessa forma, esse parâmetro não foi considerável, pois na mesma temperatura de 50 °C obtém-se diferentes concentrações. O comportamento da extração em relação à temperatura está ilustrado na Figura 11.



**Figura 11:** Teor de carotenoides totais obtidos por extração convencional com solvente óleo de girassol (OG) e acetato de etila (AE) em função da temperatura de extração.

Embora a alta viscosidade dos óleos vegetais reduza a difusividade do solvente, o aumento da temperatura pode minimizar esse obstáculo, pois com o aumento do movimento térmico entre as moléculas, a força intermolecular é diminuída, ocasionando a queda da viscosidade (SILVA et al., 2020). Esse fato explica uma maior concentração de carotenoides no óleo de girassol com o aumento da temperatura. Brock et al. (2008) relataram uma queda de 58 mPa.s a 20°C para 12,6 mPa.s a 70°C de viscosidade do óleo de girassol. Valores semelhantes para o óleo de semente de uva também foram reportados por Szabo et al. (2022), onde ocorreu uma queda de 46,6 mPa.s a 20°C para 22,7 mPa.s a 50°C.

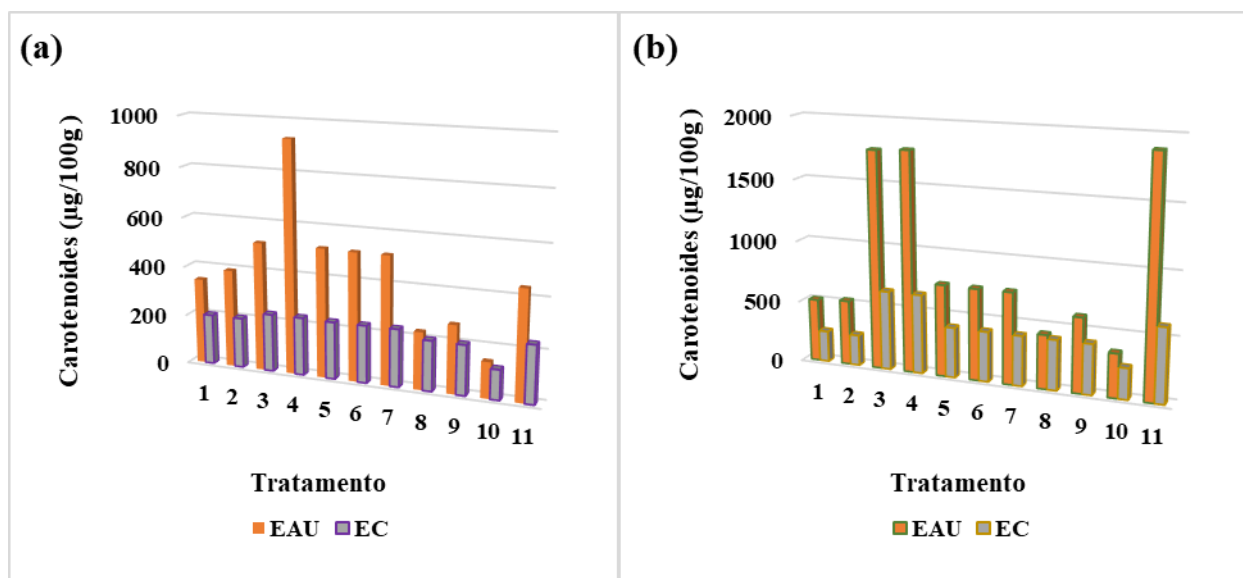
Entretanto, existe uma controvérsia na literatura em torno da influência da temperatura nos processos de extração de diversos compostos. De acordo com Jerman et al. (2010), houve um aumento da eficiência de extração com óleo vegetal em temperaturas de até 45°C para compostos fenólicos de azeitona, contrariando Zhang et al. (2009), que relataram a redução dos mesmos compostos na mesma faixa de temperatura, utilizando amêndoa como matéria-prima. De acordo com Spigno et al. (2007), um aumento na temperatura favorece a extração devido ao aumento da solubilidade do soluto e do coeficiente de difusão, mas, além de um certo nível de temperatura, os carotenoides podem ser degradados. Zhang et al. (2011) verificaram que o rendimento da extração com óleo de girassol ocorreu com o aumento da temperatura, chegando a 80 °C, enquanto Rostagno et al. (2007) descreveram a degradação de carotenoides nessa mesma faixa de temperatura. Goula et al. (2017) estudaram a extração de carotenoides de cascas de romã em óleo de girassol no intervalo de 40 °C a 60 °C, obtendo maiores concentrações com o aumento da temperatura.

Dessa forma, nota-se que a temperatura é um fator importante e individual de cada matriz estudada, de cada tecnologia aplicada e composto a ser recuperado. Nesse trabalho, portanto, observa-se uma tendência positiva com o aumento da temperatura para a extração de carotenoides de resíduo caqui. É importante destacar que não seria interessante utilizar um tempo acima de 300 segundos (5 minutos), pois a partir dessa faixa de tempo, a temperatura atinge valores que podem degradar os carotenoides, além de ocorrer uma possível evaporação do acetato de etila, que possui ponto de ebulição de 77 °C. Ademais, no óleo de girassol, em temperaturas acima de 90 °C, pode ocorrer a oxidação lipídica, ocasionando mudanças físicas e químicas. O maior teor obtido com o acetato de etila foi aproximadamente três vezes maior que com o óleo de girassol, em temperaturas mais baixas. Isso mostra que a eficiência da extração sólido-líquido está mais relacionada à natureza do solvente do que as condições de tempo e temperatura. Szabo et al. (2022) estudaram a extração de carotenoides de resíduos de

tomate, em banho ultrassônico, comparando a eficiência do processo com acetato de etila (1549  $\mu\text{g}/100\text{g}$  base seca), lactato de etila (1547  $\mu\text{g}/100\text{g}$  base seca) e hexano (1393  $\mu\text{g}/100\text{g}$  base seca) no tempo de 10 minutos e temperatura de 35°C. O acetato de etila se mostrou mais eficiente em todos os experimentos, e também foi levada em consideração a possibilidade de evaporar o solvente a 35°C e 150 mbar de pressão, para a obtenção de um extrato concentrado com possível aplicação como corante natural com propriedades antioxidantes.

### 5.3.3 Extração assistida por ultrassom x Extração sólido-líquido convencional

A Figura 12 mostra a comparação dos teores de carotenoides totais obtidos nos dois tipos de extrações e com os dois solventes.



**Figura 12:** Comparação da EAU e sólido-líquido convencional em óleo de girassol (a) e acetato de etila (b).

Nos dois solventes, em todas as condições propostas, a EAU foi mais eficiente na extração de carotenoides totais. As situações em que a recuperação ocorreu com menos diferença entre os processos foram no ensaio 8, que utilizou a menor potência (80W), e no ensaio 10, que utilizou o menor tempo (11 segundos). Para o óleo de girassol, o ultrassom se mostrou quatro vezes mais eficiente que a extração convencional sólido-líquido, enquanto com o acetato de etila os valores foram triplicados. Goula et al. (2017) encontraram resultados semelhantes, analisando a eficiência da extração sólido-líquido utilizando hexano como

solvente comparativamente à EAU com óleo de girassol, concluindo que foi preciso realizar quatro vezes a extração convencional para obter a maior concentração obtida em apenas uma na EAU. Santos (2019) encontrou valores de 9912,28 µg/100g na EAU com diclorometano de carotenoides de goiaba, com potência de 92,4W e tempo de 20 minutos, em contraste com a extração convencional sólido-líquido, que levou 8 horas de processo para alcançar 6693 µg/100g. Chutia et al. (2020) defenderam que a extração convencional com azeite de oliva na recuperação de carotenoides em cascas de maracujá precisaria de 8 horas para alcançar os valores obtidos em 40 minutos na EAU. Esses dados demonstram que o uso do ultrassom pode ocasionar a redução de custos, uma vez que a extração convencional requer maiores tempos de operação, resultando em maiores gastos de energia.

#### **5.3.4 Análise instrumental de cor**

A cor é um atributo importante, pois é um fator determinante para a aceitação e intenção de compra pelo consumidor (MENDONÇA et al., 2015). Nesse estudo, a análise de cor foi fundamental para compreensão da influência dos parâmetros utilizados sobre as cores dos extratos. Os valores encontrados para os parâmetros L, a e b nos dois solventes e nos dois tipos de extração estão apresentados na Tabela 10.

Todos os extratos obtidos exibiram coloração mais amarelada, o que pode ser observado pelos valores do parâmetro b\*, que são maiores que os valores de a\*. Comparando os dois tipos de extração, a aplicação do ultrassom dobrou ou triplicou os valores do parâmetro b\*, indicando um amarelamento das amostras, que pode ser explicado pela ruptura das células e membranas e pela quebra dos complexos cromoplásticos de proteínas-carotenoides, permitindo o vazamento do material celular (LIU et al., 2019).

Com o óleo de girassol, obtém-se o máximo valor de b\* de 37,66 no tempo de 300 segundos (5 minutos) pela extração sólido-líquido. Observa-se que triplicando o tempo, de 60 para 180 segundos a 50 °C, ocorre um aumento de 13,3 para 37,66. Comparativamente à EAU, o valor obtido foi aproximadamente o dobro, chegando a 73,88. Na EAU, nos tempos de 11 e 60 segundos com potências de 150 W e 100 W respectivamente, não houve um aumento tão expressivo do parâmetro b\*, o que foi observado a partir de 180 segundos. A extração sólido-líquido com acetato de etila não ocorreu com uma variação grande de temperatura, portanto o tempo foi a variável mais importante, com o máximo valor de b\* de 36,06 nos maiores tempos. Já na EAU, nenhuma variável foi significativa estatisticamente, contudo observa-se aumento



do valor de b\* com aumento do tempo, chegando a 93,85 com 329 segundos e potência de 150 W.

**Tabela 10:** Cor instrumental dos extratos de carotenoides de resíduo de caqui obtidos com diferentes solventes e processos.<sup>1</sup>

Amostra	P (W)	T (s)	TF (°C)	EAU L	EC L	EAU a	EC a	EAU b	EC b	
OG	1	100	60	50	60,53 ± 0,08 <sup>a</sup>	64,39 ± 0,02 <sup>b</sup>	4,40 ± 0,02 <sup>a</sup>	-0,37 ± 0,01 <sup>b</sup>	39,47 ± 0,14 <sup>a</sup>	13,3 ± 0,04 <sup>b</sup>
	2	200	60	50	61,06 ± 0,05 <sup>a</sup>	64,39 ± 0,02 <sup>b</sup>	3,40 ± 0,10 <sup>a</sup>	-0,37 ± 0,01 <sup>b</sup>	44,54 ± 0,03 <sup>a</sup>	13,3 ± 0,04 <sup>b</sup>
	3	100	300	90	58,88 ± 0,04 <sup>a</sup>	58,74 ± 0,01 <sup>b</sup>	12,10 ± 0,01 <sup>a</sup>	3,33 ± 0,01 <sup>b</sup>	70,14 ± 0,05 <sup>a</sup>	37,66 ± 0,05 <sup>b</sup>
	4	200	300	90	60,47 ± 0,03 <sup>a</sup>	58,74 ± 0,01 <sup>b</sup>	10,91 ± 0,01 <sup>a</sup>	3,33 ± 0,01 <sup>b</sup>	73,88 ± 0,08 <sup>a</sup>	37,66 ± 0,05 <sup>b</sup>
	5	150	180	70	60,9 ± 0,09 <sup>a</sup>	62,70 ± 0,66 <sup>b</sup>	7,92 ± 0,00 <sup>a</sup>	2,35 ± 0,02 <sup>b</sup>	58,94 ± 0,04 <sup>a</sup>	33,78 ± 0,2 <sup>b</sup>
	6	150	180	70	62,01 ± 0,08 <sup>a</sup>	62,70 ± 0,66 <sup>b</sup>	8,75 ± 0,02 <sup>a</sup>	2,35 ± 0,02 <sup>b</sup>	60,45 ± 0,08 <sup>a</sup>	33,78 ± 0,2 <sup>b</sup>
	7	150	180	70	61,42 ± 0,12 <sup>a</sup>	62,70 ± 0,66 <sup>b</sup>	7,43 ± 0,00 <sup>a</sup>	2,35 ± 0,02 <sup>b</sup>	58,16 ± 0,08 <sup>a</sup>	33,78 ± 0,2 <sup>b</sup>
	8	80	180	50	64,43 ± 0,06 <sup>a</sup>	62,14 ± 0,04 <sup>b</sup>	2,94 ± 0,00 <sup>a</sup>	1,72 ± 0,01 <sup>b</sup>	38,52 ± 0,02 <sup>a</sup>	29,91 ± 0,10 <sup>b</sup>
	9	220	180	50	60,69 ± 0,05 <sup>a</sup>	62,14 ± 0,04 <sup>b</sup>	7,60 ± 0,00 <sup>a</sup>	1,72 ± 0,01 <sup>b</sup>	57,97 ± 0,04 <sup>a</sup>	29,3 ± 0,04 <sup>b</sup>
	10	150	11	20	65,95 ± 0,13 <sup>a</sup>	64,39 ± 0,02 <sup>b</sup>	1,21 ± 0,01 <sup>a</sup>	-0,26 <sup>b</sup> ± 0,01	31,29 ± 0,02 <sup>a</sup>	13,3 ± 0,04 <sup>b</sup>
	11	150	329	90	62,62 ± 0,07 <sup>a</sup>	58,74 ± 0,01 <sup>b</sup>	5,53 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,33 ± 0,01 <sup>b</sup>	49,36 ± 0,01 <sup>a</sup>	37,66 ± 0,05 <sup>b</sup>
AE	1	100	60	25	59,85 ± 0,28 <sup>a</sup>	61,14 ± 0,04 <sup>b</sup>	4,26 ± 0,02 <sup>a</sup>	-1,71 ± 0,01 <sup>b</sup>	84,78 ± 0,20 <sup>a</sup>	30,21 ± 0,23 <sup>b</sup>
	2	200	60	25	56,35 ± 0,03 <sup>a</sup>	61,74 ± 0,23 <sup>b</sup>	6,27 ± 0,02 <sup>a</sup>	-1,71 ± 0,01 <sup>b</sup>	87,10 ± 0,20 <sup>a</sup>	30,21 ± 0,23 <sup>b</sup>
	3	100	300	50	56,40 ± 0,38 <sup>a</sup>	62,06 ± 0,11 <sup>b</sup>	7,77 ± 0,03 <sup>a</sup>	-1,26 ± 0,01 <sup>b</sup>	70,05 ± 0,64 <sup>a</sup>	36,06 ± 0,3 <sup>b</sup>
	4	200	300	50	57,64 ± 0,21 <sup>a</sup>	62,06 ± 0,11 <sup>b</sup>	10,00 ± 0,01 <sup>a</sup>	-1,26 ± 0,01 <sup>b</sup>	89,72 ± 0,20 <sup>a</sup>	36,06 ± 0,3 <sup>b</sup>
	5	150	180	50	59,26 ± 0,16 <sup>a</sup>	62,51 ± 0,08 <sup>b</sup>	4,37 ± 0,01 <sup>a</sup>	-1,35 ± 0,01 <sup>b</sup>	82,65 ± 0,07 <sup>a</sup>	35,51 ± 0,07 <sup>b</sup>
	6	150	180	50	57,28 ± 0,02 <sup>a</sup>	62,51 ± 0,08 <sup>b</sup>	8,61 ± 0,00 <sup>a</sup>	-1,35 ± 0,01 <sup>b</sup>	82,90 ± 0,20 <sup>a</sup>	35,51 ± 0,07 <sup>b</sup>
	7	150	180	50	60,15 ± 0,06 <sup>a</sup>	62,51 ± 0,08 <sup>b</sup>	4,33 ± 0,01 <sup>a</sup>	-1,35 ± 0,01 <sup>b</sup>	82,02 ± 0,11 <sup>a</sup>	35,51 ± 0,07 <sup>b</sup>
	8	80	180	50	62,74 ± 0,05 <sup>a</sup>	62,51 ± 0,08 <sup>b</sup>	0,03 ± 0,01 <sup>a</sup>	-1,35 ± 0,01 <sup>b</sup>	58,82 ± 0,11 <sup>a</sup>	35,51 ± 0,07 <sup>b</sup>
	9	220	180	50	61,38 ± 0,02 <sup>a</sup>	62,51 ± 0,08 <sup>b</sup>	3,51 ± 0,01 <sup>a</sup>	-1,35 ± 0,01 <sup>b</sup>	76,79 ± 0,06 <sup>a</sup>	35,51 ± 0,07 <sup>b</sup>
	10	150	11	25	63,74 ± 0,21 <sup>a</sup>	61,74 ± 0,23 <sup>b</sup>	-0,4 ± 0,01 <sup>a</sup>	-1,71 ± 0,01 <sup>b</sup>	53,84 ± 0,19 <sup>a</sup>	30,21 ± 0,23 <sup>b</sup>
	11	150	329	50	62,88 ± 0,02 <sup>a</sup>	62,06 ± 0,11 <sup>b</sup>	3,4 ± 0,02 <sup>a</sup>	-1,26 ± 0,01 <sup>b</sup>	93,85 ± 0,07 <sup>a</sup>	36,06 ± 0,03 <sup>b</sup>

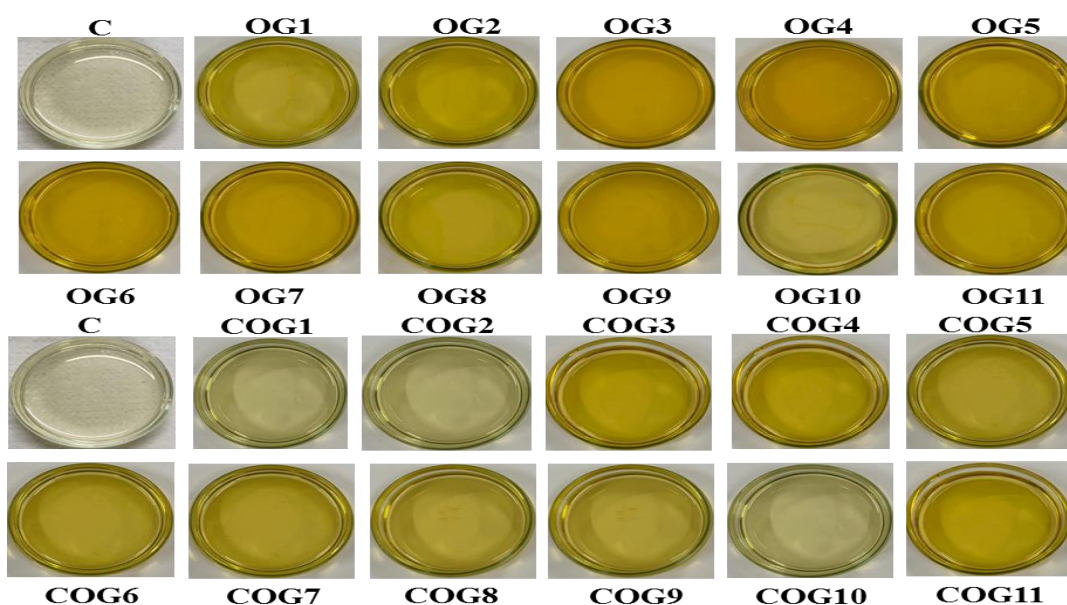
1= valores médios da triplicata.

Letras minúsculas diferentes na mesma linha com o mesmo parâmetro diferem estatisticamente pelo teste de tukey com significância de 95%. OG: Óleo de girassol; AE: Acetato de etila; P: potência T: tempo; TF: temperatura final; EUA: extração assistida por ultrassom; EC: Extração convencional sólido-líquido.

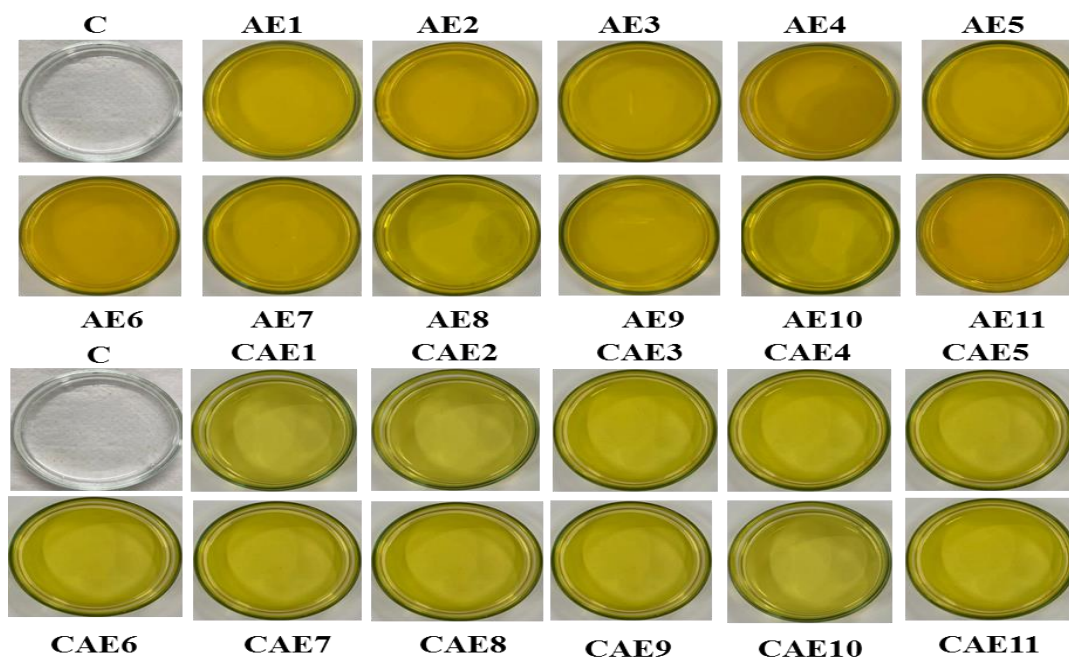
Os valores máximos de carotenoides totais obtidos em óleo de girassol (ensaio 4) e acetato de etila (ensaio 11) condizem com os valores máximos encontrados para o parâmetro b. Esses resultados indicam que os valores de carotenoides totais estão relacionados à intensidade da cor amarela dos extratos. Resultados semelhantes foram reportados por Lara-Abia et al., (2022), que concluíram que os extratos de óleo de girassol com as cores mais intensas continham maiores concentrações de carotenoides de mamão após a aplicação do ultrassom.

Nowacka et al. (2016) observaram melhor retenção da cor em amostras de cenoura tratadas com ultrassom em comparação com a extração convencional.

Nas extrações convencionais, notam-se valores de  $a^*$  negativos, mais expressivos no acetato de etila, que demonstram uma tendência à cor verde, que pode ser explicada pela ausência dos efeitos causados no ultrassom, dificultando a extração dos carotenoides. Esse efeito pode ter ocorrido devido à cor do solvente puro, uma vez que o óleo de girassol possui coloração levemente amarelada, aumentando os valores de  $a^*$ , enquanto o acetato de etila é completamente incolor, proporcionando valores um pouco menores. Seguindo o mesmo raciocínio, os valores encontrados para o parâmetro L foram próximos a 60, com um ligeiro aumento no ultrassom em óleo de girassol, que indica um escurecimento do extrato. Nas Figuras 13 e 14 podem ser vistas as fotografias dos extratos obtidos e a coloração dos mesmos.



**Figura 13:** Coloração dos extratos ricos em carotenoides em óleo de girassol. C: controle; OG: extração assistida por ultrassom com óleo de girassol; COG: extração convencional com óleo de girassol.



**Figura 14:** Coloração dos extratos ricos em carotenoides em acetato de etila. C: controle; AE: extração assistida por ultrassom com acetato de etila; CAE: extração convencional com acetato de etila.

## 6. ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise de superfície de resposta e de contorno foi realizada para a extração assistida por ultrassom em função das respostas carotenoides totais e análise instrumental de cor (parâmetro b) em cada solvente.

Os resultados apresentados nas Tabelas 11, 12, 13 e 14 descrevem a análise dos coeficientes de regressão e variação do modelo fatorial para o rendimento da extração de carotenoides totais e o parâmetro de cor do extrato de caqui. Os valores mais e menos de um coeficiente de regressão descrevem correlações positivas e negativas entre a variável independente correspondente e a variável resposta, respectivamente. Verificou-se altas correlações entre os valores experimentais e os valores previstos para o rendimento de extração de carotenoides totais usando óleo de girassol ( $R^2 = 0,9924$ ) e acetato de etila ( $R^2 = 0,9960$ ).

Em relação a extração de carotenoides utilizando óleo de girassol, os coeficientes de regressão do modelo indicaram que o rendimento da extração foi negativamente correlacionado com tempo de extração e potência. No entanto, somente o tempo de extração e o efeito interativo do tempo x potência influenciaram significativamente o rendimento de carotenoides ( $p < 0,05$ ). Por outro lado, ao se utilizar acetato de etila na extração dos carotenoides, os coeficientes de

regressão mostraram que a extração de carotenoides teve uma correlação positiva com as variáveis resposta. Mas, somente o tempo de extração influenciou de forma significativa.

Na análise da cor dos extratos, os coeficientes de regressão do modelo mostram que o parâmetro b da cor dos extratos de óleo de girassol foi positivamente associado com a potência e negativamente com o tempo de extração enquanto para os extratos de acetato de etila, o parâmetro b da cor foi positivamente correlacionado com ambas as variáveis independentes. Entretanto, nenhuma variável independente foi significativa tanto na extração com óleo de girassol quanto com acetato de etila. Os coeficientes de variação foram de 0,9780 e 0,5354 para o óleo de girassol e acetato de etila respectivamente.

## 6.1 Extração assistida por ultrassom de carotenoides com óleo de girassol

**Tabela 11:** Coeficientes de regressão para a resposta carotenoides totais da extração assistida por ultrassom com óleo de girassol.

Fator	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim. Conf. -95%	Lim. Conf. +95%
Média	333,36	38,51	8,6	0,01	167,66	499,07
Potência	-0,42	0,24	-1,74	0,22	-1,48	0,62
Minutos	-48,38	10,75	-4,49	0,05	-94,65	-2,11
Potência x minutos	0,91	0,06	13,43	0,005	0,62	1,2

O modelo encontrado está demonstrado na Equação 3.

$$Cto = 333,36 - 0,42P - 48,38T + 0,91PT$$

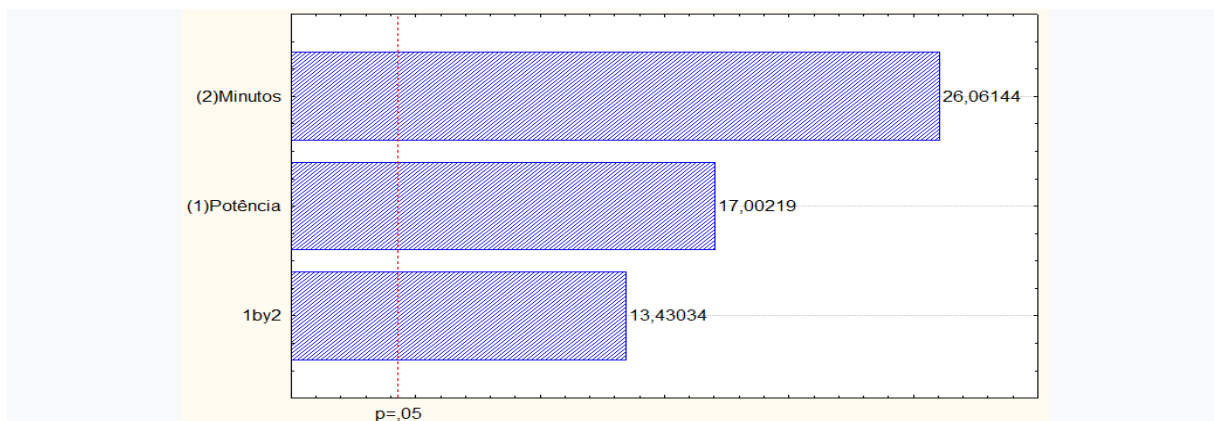
Equação 3

Onde:

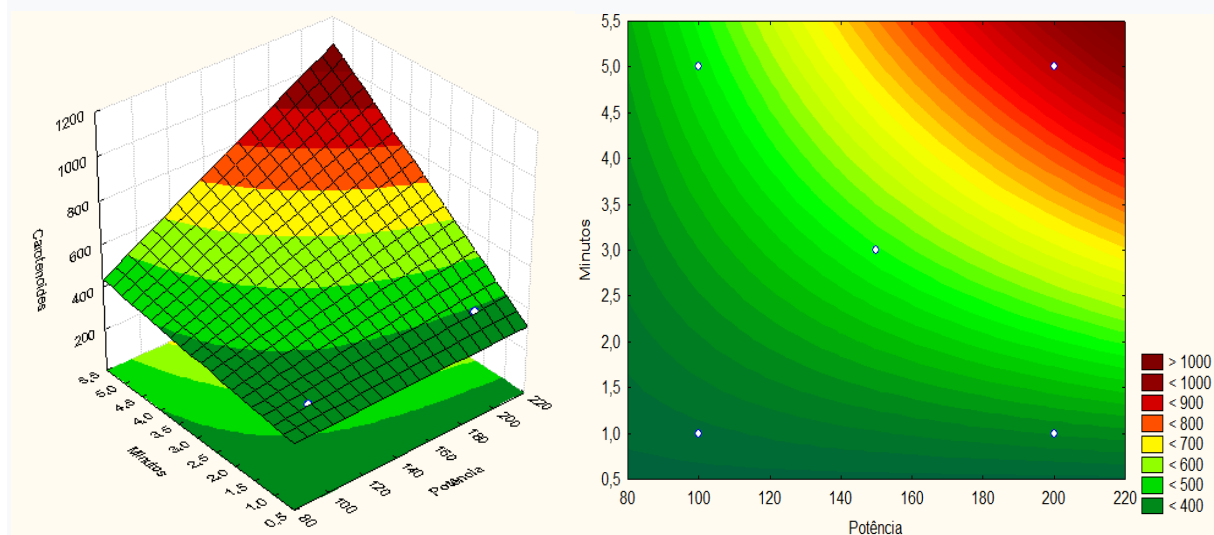
Cto: carotenoides totais;

P: potência;

T: tempo.



**Figura 15:** Diagrama de Pareto para resposta carotenoide em óleo de girassol na extração assistida por ultrassom.



**Figura 16:** Superfície de resposta (esquerda) e contorno (direita) para carotenoides totais em óleo de girassol na extração assistida por ultrassom.

## 6.2 Extração assistida por ultrassom de carotenoides com acetato de etila

**Tabela 12:** Coeficientes de regressão para a resposta carotenoides totais da extração assistida por ultrassom com acetato de etila.

Fator	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim. Conf. -95%	Lim. Conf. +95%
Média	2,24	171,04	0,013	0,99	-733,7	738,20
Potência	0,17	1,08	0,164	0,88	-4,506	4,865
Minutos	313,52	47,75	6,565	0,02	108,04	519
Potência x minutos	-0,005	0,30	-0,019	0,98	-1,305	1,293

O modelo encontrado está demonstrado na Equação 4.

$$Cta = 2,24 + 0,17P + 313,52T - 0,005PT$$

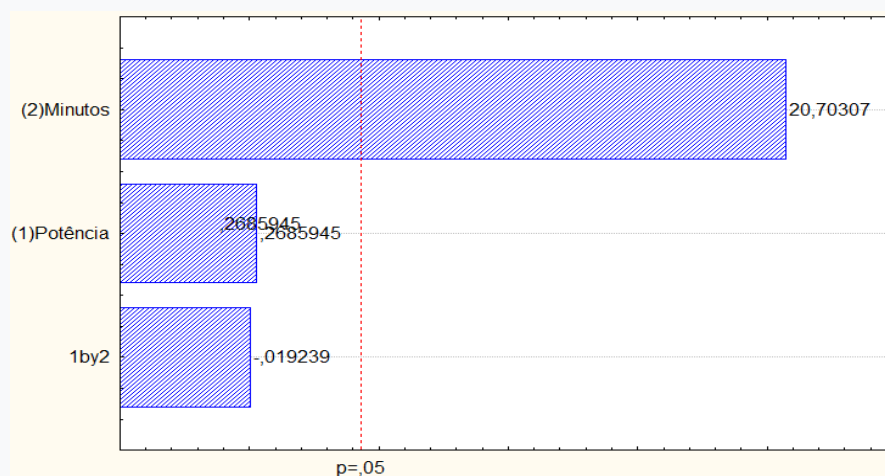
Equação 4

Onde:

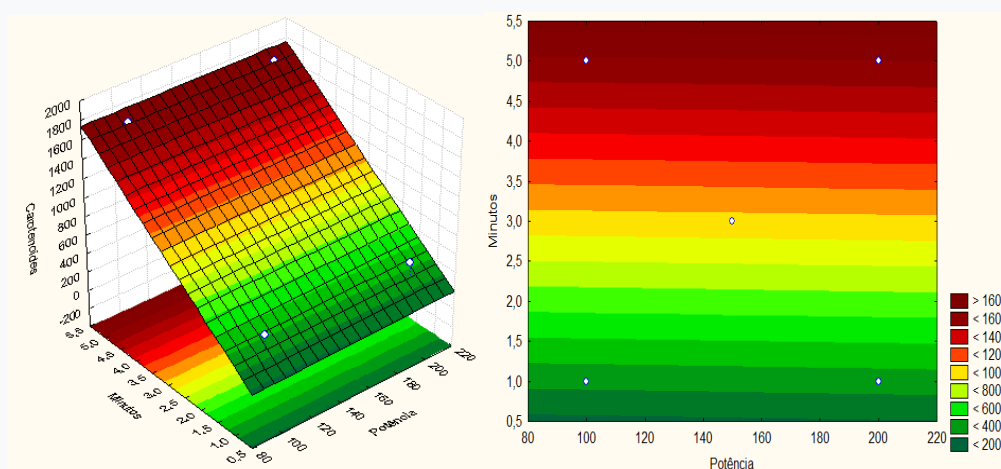
Cta: carotenoides totais;

P: potência;

T: tempo.



**Figura 17:** Diagrama de Pareto para resposta carotenóide em acetato de etila na extração assistida por ultrassom.



**Figura 18:** Superfície de resposta (esquerda) e contorno (direita) para carotenoides totais em acetato de etila na extração assistida por ultrassom.

## 6.3 Coloração dos extratos

### 6.3.1 Óleo de girassol

**Tabela 13:** Coeficientes de regressão para o parâmetro b da extração assistida por ultrassom com óleo de girassol.

Fator	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim. Conf. -95%	Lim. Conf. +95%
Média	42,59	8,99	4,73	0,04	3,87	81,30
Potência	-0,05	0,05	-0,94	0,44	-0,29	0,19
Minutos	7,01	2,49	2,80	0,10	-3,72	17,74
Potência x minutos	0,003	0,01	0,20	0,85	-0,06	0,07

O modelo representativo do parâmetro b em função da potência e do tempo no óleo de girassol está exposto na Equação 5.

$$Bo = 42,59 - 0,05P + 7,01T + 0,003PT$$

Equação 5

Onde:

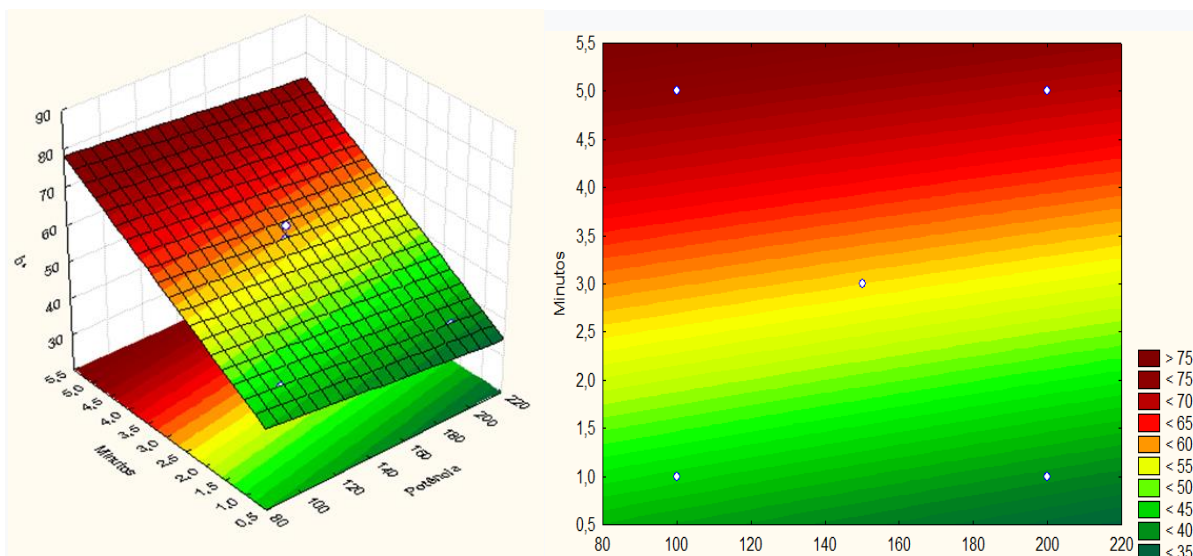
Bo: parâmetro b;

P: potência;

T: tempo.

A superfície de resposta e a superfície de contorno (Figura 19) mostram o comportamento da cor amarela nas condições em estudo.





**Figura 19:** Superfície de resposta (esquerda) e contorno (direita) para o parâmetro b em óleo de girassol na extração assistida por ultrassom.

### 6.3.2 Acetato de etila

**Tabela 14:** Coeficientes de regressão para o parâmetro b da extração assistida por ultrassom com acetato de etila.

Fator	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim. Conf. -95%	Lim. Conf. +95%
Média	81,76	15,19	5,38	0,03	16,40	147,13
Potência	0,018	0,096	0,18	0,86	-0,39	0,43
Minutos	0,72	4,21	0,17	0,87	-17,40	18,85
Potência x minutos	0,004	0,02	0,18	0,87	-0,10	0,11

O modelo representativo do parâmetro b em função da potência e do tempo no acetato de etila está exposto na Equação 6.

$$Ba = 81,76 + 0,018P + 0,72T + 0,004PT$$

Equação 6

Onde:

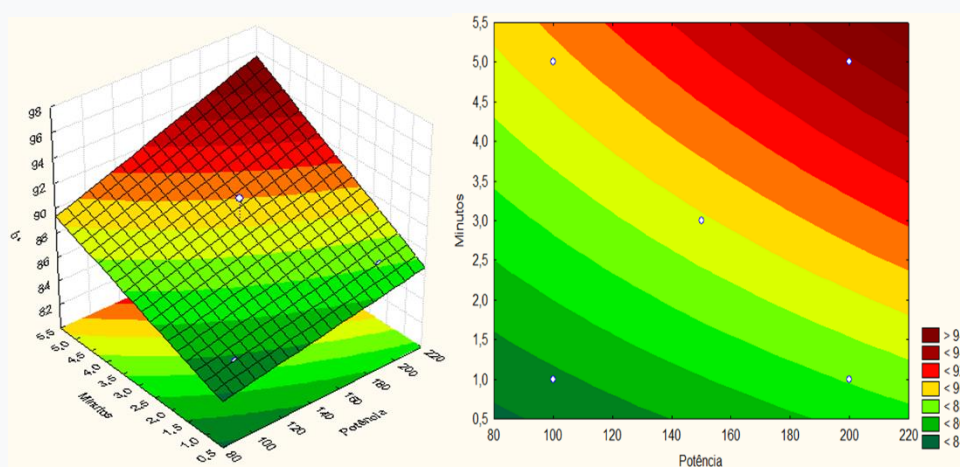
Ba: parâmetro b;

P: potência;

T: tempo.



A superfície de resposta e a superfície de contorno (Figura 20) mostram o comportamento da cor amarela nas condições em estudo.



**Figura 20:** Superfície de resposta (esquerda) e contorno (direita) para b em acetato de etila na extração assistida por ultrassom.

## 7. CONCLUSÕES

A extração assistida por ultrassom se mostrou eficiente na recuperação de carotenoides do resíduo de caqui, apresentando teores de carotenoides totais aproximadamente três vezes maior do que o processo de extração convencional. O tratamento que apresentou melhores resultados dentro do planejamento proposto foi 150 W de potência por 329 segundos a 50 °C com o solvente acetato de etila.

O acetato de etila foi o solvente mais adequado, extraindo cerca de 50% a mais no teor de carotenoides totais. Embora o acetato de etila tenha obtido os melhores resultados, o óleo de girassol também se mostrou eficiente na extração, podendo ser aproveitado posteriormente.

A cor dos extratos obtidos com o ultrassom foi mais intensa e os maiores valores obtidos do parâmetro b estão relacionados aos extratos que possuíram aos maiores teores de carotenoides totais.

A utilização do resíduo do caqui na recuperação de carotenoides se mostrou promissora, uma vez que os extratos obtidos possuem potencial para serem aplicados como corante natural. Foi possível realizar um processo que pode acarretar em menor custo e menor impacto, tanto para a saúde humana quanto para o ambiente, pela utilização de solventes verdes em menores quantidades, e menores tempos de operação.

## 8. REFERÊNCIAS

- ALARCÓN-ROJO, A. D. Power ultrasound in meat processing. *Meat Science*, v. 107, p. 86–93, 2015.
- ALMEIDA, H. H. S.; BARROS, L.; BARREIRA, J. C. M.; CALHELHA, R. C.; HELENO, S. A.; SAYER, C.; MIRANDA, C. G.; LEIMANN, F. V.; BARREIRO, M. F.; FERREIRA, I. C. F. R. Bioactive evaluation and application of different formulations of the natural colorant curcumin (E100) in a hydrophilic matrix (yogurt). **Food Chem**, v. 261, p. 224–232, 2018.
- ANTUNES, R. C.; REIS, R. B.; GONÇALVES, L. C.; RODRIGUES, J. A. S.; RODRIGUEZ, N. M.; BORGES, A. L. C. C.; BORGES, I. Modificações na composição química e padrão de fermentação em silagens de seis híbridos de milho. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 5, n.3, p. 422-430, 2006.
- AQUINO, A. C. M. S.; MÓES, R. S.; LEÃO, K. M. M.; FIGUEIREDO, A. V. D.; CASTRO, A. A. Avaliação físico-química e aceitação sensorial de biscoitos tipo cookies elaborados com farinha de resíduos de acerola. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 69, n. 3, p.379-386, 2010.
- ARIMBOOR, R. Red pepper (*Capsicum annum*) carotenoids as a source of natural food colors: analysis and stability - a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 3, p. 1258–1271, 2015.
- AOAC. **Official Methods of Analysis**. Arlington, VA, USA: Association of Official Analytical Chemist, 2005.
- AOAC. **Official Methods of Analysis**. Arlington, VA, USA: Association of Official Analytical Chemist, 2010.
- AOAC. **Official Methods of Analysis**. Arlington, VA, USA: Association of Official Analytical Chemist, 2016.
- BARBOSA, Mayra Cristina Freitas. **Caracterização de caquis ‘Giombo’ e ‘Rama forte’ produzidos no semiárido nordestino**. Orientador: Patrícia Lígia Dantas de Moraes. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2019.
- BHIMJIYANI, V. H.; BORUGADDA, V. B.; NAIK, S.; DALAI, A. K. Enrichment of flaxseed (*Linum usitatissimum*) oil with carotenoids of sea buckthorn pomace via ultrasound-assisted

extraction technique: Enrichment of flaxseed oil with sea buckthorn. **Curr. Res. Food Sci**, v. 4, p. 478–488, 2021.

BORDIGA, M.; TRAVAGLIA, F.; GIUFFRIDA, D.; MANGRAVITI, D.; RIGANO, F.; MONDELLO, L.; ARLORIO, M.; COISSON, J. D. Characterization of peel and pulp proanthocyanidins and carotenoids during ripening in persimmon “KakiTipo” cv, cultivated in Italy. **Food Research International**, v. 120, p. 800-809, 2019.

BOTELLA, S.; CHAMBA, B.; LA CASA, L.; BERMEJO, J.; MARTÍ, N.; MATÍNEZ, M. C.; VALERO, M.; SAURA, D. **Pharmaceutics**, v. 2, p. 11-13 2021.

BRASIL. Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. Perdas e desperdício de alimentos. Disponível em <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/sustentabilidade/perdas-e-desperdicio-de-alimentos>>. Acesso em: 07 de abril de 2022.

BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZARKZEVSKI, C.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; DE OLIVEIRA, J. V. Experimental measurements of viscosity and thermal conductivity of vegetable oils. **Food Science and technology**, v. 28, p. 3, 2008.

CHAROUX, C. M. G. Applications of airborne ultrasonic technology in the food industry. **Journal of Food Engineering**, v. 208, p. 28–36, 2017.

CHEMAT, F. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 540–560, 2017.

CHEN, X. N.; FAN, J. F.; YUE, X.; WU, X. R.; LI, L. T. Radical scavenging activity and phenolic compounds in persimmon (*Diospyros kaki* L. cv. Mopan). **Journal of Food Science**, 2008.

CHEN, Z. G.; GUO, X. Y.; WU, T. A novel dehydration technique for carrot slices implementing ultrasound and vacuum drying methods. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 30, p. 28-34, 2016.

CHRANIOTI, C.; NIKOLOUDAKI, A.; TZIA, C. Saffron and beetroot extracts encapsulated in maltodextrin, gum Arabic, modified starch and chitosan: Incorporation in a chewing gum system. **Carbohydr. Polym**, v. 127, p. 252–263, 2015.

CHUNG, C.; ROJANASASITHARA, T.; MUTILANGI, W.; MCCLEMENTS, D. J. Stabilization of natural colors and nutraceuticals: Inhibition of anthocyanin degradation in model beverages using polyphenols. **Food Chem**, v. 212, p. 596–603, 2016.

CHUTIA, H.; MAHANTA, C. L. Green ultrasound and microwave extraction of carotenoids from passion fruit peel using vegetable oils as a solvent: Optimization, comparison, kinetics, and thermodynamic studies. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, 2020.

CHUYEN, H. V.; ROACH, P. D.; GOLDING, J. B.; PARKS, S. E.; NGUYEN, M. H. Ultrasound-Assisted Extraction of GAC Peel: An Optimization of Extraction Conditions for Recovering Carotenoids and Antioxidant Capacity. **MDPI**, 2019.

COELHO, T. L. S.; SILVA, D. S. N.; DOS SANTOS, J. M. J.; DANTAS, C.; NOGUEIRA, A. R. A.; JÚNIOR, C. A. L.; VIEIRA, E. C. Multivariate optimization and comparison between conventional extraction (CE) and ultrasonic-assisted extraction (UAE) of carotenoid extraction from cashew apple. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 84, 2022.

CONESA, C.; LAGUARDA, N.; FITO, P.; SEGUI, L. Evaluation of Persimmon (*Diospyros kaki* Thunb. cv. RojoBrillante) Industrial Residue as a Source for Value Added Products. **Springer Nature**, 2019.

DEUS, Gilcileia Inácio de. **Efeitos da temperatura de secagem nos teores de compostos cianogênicos totais e fibra alimentar de casca de maracujá**. Orientador: Maria Sebastiana Silva. 2011. Dissertação (mestrado). Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás, Goiás, 2011.

DOS SANTOS, S. M. C.; MALUF, R. S. J. Insegurança Alimentar e Covid-19 no Brasil. São Paulo: Rede Brasileira de Pesquisa em Soberania e Segurança Alimentar. (Rede PENSSAN), 2021. Disponível em: <[http://olheparaafome.com.br/VIGISAN\\_Inseguranca\\_alimentar.pdf](http://olheparaafome.com.br/VIGISAN_Inseguranca_alimentar.pdf)>.

DREHER, M. L. Whole Fruits and Fruit Fiber Emerging Health Effects. **Nutrients**, 2018.

DU, J.; DANG, M.; KHALIFA, I.; DU, X.; XU, YUJUAN.; LI, C. Persimmon tannin changes the properties and the morphology of wheat gluten by altering the cross-linking, and the secondary structure in a dosedependent manner. **Food Research International**, v. 137, 2020.

ELETR, A. A.; SILIHA, H. A. E.; ELSHOBARGY, G. A.; GALAL, G. A. Evaluation of lycopene extracted from tomato processing waste as a natural antioxidant in some bakery products. Zagazig. **J. Agric. Res**, v. 44, p.1389–1401, 2017.

ELIAS, N. F.; BERBERT, P. A.; MOLINA, M. A. B.; VIANA, A. P.; DIONELLO, R. G.; QUEIROZ, V. A. A. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 2008.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Global Food Loss and Waste, Food Loss Index. Rome, 2016. Disponível em: <https://www.fao.org/sustainable-development-goals/indicators/12.3.1/en/>. Acesso em 10 abril 2022.

FU, L.; LU, W. Q.; ZHOU, X. M. Phenolic Compounds and in Vitro Antibacterial and Antioxidant Activities of Three Tropic Fruits: Persimmon, Guava, and Sweetsop. **Biomed Res. Int.** 2016.

GARCIA, C. E. R.; BOLOGNESI, V. J.; DIAS, J. F.; MIGUEL, O. G.; COSTA, C. K. Carotenoids bixin and norbixin from annatto (*Bixa orellana* L.) as antioxidants in meat products. **Ciência Rural**, v. 42, p. 1510-1517, 2012.

GIORDANI, E.; DOUMETT, S.; NIN, S.; DEL BUBBA, M. A Review of Analytical Methods and Current Knowledge of Fruit Composition and Health Benefits. **Food Research International**, v. 44, p. 1752–1767, 2011.

GIORDANI, E.; DOUMETT, S.; NIN, S.; DEL BUBBA, M. Selected primary and secondary metabolites in fresh persimmon (*Diospyros kaki* Thunb.): a review of analytical methods and current knowledge of fruit composition and health benefits. **Food Research Internacional**, p. 1752–1767, 2011.

GOMES, F. S.; SILVA, L. O. M.; BERES, C.; PAGANI, M. M.; BRÍGIDA, A. I. S.; SANTIAGO, M. C. P. A.; PACHECO, S.; GODOY, R. L. O.; CABRAL, L. M. C. Processing tomato waste as a potential bioactive compounds source: phenolic compounds, antioxidant capacity and bioaccessibility studies. **Ciência Rural**, v.52, n. 2, 2022.

GOÑI, I.; SERRANO, J.; SAURA-CALIXTO, F. Bioaccessibility of  $\beta$ -Carotene, Lutein, and Lycopene from Fruits and Vegetables. **Journal of Agricultural and food chemistry**, v. 54, n. 15, p. 5382-5387, 2006.

GONZÁLEZ, E.; VEGARA, S.; MARTI, N.; VALERO, M.; SAURA, D. Physicochemical Characterization of Pure Persimmon Juice: Nutritional Quality and Food Acceptability. **Journal Food Science**, v. 80, p. 532- 539, 2015.

GONZÁLEZ, L. R.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.; PÉREZ-ÁLVAREZ, J.A.; VIUDA-MARTOS, M. Effect of particle size on phytochemical composition and antioxidant properties of two

persimmon flours from *Diospyros kaki* Thunb. vars. ‘RojoBrillante’ and ‘Triumph’ coproducts. **J. Sci. Food Agric.** 98, 504–510, 2018.

GOULA, A. M.; VERVERI, M.; ADAMOPOULOU, A.; KADERIDES, K. Green ultrasound-assisted extraction of carotenoids from pomegranate wastes using vegetable oils. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.34, p. 821–830, 2017.

GRYGORIEVA, O.; BRINDZA, J.; VIETORIS, V.; KUCELOVÁ, L.; TÓTH, D.; ABRAHAM, V.; HRICOVÁ, M. Morphological and Organoleptic Fruit Properties of Various Persimmon Species (*Diospyros* Spp.). **Potravinárstvo**, v.5, p. 11–19, 2011.

GU, H.; LI, C.; XU, Y.; HU, W.; CHEN, M.; WAN, Q. Structural features and antioxidant activity of tannin from persimmon pulp. **Food Research Internacional** , v. 41, p. 208-2017, 2008.

GUO, Y.; LIANG P.; TANG, Y.; ZHANG, M.; LI, B. Effects of postharvest deastringency and 1-methylcyclopropene treatments on membrane permeability, membrane-degrading enzymes and their encoding genes in persimmon (*Diospyros kaki*, cvMopanshi) fruit. **Scientia Horticulturae**, v. 297, 2022.

HAN, L.; QI, S.; LU, Z.; LI, L. Effects of immature persimmon (*Diospyros kaki* linn. F.) juice on the pasting, textural, sensory and color properties of rice noodles. **J. Texture Stud**, v. 43, p. 187–194, 2012.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção Agrícola Municipal. Disponível em <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/15/0?indicador=11911&localidade2=35> acesso em 06 de abril de 2021.

JERMAN, T; TREBŠE, P; VODOPIVEC, B. M. Ultrasound-assisted solid liquid extraction (USLE) of olive fruit (*Olea europaea*) phenolic compounds, **Food Chem**, v. 123, p. 175–182, 2010.

KACI, M.; ARAB-TEHRANY, E.; DESJARDINS, I.; BANON-DESOBRY, S.; DESOBRY, S. Emulsifier free emulsion: Comparative study between a new high frequency ultrasound process and standard emulsification processes. **Journal of Food Engineering**, v. 194, p. 109-118, 2017.

- KASHIF, M.; AKHTAR, N.; MUSTAFA, R. An Overview of Dermatological and Cosmeceutical Benefits of Diospyros Kaki and Its Phytoconstituents. **Rev. Bras. Farmacogn**, v. 27, p. 650–662, 2017.
- KIM, S. K.; LEE, G. D.; JEONG, S. K. Monitoring on fermentation of persimmon vinegar from persimmon peel. **Korean J. Food Sci. Technol**, v. 35, p. 642–647, 2003.
- KIM, Y.J.; LEE, S. J.; KIM, M. Y.; KIM, G. R.; CHUNG, H. S.; PARK, H. J.; KIM, M. O.; KWON, J. H. Physicochemical and organoleptic qualities of sliced-dried persimmons as affected by drying methods. **Korean J. Food Sci. Technol**, v. 41, p. 64–68, 2009.
- KIM, Y. C.; KIM, J. B.; CHO, K. J.; LEE, I. S.; CHUNG, S. K. Carotenoid content of Korean persimmon peel and their changes in storage, **Food Science and Biotechnology**, v. 11, n. 5, p. 477–479, 2002.
- KULTYS, E.; KUREK, M. A. Green Extraction of Carotenoids from Fruit and Vegetable Byproducts: A Review. **Molecules**, v. 27, p. 518, 2022.
- LARA-ABIA, S.; WELTI-CHANCES, J.; CANO, M. P.; Effect of Ultrasound-Assisted Extraction of Carotenoids from Papaya (*Carica papaya* L. cv. Sweet Mary) Using Vegetable Oils. **Molecules**, v. 27, p. 638, 2022.
- LINARES, G.; ROJAS, M. L. Ultrasound-assisted extraction of natural pigments from food processing by-products: a review. **Frontiers in nutrition**, v. 9, 2022.
- LIU, M.; YANG, K.; WANG, J.; ZHANG, J.; QI, Y.; WEI, X.; FAN, M. Young Astringent Persimmon Tannin Inhibits Methicillin-resistant *Staphylococcus Aureus* Isolated from Pork. **LWT – Food Sci. Technol**, v. 100, p. 48–5, 2019.
- Liu, M.; Yang, K.; Wang, J.; Zhang, J.; Qi, Y.; Wei, X.; Fan, M. Young O tanino adstringente do caqui inibe o *Staphylococcus aureus* resistente à meticilina isolado da carne de porco. **LWT – Food Sci. Tecnol**. 2019, 100, 48–55
- LOBO, F.A.T.; SILVA, V.; DOMINGUES, J.; RODRIGUES, S.; COSTA, V.; FALCÃO, D.; DE LIMA ARAÚJO, K.G. Inclusion complexes of yellow bell pepper pigments with  $\beta$ -cyclodextrin: Preparation, characterisation and application as food natural colorant. **J. Sci. Food Agric**, v. 98, p. 2665–2671, 2018.
- MAOKA, T. Carotenoids as natural functional pigments. **Journal of Natural Medicines**, v. 74, p. 1-76, 2020.

- MARTÍNEZ-LAS HERAS, R.; LANDINES, E. F.; HEREDIA, A.; CASTELLÓ, M. L.; ANDRÉS, A. Influence of drying process and particle size of persimmon fibre on its physicochemical, antioxidant, hydration and emulsifying properties. **J. Food Sci. Technol**, v. 54, p. 2902– 2912, 2017.
- MATHEUS, J. R. V.; ANDRADE, C. J.; MIYAHIRA, R. F.; FAI, A. E. C. Persimmon (*Diospyros Kaki L.*): Chemical Properties, Bioactive Compounds and Potential Use in the Development of New Products – A Review. **Food Reviews International**, 2020.
- MADHU, B.; SRINIVAS, M. S.; SRINIVAS, G.; JAIN, S. K. Ultrasonic technology and its applications in quality control, processing and preservation of food: A review. **Current Journal of Applied Science and Technology**, v. 32, p. 1-11, 2019.
- MAKKI, K.; DEEHAN, E. C.; WALTER, J.; BÄCKHED, F. The Impact of Dietary Fiber on Gut Microbiota in Host Health and Disease. **Cell Host Microbe**, v. 6, p. 705-715, 2018.
- MENDONÇA, V. Z.; DAIUTO, E. R.; FURLANETO, K, A.; RAMOS, J. A.; FUJITA, E.; VIEITES, R. L.; TECCHIO, M. A.; CARVALHO, L. R. Aspectos físico-químicos e bioquímicos durante o armazenamento refrigerado do caqui em atmosfera modificada passiva. **Pesquisas Agrárias e Ambientais**, v. 3, n. 01, p. 16, 2015.
- MENDONÇA, V. Z. **Métodos físicos na conservação de caqui cv. Kioto in natura e minimamente processado**. 2016. 125f. Tese (Doutorado em Ciências Agrônômicas) – Universidade Estadual Paulista. Botucatu. 2016.
- MUNERA, S.; ALEIXOS, N.; BESADA, C.; GÓMEZ-SANCHIS, J.; SALVADOR, A.; CUBERO, S.; BLASCO, J. Discrimination of astringent and deastringed hard ‘RojoBrillante’ persimmon fruit using a sensory threshold by means of hyperspectral imaging. **Journal of Food Engineering**, v. 263, p. 173–180, 2019.
- NOUR, V.; CORBU, A.R.; ROTARU, P.; KARAGEORGOU, I.; LALAS, S. Effect of carotenoids, extracted from dry tomato waste, on the stability and characteristics of various vegetable oils. **GrasasAceites**, v. 69, 2018.
- NOWACKA, M.; WEDZIK, M. Effect of ultrasound treatment on microstructure, colour and carotenoid content in fresh and dried carrot tissue. **Appl. Acoust**, v. 103, p. 163–171, 2016.



NUNES, J. S.; LINS, A. D. F.; GOMES, J. P.; SILVA, W. P.; SILVA, F. B. Influência da temperatura de secagem nas propriedades físico-química de resíduos abacaxi. **Revista Agropecuária Técnica**, v. 1, n. 1, p. 41-46, 2017.

PACHECO, P.; PEIXOTO, F. M.; BORGUINI, R. G.; NASCIMENTO, L. S. M.; BOBEDA, C. R. R.; SANTIAGO, M. C. P. A.; GODOY, R. L. O. Microscale extraction method for HPLC carotenoid analysis in vegetable matrices. **Scientia Agricola**, v. 71, p. 345-355, 2014.

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

PATIST, A.; BATES, D. Ultrasonic innovations in the food industry: From the laboratory to commercial production. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 9, n. 2, p. 147–154, 2008.

PAZNOCHT, L.; KOTÍKOVÁ, Z.; ŠULC, M.; LACHMAN, J.; ORSÁK, M.; ELIÁŠOVÁ, M.; MARTINEK, P. Free and esterified carotenoids in pigmented wheat, tritordeum and barley grains. **Food Chemistry**, v. 240, p. 670–678, 2018.

PIRES, T. C. S. P.; DIAS, M. I.; BARROS, L.; BARREIRA, J. C. M.; SANTOS-BUELGA, C.; FERREIRA, I. C. F. R. Incorporation of natural colorants obtained from edible flowers in yogurts. **LWT**, v 97, p. 668–675, 2018.

RANA, A.; PARMAR, M. Y.; ANITA RANA, C. Ultrasonic processing and its use in food industry: A review. **International Journal of Chemical Studies**, v.5, p. 1961–1968, 2017.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying na improved abts radical cátionsdecolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, v, 26, p. 1231-1237, 1999.

RESENDE, K. K. O.; S, S. S.; GUEDES, S. F.; LOSS, R. A. Cinética de secagem e avaliaçãofísico-química de fruta-pão (*Artocarpus altilis*) variedade semínífera. **Revista de agricultura neotropical**, v. 6, n. 1, p.74-81, 2018.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. *A Guide to Carotenoid Analysis in Foods*. 1st ed. Washington, DC, 2001.

ROSARIO, D. K. A.; DUARTE, A. L. A.; MADALAO, M. C. M.; LIBARDI, M. C.; TEIXEIRA, L. J. Q.; CONTE-JUNIOR, C. A.; BERNARDES, P. C. Ultrasound improves antimicrobial effect of sodium hypochlorite and instrumental texture on fresh-cut yellow melon. **Journal of Food Quality**, p. 1-7, 2018.

Sá, N. S.; Camilo, Y. M. V.; Damasceno, G. D. B.; & Nascimento, L. M. Caracterização pós-colheita de variedade de caqui produzidas no Cerrado de Goiás. **Agrarian**, v. 11, p. 324–327, 2018.

SANTOS, M. L.; MACHADO, A. V.; ALVES, F. M. S.; COSTA, A. L. Estudo físico-químico de maçã desidratada em secador convectivo. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 8 , n. 1 , p.30 – 37, 2013.

SILVA, G. S.; SANTOS, S. P. S.; BARBOSA, N. F. P.; SANTOS, R. G.; BERY, C. S.; SILVA, G. F. Secagem e caracterização físico-química da uva Crimson. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, XXXVII, 2015, São Paulo.

TIWARI, S.; UPADHYAY, N.; SINGH, A. K.; MEENA, G. S.; ARORA, S. Organic solvent-free extraction of carotenoids from carrot bio-waste and its physico-chemical properties. **J. Food Sci. Technol**, v. 56, p. 4678–4687, 2019.

ROSTAGNO, M. A.; PALMA, M.; BARROSO, C. G. Microwave assisted extraction of soy isoflavones, **Anal. Chim**, v. 588, p. 274–282, 2007.

RUFINO, M. S. M. et al. **Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre ABTS+**. Fortaleza: EmbrapaAgroindústria Tropical, p.4, 2007.

SACHINDRA, N. M.; MAHENDRAKAR, N. S. Stability of carotenoids recovered from shrimp waste and their use as colorant in fish sausage, **J. Food Sci. Technol**, v.47, p. 77-83, 2010.

SAINI, R.K.; KEUM, Y-S.; Carotenoid extraction methods: a review of recent developments, **Food Chemistry**, 2017.

SANTOS, A. D. D. C.; FONSECA, F. A.; DUTRA, L. M.; SANTOS, M. F. C.; MENEZES, L. R. A.; CAMPOS, F. R.; NAGATA, N.; AYUB, R.; BARISON, A. 1H HR-MAS NMR-based Metabolomics Study of Different Persimmon Cultivars (Diospyros Kaki) during Fruit Development. **Food Chemistry**, p. 511–519, 2018.

- SHARONI, Y. et al. Carotenoids and apocarotenoids in cellular signaling related to cancer: A review. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 56, n. 2, p. 259-269, 2016.
- SHI, H.; ZHANG, X.; CHEN, X.; FANG, R.; ZOU, Y.; WANG, D.; XU, W. How ultrasound combined with potassium alginate marination tenderizes old chicken breast meat: Possible mechanisms from tissue to protein. **Food Chemistry**, v. 328, p. 127-144, 2020.
- SILVA, H. R. P.; IWASSA, I. J.; MARQUES, J.; POSTAUE, N.; STEVANATO, N.; DA SILVA, C. Enrichment of sunflower oil with  $\beta$ -carotene from carrots: Maximization and thermodynamic parameters of the  $\beta$ -carotene extraction and oil characterization. **J.Food Process**, v. 44, p. 1–10, 2020.
- SINGH, A.; AHMAD, S.; AHMAD, A. Green extraction methods and environmental applications of carotenoids-a review, v. 77, n. 5, p. 62358–62393, 2015.
- SONG, J. et al. Degradation of carotenoids in dehydrated pumpkins as affected by different storage conditions. **Food Research International**, v. 107, p. 130-136, 2018.
- SOWMYA, R; SACHINDRA, N. M. Protective effect of shrimp carotenoids against ammonia stress in common carp, *Cyprinus carpio*, *Ecotoxicol.* **Environ**, p. 207–213, 2014.
- SPIGNO, G.; TRAMELLI, L.; DE FAVERI, D. M. Effects of extraction time, temperature and solvent concentration on antioxidant activity of grape marc phenolics, **J. Food Eng**, p 200–208, 2007.
- SZABO1, K.; TELEKY, B.; RANGA1, F.; ROMANO, I.; KHAOULA, H.; BOUDAYA, E.; LTAIEF, A. B.; AOUANI, W.; THIAMRAT, M.; VODNAR, D. C. Carotenoid Recovery from tomato processing by-products through green chemistry. **Molecules**, v. 27, p.37-71, 2022.
- TROJANOWSKA, A.; TSIBRANSKA, I.; DZHONOVA, D.; WROBLEWSKA, M.; HAPONSKA, M.; JOVANCIC, P.; MARTURANO, V.; TYLKOWSKI, B. Ultrasound-assisted extraction of biologically active compounds and their successive concentration by using membrane processes. **Chemical Engineering Research & Design**, v. 147, p. 378-389, 2019.
- THOO, Y. Y. Optimal binary solvent extraction system for phenolic antioxidants from Mengkudu (*Morinda citrifolia*) fruit. **Molecules**, v. 18, p. 7004-7022, 2013.

- VEBERIC, R.; JUHAR, J.; MIKULIC-PETKOVSEK, M.; STAMPAR, F.; SCHMITZER, V. Comparative study of primary and secondary metabolites in 11 cultivars of persimmon fruit (*Diospyros kaki* L.). **Food Chemistry**, v. 119, p. 477-483, 2010.
- WRIGHT, K.; KADER, A. A. Effect of slicing and controlled-atmosphere storage on the ascorbate content and quality of strawberries and persimmons. **Postharvest Biology and Technology**, v. 10, p. 39-48, 1997.
- YAQUB, S.; FAROOQ, U.; SHAFI, A.; AKRAM, K.; MURTAZA, M. A.; KAUSAR, T.; SIDDIQUE, F. Chemistry and Functionality of Bioactive Compounds Present in Persimmon. **J. Chem**, p. 1-13, 2016.
- YARA-VARÓN, E.; FABIANO-TIXIER, A. S.; BALCELLS, M.; CANELA-GARAYOA, R.; BILY, A.; CHEMAT, F. Is it possible to substitute hexane with green solvents for extraction of carotenoids? A theoretical versus experimental solubility study. **RSC. Adv**, v. 6, p. 27750–27759, 2016.
- YUAN, B.; XU, H. L.; LENG, S. P. Content and chemical composition of carotenoids in persimmon fruit. **Chinese Agricultural Science Bulletin**, vol. 22, pp. 277–280, 2006.
- ZHANG, Q. A.; ZHANG, Z. Q.; YUE, X. F.; FAN, X. H.; LI, T.; CHEN, S. F. Response surface optimization of ultrasound-assisted oil extraction from autoclaved almond powder, **Food Chem**, p. 513–518, 2009.
- ZHANG, G.; HE, L.; HU, M.; Optimized ultrasonic-assisted extraction of flavonoids from *Prunella vulgaris* L. and evaluation of antioxidant activities in vitro. **Innovative Food Sci. Emerg. Technol**, v. 12, p. 18-25, 2011.
- ZHOU, C.; ZHAO, D.; SHENG, Y.; TAO, J.; YANG, Y. Carotenoids in fruits of different persimmon cultivars. **Molecules**, v. 16, p. 624-636, 2011.