



Instituto Superior de Agronomia
Universidade Técnica de Lisboa

**Caracterização/valorização de subprodutos
de melancia minimamente processada**

Joana Luísa Formiga Viegas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Tecnologia dos Produtos de Origem Vegetal

Orientador: Doutora Margarida Gomes Moldão Martins

Co-orientador: Doutora Encarna Aguayo Giménez

Júri:

Presidente: Doutor Bernardo Manuel Teles de Sousa Pacheco de Carvalho, Professor
Associado do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa

Vogais: Doutora Margarida Gomes Moldão Martins, Professora Auxiliar do Instituto
Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa

Mestre Paula Maria dos Reis Correia, Professora Adjunta da Escola Superior
Agrária de Viseu do Instituto Politécnico de Viseu, na qualidade de especialista

Doutora Maria Luísa Duarte Martins Beirão da Costa, Professora Aposentada
do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa

Lisboa, 2009

Agradecimentos

Ao chegar ao final de uma grande etapa da minha vida, há algumas palavras que não posso deixar de transmitir a todos os que me ajudaram, incentivaram e contribuíram para que o pudesse alcançar.

Assim, começo por agradecer à minha Co-orientadora Professora Doutora Encarna Aguayo Giménez pela oportunidade que me proporcionou de realizar a parte experimental da minha Dissertação de Mestrado no laboratório da Universidad Politécnica de Cartagena (Murcia, Espanha), para além do tempo e confiança depositados em mim.

Em segundo lugar, gostaria de gratificar a minha Co-orientadora Engenheira Martha Patricia Tarazona Díaz por toda a sua paciência, apoio e enorme dedicação, dentro e fora do laboratório, sem esquecer a minha Orientadora, Professora Doutora Margarida Moldão Martins por todos os contactos fundamentais para a realização deste projecto e por toda a orientação disponibilizada durante a elaboração da parte escrita.

Não podia deixar de agradecer a todas as pessoas que fazem parte do Grupo de Postrecolección y Refrigeración (GPR) da UPCI, por todo o apoio e assistência ao nível de material, equipamentos e técnicas de laboratório, mas, especialmente, pelo espírito de amizade e ajuda que se fez sentir, particularmente a Alejandro, Benito, Esperanza, Javier, Laura, María, Mariano, Noelia, Paco, Paco Jr., Pedro, Perla e Stephanie.

Por último, agradeço aos meus pais, M^a de Fátima e Nelder Viegas, por toda a educação e suporte que sempre me deram. Foi devido a eles que pude começar e terminar a minha formação. Agradeço, igualmente, aos meus irmãos, Rita e Gonçalo, e ao meu namorado, Guilherme, por todo o apoio que me deram sempre que necessitei.

Não posso ir-me sem antes deixar aqui também uma retribuição à empresa aquilena “Pozo Sur” por nos fornecer o material objecto de estudo. É ainda um reconhecimento especial ao Dr. Andrés Conesa Bueno pela sua amabilidade, coordenação na recepção e transporte das melancias e orientação técnica.

Muito obrigada a todos!

Joana Viegas

Resumo

Os produtos minimamente processados (MP) são cada vez mais procurados pelos consumidores. Durante o processamento eliminam-se resíduos ricos em compostos naturais que podem representar 60% do produto inteiro. Neste projecto foram analisadas cinco variedades de melancia, bem aceites sensorialmente (7,6-7,8). Segundo os estudos executados, verificou-se que o rendimento obtido na produção de melancias MP variou entre 33-41%. As características químicas da polpa e da casca foram bastante similares, ao nível do pH (5,1-5,4) e da acidez total (0,1g ác.málico/100mL), porém, o teor de sólidos solúveis totais foi maior na polpa do que na casca. Quanto aos compostos funcionais, a casca da variedade Fashion foi a que apresentou mais citrulina (717mg/100g) e a sua polpa maiores teores de licopeno (1,4mg/100g). A actividade antioxidante variou entre 2-6mg ác.ascórbico/100g, nas duas fracções. Comparando variedades diplóides com triplóides e de casca escura lisa com raiadas, não se observou nenhuma tendência de maior ou menor concentração destes compostos. Na análise comparativa entre fracções, a casca apresentou-se mais rica em citrulina (330 ± 97 mg/100g) e em capacidade antioxidante ($4,7\pm 0,73$ mg/100g) do que a polpa (230 ± 63 mg/100g; $4,3\pm 0,31$ mg/100g). Concluiu-se que a valorização dos resíduos procedentes da indústria de melancia MP é perfeitamente viável, por serem tão ricos em compostos funcionais como a polpa.

Palavras-chave: Capacidade antioxidante; Citrulina; Licopeno; Melancia; Polpa e casca

Abstract

Nowadays, the minimally processed (MP) products are greatly demanded by consumers. During their process, wastes rich in natural compounds are eliminated, although they can represent up to 60% of the entire product. In this project, five varieties of watermelon sensory well accepted (7.6-7.8) were evaluated. By the analysis, it was possible to verify that the yield obtained at the production of MP watermelons ranged between 32-41%. The chemical characteristics from the pulp and the rind were very similar in pH (5.1-5.4) and total acidity (0.1g malic ac./100mL); however, the pulp showed a higher total soluble solids (9.4-10.2°Brix) than the rind (4.0-5.3°Brix). On the functional compounds, the Fashion variety rind demonstrated higher citrulline content (717mg/100g), with its pulp having the highest content

of lycopene (1.4mg/100g). The antioxidant activity ranged between 2-6mg of ascorbic ac./100g, in both fractions. Comparing varieties diploid with triploid, and black with striped, no tendency of greater or smaller concentration was observed on these compounds. The rind was richer in citrulline (330±97mg/100g) and antioxidant capacity (4.7±0.73mg/100g) than the pulp (230±63mg/100g; 4.3±0.31mg/100g), when comparing both of this fractions. Therefore, it was possible to conclude that the valorisation of wastes from the industry of MP watermelon is perfectly viable and feasible due to their richness in functional compounds, even greater than that of the pulp.

Keywords: Antioxidant capacity; Citrulline; Lycopene; Pulp and rind; Watermelon

Extended Abstract

The consumption of welfare and health associated food has grown exponentially in recent years. Within this type of products, the natural, fresh and high convenience (easy to consume) ones are more demanded, because the time available to prepare them has decreased due to the bustling city life. In this context, consumers have increasingly demanded products minimally processed (MP). These are products made by one or a set of unit operations such as pre-cleaning, leaf removal and peeling, cutting, washing and decontamination, centrifugation, packaging and distribution, maintaining the quality of the fresh products. In other words, there are raw vegetables, fresh and natural, cut and packaged, without additives or preservatives and ready to be used, such as the prepared salads or the vegetables arranged for soups. In addition to the advantages offered to the consumer, related to comfort and maintenance of sensory and nutritional characteristics of fresh product, this type of food has a high sanitary quality and full use of the product purchased.

During the process, only the eatable part of the fruit is used, eliminating the peels, seeds and pits, and even vegetables damaged or unfit for the process. The wastes are obtained mainly in the stages of selection or sorting, cutting and peeling, and washing and decontamination. These wastes represent up to 60% of the entire product, generating a high amount of tonnes of waste by day in production locals, creating environmental and management problems. However, these "wastes" should be assumed as by-products rich in natural compounds, such as minerals, phenolic compounds, natural colours and antioxidants, which provide health benefits in human body because they are able to prevent premature skin aging and reduce the risk of cancer and cardiovascular diseases. But most interesting is that the fractions of skin and seeds of some fruits have more antioxidant capacity than their pulp. Then, the removed fractions by the food industries may contain more functional compounds than the used ones, which leads us to conclude that these products are perfectly possible to be valued, as additives for the production of functional food, as rich sources of antioxidants, as substitutes for cereal grains of animal rations, to avoid fat oxidation and consequent strange smells formation, as enriching snacks or juices, or for the production of ethanol, among other applications.

Among the wide range of MP fruits, this project aims at studying a fruit which begins to appear in Spain, cut and ready to eat and which generates a considerable amount of

by-products. In this fruit, a huge diversity of varieties with very different characteristics suitable for minimally processed can be found, as are the yellow, orange or red pulp watermelon, black or striped rind and seeded or not. At the nutritional level, the watermelon is a rich natural source of lycopene and citrulline. Lycopene is the carotene responsible for its red colour which presents antioxidant properties, protective against some types of cancer and heart diseases, when ingested by humans. Citrulline is a non-protein aminoacid found in free form in most biological fluids such as plasma, urine and cerebrospinal fluid. It presents a strong antioxidant capacity, acting as an efficient inhibitor of hydroxyl radicals, whose concentration is, according to Rimando and Perkins-Veazie (2005), even higher in rinds than in its own pulp. Besides this function in the organism, citrulline is a precursor of arginine (essential aminoacid which has an indispensable role in various body functions, as well being necessary to the formation of molecules with high biological importance).

This project researched and quantified the bioactive potentialities of the by-products obtained in the production of MP watermelon of the commercial varieties most cultivated in the Region of Murcia, black and striped rind, and seeded or not, as Fashion, Azabache, Motril, Microsemillas and Boston, studying the content of nutritional compounds (citrulline and lycopene) and antioxidant capacity, both of the rind and the pulp. Additionally, the yield of each of these varieties when they are MP was also studied. Once known the nutritional richness of the by-products of the industry of MP watermelon, other future projects will research the functional utility for the compounds tested in this project, selecting the varieties with the greatest functional potent.

The main results, by presenting the mentioned varieties in the products MP form, were that the yield of rind ranged from 32 to 41% and the rind thickness between 9.1 and 12.3mm. The pH and total acidity values of the different varieties, measured both in the pulp as the rind, were quite similar, ranging between 5.1 and 5.4 and 0.1g malic ac./100mL; however, the values of the total soluble solids of the pulp, between 9.4 and 10.2°Brix, had practically doubled the rind values (4.0-5.3°Brix). In all varieties was confirmed that an amount of citrulline slightly higher in the rind ($330\pm 97\text{mg}/100\text{g}$) than in the pulp ($230\pm 63\text{mg}/100\text{g}$). The obtained content of lycopene was between 1.2 and 1.4mg/100g, the highest content belonging to the Fashion variety and the lowest content to the Azabache. The values of antioxidant activity for the different varieties, either measured in the pulp or the rind, ranged between

2 and 6mg ascorbic ac./100g. Comparing varieties diploid (Azabache and Microsemillas) with triploid (Fashion, Motril and Boston), and black with striped, no tendency of greater or smaller concentration of citrulline, lycopene or antioxidant capacity was observed. All varieties showed a similar sensory acceptability (7.6 to 7.8).

When comparing rind and pulp, the average content of citrulline and antioxidant capacity in the watermelon rind was slightly higher than that obtained in the pulp, which means that this by-product is as rich in nutritional compounds as the pulp. This is why the use of this waste from the industry of MP watermelon as a by-product, mainly as a source of bioactive compounds, is perfectly viable and feasible, particularly this of the five varieties of watermelon studied.

Índice

Lista de Tabelas	IX
Lista de Figuras	X
Lista de Abreviaturas	XII
Introdução e Objectivos	1
Enquadramento Teórico	2
1. Definição, origem e obtenção de produtos minimamente processados	3
2. Vantagens e inconvenientes de produtos minimamente processados	4
3. Indústria de produtos minimamente processados e sua comercialização	5
4. Produção de melancia minimamente processada	6
5. Subprodutos/resíduos da indústria de minimamente processados	7
6. Valorização de resíduos	8
6.1. Produção de alimentos funcionais.....	9
6.2. Extracção de fitoquímicos.....	10
6.3. Alimentação animal.....	12
6.4. Outros.....	12
6.5. Melancia.....	17
6.5.1. Componentes bioactivos (licopeno e citrulina).....	17
6.5.2. Efeito do licopeno e da citrulina no organismo.....	18
Desenvolvimento Experimental	20
7. Materiais e Métodos	21
7.1. Material utilizado.....	21
7.2. Caracterização física.....	22
7.3. Preparação das amostras para análise química e sensorial.....	25
7.4. Avaliação sensorial.....	28
7.5. Caracterização química (pH, acidez total e sólidos solúveis totais).....	28
7.6. Quantificação dos componentes bioactivos.....	29
7.6.1. Determinação analítica da citrulina.....	29
7.6.1.1. Extracção da citrulina.....	30
7.6.1.2. Quantificação da citrulina.....	31
7.6.2. Determinação analítica do licopeno.....	31
7.6.2.1. Extracção do licopeno.....	32
7.6.2.2. Quantificação do licopeno.....	32

7.6.3. Determinação analítica da capacidade antioxidante.....	33
7.6.3.1. Extração do ácido ascórbico	34
7.6.3.2. Quantificação da actividade antioxidante.....	35
7.7. Análise estatística	36
8. Resultados e Discussão.....	37
8.1. Caracterização física.....	37
8.1.1. Massa total, diâmetros polar e equatorial, espessura e rendimento da casca da melancia para processamento mínimo	37
8.1.2. Cor da polpa e da casca	39
8.2. Avaliação sensorial.....	41
8.3. Caracterização química	43
8.3.1. pH, acidez total e sólidos solúveis totais da polpa e da casca	43
8.4. Quantificação dos componentes bioactivos.....	45
8.4.1. Teor de citrulina	45
8.4.2. Teor de licopeno	46
8.4.3. Capacidade antioxidante.....	47
8.5. Comparação entre as características físico-químicas e nutricionais da casca vs polpa.	49
8.6. Análise estatística	50
9. Conclusões.....	54
10. Bibliografia e Cibergrafia.....	57
Anexo I: Ficha de controlo para avaliação sensorial preenchida pelo painel de provadores ..	66

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Exemplos de alimentos funcionais, componentes que os constituem e efeitos benéficos no organismo humano.....	10
Tabela 2 – Características físicas (massa total, diâmetros polar e equatorial, espessura e rendimento da casca) de diferentes variedades de melancia cultivadas na Região de Murcia .	37
Tabela 3 – Cor da polpa de diferentes variedades de melancia cultivadas na Região de Murcia	39
Tabela 4 – Cor da casca de diferentes variedades de melancia cultivadas na Região de Murcia	39
Tabela 5 – Características químicas da polpa (pH, AT e SST) de diferentes variedades de melancia cultivadas na Região de Murcia.....	43
Tabela 6 – Características químicas da casca (pH, AT e SST) de diferentes variedades de melancia cultivadas na Região de Murcia.....	43
Tabela 7 – Caracterização físico-química de melancias cultivadas na Região de Murcia (casca vs polpa.....	49
Tabela 8 – Pesos relativos das variáveis na definição das duas primeiras componentes principais.....	51

Lista de Figuras

Figura 1 – Exemplo de um processo tecnológico para elaboração de produtos minimamente processados.....	4
Figura 2 – Melancias diplóides (variedade Azabache escura lisa (a); variedade Microsemillas raiada (b)).....	21
Figura 3 – Melancias triplóides (variedade Motril raiada (a); variedade Fashion escura lisa (b); variedade Boston raiada (c))	22
Figura 4 – Esquema ilustrativo dos passos a seguir para determinação da massa total (com uma balança <i>Sartorius AG GÖTTINGEN CP16001S, com um máximo de 16Kg e uma sensibilidade de 0,1g; Alemanha</i>) e das dimensões (com uma craveira electrónica (<i>Electronic Digital Caliper</i>)).....	23
Figura 5 – Esquema ilustrativo dos passos a seguir para determinação da cor da casca e da polpa, da espessura da casca e do rendimento em casca.....	24
Figura 6 – Esquema ilustrativo dos vários passos a seguir para obtenção das amostras para caracterização química, congeladas e para avaliação sensorial da variedade	26
Figura 7 – Equipamentos utilizados para caracterização química por determinação do pH (a), da AT (b) e dos SST (c)	28
Figura 8 – Curva de calibração da citrulina	30
Figura 9 – Agitação da amostra em <i>Vortex</i>	30
Figura 10 – Centrífuga usada na extracção da citrulina e resultado da centrifugação	31
Figura 11 – Material usado durante a incubação, por 4 horas, da solução de extracção da amostra	32
Figura 12 – Resultado da centrifugação e preparação do sobrenadante para leitura no espectrofotómetro.....	33
Figura 13 – Curva de calibração do ácido ascórbico	34
Figura 14 – Centrífuga de <i>penddorfs Thermo Heraeus Fresco 21 (Alemanha)</i>	35
Figura 15 – Atributos de qualidade, a -Aparência; b -Aroma; c -Textura; d -Gosto; e -Aceitação final, de diferentes variedades de melancia cultivadas na Região de Murcia, avaliados sensorialmente (1 a 9)	41
Figura 16 – Teor de citrulina (mg/100g) de diferentes variedades de melancia cultivadas na Região de Murcia	45
Figura 17 – Teor de licopeno (mg/100g) de diferentes variedades de melancia cultivadas na Região de Murcia	46

Figura 18 – Capacidade antioxidante (mg AA/100g) de diferentes variedades de melancia cultivadas na Região de Murcia	47
Figura 19 – Dendrograma das amostras.....	50
Figura 20 – Projecção das variáveis no plano definido pelas duas primeiras componentes principais.....	52
Figura 21 – Projecção das amostras no plano definido pelas duas primeiras componentes principais.....	53

Lista de Abreviaturas

AA	Ácido Ascórbico
AH	Antioxidante
ASS	Argininosuccinate sintetase
AT	Acidez Total
BHA	Butilhidroxianisol
BHT	Butilhidroxitolueno
DPPH	2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl
LC/MS	Cromatografia Líquida/Espectrofotometria de Massa
MP	Minimamente Processados
PPO	Polifenoloxidase
SST	Sólidos Solúveis Totais
UPCT	Universidade Politécnica de Cartagena

Introdução e Objectivos

Introdução

A melancia é consumida pelo seu sabor doce e fresco em numerosas partes do mundo. Actualmente, começa a comercializar-se como um produto processado em fresco, onde fracções de melancia são embaladas e conservadas sob refrigeração – melancia minimamente processada (MP). Neste tipo de apresentações, só a parte comestível é comercializada, enquanto que cascas e outros desperdícios são eliminados, gerando resíduos, cujo destino final é, muitas vezes, um aterro. A utilização destes resíduos como subprodutos, principalmente como fontes de compostos bioactivos, não tem sido aproveitada. A Região de Murcia cultiva diversas variedades de melancia, com ou sem sementes, de cor escura lisa ou raiadas, muito valorizadas pelo consumidor, devido à sua elevada qualidade sensorial. Porém, desconhece-se o potencial bioactivo que possuem estas variedades, tanto na sua polpa como na sua casca, pelo que se afigura de grande interesse avaliar tais compostos nas variedades mais importantes dessa região. Uma vez conhecida a riqueza funcional dos subprodutos da indústria de melancia MP, em projectos futuros investigar-se-á a utilidade funcional para os compostos aqui avaliados, seleccionando as variedades que apresentem um maior potencial.

Objectivos

Com o objectivo de perceber qual(ais) a(s) variedade(s) de melancia com maior potencialidade para processamento mínimo, os objectivos deste projecto centraram-se nos seguintes pontos:

- Caracterizar diferentes variedades de melancia, com ou sem sementes, de cor escura lisa ou raiadas, cultivadas na Região de Murcia;
- Conhecer o rendimento das diferentes variedades de melancia quando são minimamente processadas;
- Avaliar a qualidade sensorial de diversas variedades de melancia;
- Avaliar o conteúdo funcional (citrulina e licopeno) e a actividade antioxidante da casca e da polpa das variedades de melancia em estudo;
- Seleccionar a(s) variedade(s) de melancia que apresente(m) um maior conteúdo nos compostos bioactivos estudados.



Enquadramento Teórico

1. Definição, origem e obtenção de produtos minimamente processados

O consumo dos alimentos associados ao bem-estar e à saúde do consumidor tem crescido de uma maneira exponencial nos últimos anos. Destes, assinala-se a procura de alimentos naturais, frescos e de elevada conveniência (de fácil consumo), pois o tempo disponível para a sua confecção tem diminuído, devido à vida agitada nas cidades (Artés, 2000). Neste contexto, encontram-se os produtos vegetais minimamente processados, também denominados por produtos minimamente processados (MP) ou de IV Gama, que vieram revolucionar o sector das frutas e hortícolas, com as frutas frescas cortadas, as saladas preparadas ou os vegetais cortados para sopas. Um exemplo disto encontra-se nos E.U.A., em que o sector das frutas frescas cortadas criou novos segmentos de mercado, o que permitiu um maior consumo de frutas na maioria dos grupos de jovens. No sector das frutas frescas cortadas para venda nos supermercados dos E.U.A., pode identificar-se um segmento que se dirige exclusivamente aos jovens, com as embalagens e as misturas de frutas especificamente desenvolvidas para este fim (Santos, 2008).

Definem-se as frutas e hortícolas MP como produtos elaborados por uma ou um conjunto de operações unitárias (como por exemplo, pré-lavagem, descasque ou desfolha, corte, raspagem, lavagem e descontaminação, centrifugação, embalagem e expedição) mantendo a qualidade dos produtos frescos, para além de uma grande facilidade para a sua confecção e/ou consumo. Ou seja, são produtos vegetais, frescos e naturais, cortados e embalados, sem aditivos nem conservantes e prontos para serem usados (Artés, 2000).

Um exemplo de um processo tecnológico para a elaboração de frutas e hortícolas minimamente processadas especifica-se na página seguinte, na figura 1.

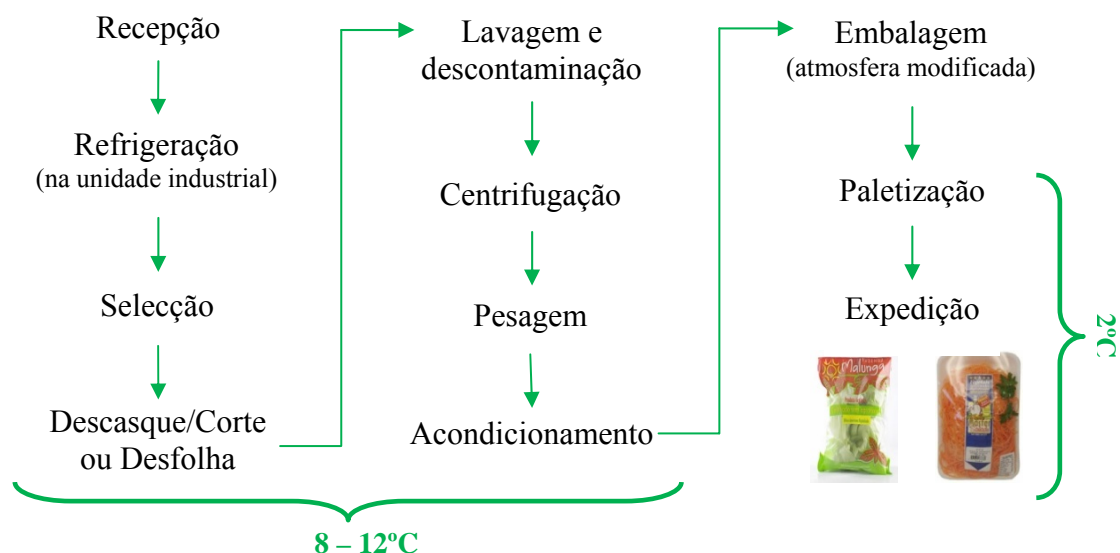


Figura 1 – Exemplo de um processo tecnológico para elaboração de produtos minimamente processados.

As operações unitárias utilizadas alteram significativamente a estabilidade destes produtos, desde relativamente estáveis (com um máximo de período de vida útil de semanas a meses) a perecíveis (com um limite de período de vida útil até um máximo de dez dias, a temperaturas de refrigeração). Com o objectivo de minimizar os efeitos das reacções de deterioração, utilizam-se diversos processos químicos e físicos, de forma individual ou em conjunto, como a tecnologia de barreiras que usa diversas técnicas em níveis baixos e ao mesmo tempo ou sequencialmente, de modo a que os factores responsáveis pela degradação do vegetal não actuem ou actuem mais lentamente (Watada e Qi, 1999). De entre os tratamentos químicos, refere-se a utilização de antioxidantes e a aplicação de revestimentos comestíveis que, apesar da origem química, exercem uma barreira física. Os tratamentos físicos podem incluir a acção das altas pressões, radiações UV, pulsos eléctricos ou de temperatura e embalagem em atmosfera modificada (Parish *et al.*, 2003).

2. Vantagens e inconvenientes de produtos minimamente processados

O processamento mínimo nas frutas e hortícolas apresenta algumas vantagens, sob o ponto de vista do consumidor, que são as seguintes:

- Comodidade – produto pronto para consumir, o que permite perder menos tempo com a preparação das refeições, fáceis de arrumar e de transportar;

- Elevada qualidade sanitária – porque o seu processamento implica um controlo rigoroso a nível microbiológico e físico-químico;
- Manutenção das características sensoriais e nutricionais dos produtos vegetais frescos;
- Aproveitamento integral do produto adquirido – compra-se somente a parte comestível dos vegetais, sem resíduos a nível do consumidor.

Nos inconvenientes dos produtos MP podem incluir-se:

- Maior custo do produto;
- Para as empresas produtoras, um custo na aquisição de equipamentos necessários e na aplicação de sistemas de qualidade;
- Custos com a formação de pessoal especializado;
- Maior precisão no controlo da temperatura e dos padrões higiénico-sanitários;
- Maior produção de resíduos por parte das indústrias, sendo os desperdícios sempre um problema para as empresas, porque devem cumprir com os acordos de produção limpa.

3. Indústria de produtos minimamente processados e sua comercialização

Em Portugal e Espanha, onde os hábitos alimentares são muitas vezes questionados e onde o crescimento das cadeias de *fast-food* tem sido grande nos últimos anos, a questão dos MP encontra nestes novos mercados uma oportunidade, especialmente porque são estas próprias cadeias de comida rápida que começam a dirigir-se a um consumidor que exige um produto de rápida elaboração mas “saudável”. A título de exemplo, podem considerar-se as saladas e, mais recentemente, a maçã cortada vendida nos estabelecimentos de *McDonald's*, as cadeias de restaurantes tais como "Vitaminas & Companhia" e "Go Natural" ou a venda de frutas e sumos de fruta naturais nas bombas de gasolina. Actualmente existe, de facto, todo um movimento para tornar mais saudáveis os hábitos alimentares, em que a fruta ocupa um papel muito importante nesta melhoria.

São todos os factores anteriormente transmitidos que permitem explicar que o crescimento da indústria de produtos MP seja dos mais elevados, consolidada nos países europeus. Espanha apresenta taxas de aumento anual de cerca de 20%, com um consumo *per capita* entre 1 e 1,5Kg de produtos MP, em 2005. O montante de frutas e hortícolas comercializadas nesta categoria no mesmo ano ascendeu a 44.598t, o que correspondeu a um aumento de 21%, em relação a 2004. Espera-se uma tendência para aumentar nos próximos anos, provada pelos últimos dados disponibilizados pela *Asociación Española de Frutas y Hortícolas Lavadas y Listas para su Empleo*, que indicam que desde Janeiro a Abril de 2006 a comercialização subiu 18,5% em comparação com os mesmos meses de 2005. Alguns estudos indicam que este segmento de mercado pode chegar a alcançar um crescimento superior a 50% anual. Este sector atinge um volume de negócio aproximado de 280 milhões de euros (Afhorla, 2007).

4. Produção de melancia minimamente processada

As áreas de cultura dedicadas à produção de frutas e hortícolas MP em Espanha situam-se em torno dos 14.000 hectares. 62% destas áreas localizam-se em Murcia, 20% em Levante, 10% em Andaluzia e 8% na zona norte (Afhorla, 2007).

Entre a vasta gama de frutas MP, este projecto pretende estudar uma das frutas que começa a apresentar-se em Espanha cortada e pronta para consumir, tal como a apresentam algumas empresas, como a *Pozo Sur*. A melancia é uma fruta de grande importância em Espanha, particularmente na Região de Murcia. As estatísticas agrárias indicam que Espanha é um dos principais países produtores de melancia na Europa. O volume de produção deste fruto a nível de Espanha é de 731.500t, sendo a produção mundial de 97.434.562t de melancias/ano (FAO, 2007). Existe uma grande diversidade de variedades com características muito distintas ideais para o processamento em fresco, como são as melancias de polpa amarela (ex: *Summer Gold* e *Solid Gold*), laranja (ex: *Tender Sweet Orange* e *Orange Sunshine*) ou vermelha (ex: *Sangria* e *Trix*), com sementes (ex: *Jamboree* e *Summer Flavor*) ou sem sementes (ex: *Hazera* e *Scarlet Trio*), e de casca escura lisa (ex: *Fashion* e *Azabache*) ou raiada (ex: *Boston* e *Motril*). Quanto à forma de comercialização, pode ser vendida em quartos e metades com casca ou em cubos sem casca.

5. Subprodutos/resíduos da indústria de minimamente processados

A melancia, juntamente com o melão, é uma das frutas que apresenta maior percentagem de subprodutos. Os resíduos das matérias-primas obtêm-se, principalmente, nas etapas de classificação ou selecção, descasque, corte e lavagem/descontaminação.

No processo de classificação procede-se à selecção da fruta com capacidade para a transformação em produto MP. Esta selecção das matérias-primas, realiza-se segundo a base de frutos sãos, sem danos e, se possível, com uma alta proporção de matéria útil para permitir um bom rendimento do processo tecnológico. Contudo, muitos dos frutos podem apresentar tamanhos não uniformes, danos mecânicos ou por pragas, impedindo a sua utilização para a elaboração de um produto MP.

Durante o descasque (mais frequente abrasão) de frutos, raízes e tubérculos ou a desfolha (manual), no caso das folhosas, separa-se a parte comestível da não comestível, gerando um aproveitamento que depende do tipo de vegetal. Em geral, os rendimentos dos produtos processados situam-se entre os 50 e os 70% (Wiley, 1997). Por exemplo, o melão tem um rendimento de 52-57%, alcançando, a casca, uma percentagem de 48-43%, que é descartado (Aguayo *et al.* 2004). Para a melancia, espera-se um rendimento ligeiramente superior, ou seja, uma menor produção de resíduos, já que, neste caso, as sementes estão inseridas na polpa e não são eliminadas. A operação de corte, uma das mais delicadas, causa uma grave deterioração nos tecidos celulares, o produto acelera a respiração, podendo reduzir acentuadamente a sua vida útil, ao aumentar a actividade enzimática e microbiana (Salveit, 1996).

A etapa de lavagem e descontaminação (submergindo o produto em água fria com cloro ou outros higienizantes físicos ou químicos) também constitui um ponto crítico no processamento mínimo, na qual os frutos podem ser danificados. No caso da melancia, esta operação reduz claramente a aparência do produto. Esta operação destina-se, principalmente, a eliminar os resíduos e matérias estranhas, e contribui para uma estabilização de enzimas e microrganismos. No caso de descontaminação com soluções químicas, impõe-se uma etapa de

enxaguamento e centrifugação para eliminar o excesso de água dos produtos. Este passo é muito importante e fundamental para o êxito do processo, uma vez que a humidade pode favorecer ou originar o desenvolvimento de microrganismos.

É durante todas estas etapas, em particular na operação de descasque, que se gera maior quantidade de resíduos, constituídos principalmente por cascas e partes comestíveis que não possuam os requisitos mínimos para ser embalados.

Como se mencionou anteriormente, na indústria dos produtos MP, a produção de resíduos varia entre 30 e 50% da totalidade da matéria-prima, atingindo um mínimo de 1.000.000t/ano na U.E. (Eurostat data, 2008). Porém, no caso da alcachofra, estes resíduos (pele) podem chegar a atingir os 60%, alcançando um total de 45.000t (Larrosa *et al.*, 2002).

Para além da indústria dos produtos MP, outras indústrias agro-alimentares, de conservas, sumos, vegetais congelados, entre outros, também geram grandes volumes de subprodutos. Actualmente, a maioria dos subprodutos são considerados resíduos e não são geridos convenientemente, acabando por ser depositados num tanque específico. Sendo um produto gratuito, a empresa não o conserva adequadamente, convertendo-se num produto fermentado e podre, perdendo-se o potencial do mesmo. Alguns destes desperdícios são, também, tradicionalmente utilizados na alimentação animal, sem qualquer benefício para a indústria de produção dos mesmos (Aguayo *et al.*, 2004; Wiley, 1997). Assim torna-se interessante encontrar formas de valorizar estes resíduos.

6. Valorização de resíduos

Nos últimos anos, muitos factores têm contribuído para o desenvolvimento da tecnologia de manipulação de resíduos, incluindo os custos da sua eliminação e uma sobre-saturação dos depósitos, o aumento das restrições provocadas pelo desafio da protecção ambiental e a crescente exigência, por parte dos consumidores, para a substituição de compostos sintéticos por substâncias naturais (ex: aditivos alimentares antioxidantes de origem vegetal) (Larrosa *et al.*, 2002). Ao saber-se que os resíduos agro-industriais são portadores de grande parte dos componentes essenciais ao nosso organismo, facilmente deixaria de considerar-se estas

matérias como “resíduos” e se começaria a vê-los como uns subprodutos com capacidade de reutilização. Assim, os subprodutos gerados, poderão ser valorizados para:

- Produção de alimentos funcionais;
- Extração de antioxidantes;
- Alimentação animal;
- Outros.

Porém, é devido à possível presença de pesticidas nestes extractos que deve levar-se a cabo uma análise preliminar. Neste sentido, os extractos de resíduos vegetais “bio” (livres de pesticidas) seriam o ideal (Larrosa *et al.*, 2002).

6.1. Produção de alimentos funcionais

Os subprodutos procedentes da indústria de produtos MP são ricos em antioxidantes, vitaminas A, B e C, sais minerais e fibra dietética (USDA, 2007). Estes compostos bioactivos são cada vez mais valorizados entre a população pela sua capacidade para prevenir o envelhecimento precoce da pele e reduzir o risco de cancro e enfartes cardiovasculares, o que torna tão importante a sua aplicação na produção de alimentos funcionais.

Um alimento (ou ingrediente) funcional pode ser descrito como um alimento similar em aparência ao alimento convencional que, para além das suas funções nutricionais básicas, pode produzir efeitos metabólicos e/ou fisiológicos úteis à manutenção de uma boa saúde física e mental, podendo auxiliar na redução do risco de doenças crónico-degenerativas. Ao fazerem parte da dieta usual, estes alimentos devem ser seguros para um consumo sem supervisão médica (Ferrari e Torres, 2004; Lajolo, 2001).

Os alimentos funcionais consomem-se sob a sua forma natural (ex: brócolos, iogurtes, chá verde e cereais integrais) ou modificados. Estes últimos podem obter-se por adição (ex: antioxidantes, ómega-3, fibras e cálcio), remoção (ex: lípidos) ou substituição (ex: lípidos por inulina) de um ou mais componentes, ou ainda por produção de novos alimentos (próbióticos) (Beirão da Costa, 2009).

Apresentam-se, na tabela 1, exemplos de alimentos funcionais, componentes que os constituem e efeitos benéficos que apresentam no organismo humano.

Tabela 1 – Exemplos de alimentos funcionais, componentes que os constituem e efeitos benéficos no organismo humano.

Alimentos funcionais	Componentes	Efeitos
Tomate; Cenoura	Carotenóides (ex: licopeno)	Prevenção do cancro da próstata
Óleos	Flavanóis	Saúde do sistema circulatório
Brócolos; Couve-flor	Glucosinolatos	Antioxidante; Prevenção do cancro
Iogurtes; Batidos	Péptidos bioactivos; Probióticos	Melhoria da qualidade da flora intestinal
Pescado	Ómega-3	Redução do risco de doenças cardíacas
Cereais	Fitoesteróis; Fibra insolúvel; Beta-glucanas	Redução do risco de doenças cardíacas e do cancro do cólon
Uvas; Vinho	Antioxidantes; Proantocianidinas	Redução do risco de doenças cardíacas e arteriosclerose
Frutos; Hortícolas	Flavonóides	Redução do risco de cancro

Fonte: Adaptado de Beirão da Costa (2009).

A utilização de subprodutos da indústria de MP para incorporação noutros alimentos (*snacks* ou sumos enriquecidos), de forma a aumentar a funcionalidade dos mesmos, poderá ser uma via de valorização daqueles.

6.2. Extracção de fitoquímicos

Os fitoquímicos são substâncias produzidas naturalmente pelas plantas para as proteger contra vírus, bactérias e fungos. São produtos omnipresentes nestes organismos vivos que, quando se ingerem, parecem trazer muitos benefícios para a nossa saúde. O mecanismo exacto ainda não está claro, mas componentes como pro-vitaminas e vitaminas parecem ajudar a prevenir certos tipos de cancro, doenças cardiovasculares e outras doenças crónicas relacionadas com o stress oxidativo no corpo humano (Doll e Peto, 1981; Willet, 1994). Os fitoquímicos são centenas de substâncias, tais como compostos fenólicos, carotenóides, licopeno e isoflavonas (Fitoquímicos, 2007).

Os compostos fenólicos são um dos maiores grupos de fitoquímicos. Estes compostos têm um papel importante no crescimento e reprodução das plantas, ao protegerem-nas contra os

agentes patogénicos e predadores (Bravo, 1998), para além de contribuírem para a cor e características sensoriais das frutas e hortícolas (Alasalvar *et al.*, 2001). Quando os vegetais são consumidos, estes fitoquímicos contribuem para a ingestão de antioxidantes naturais na dieta humana. A este nível, estes compostos têm uma ampla gama de propriedades fisiológicas, tais como antialérgica, antiarterogénica, anti-inflamatória, antimicrobiana, antioxidante, antitrombótica, cardioprotector e efeitos vasodilatadores (Benavente-Garcia *et al.*, 1997; Manach *et al.*, 2005; Middleton *et al.*, 2000; Puupponen-Pimiä *et al.*, 2001; Samman *et al.*, 1998). Frutas, hortícolas e bebidas são, então, as principais fontes de compostos fenólicos na dieta humana.

Segundo Cao *et al.* (1996) e Eberhardt *et al.* (2000), alguns compostos fenólicos são ainda mais fortes como antioxidantes do que as vitaminas C, E e β -caroteno e claramente biodisponíveis. Estes antioxidantes dietéticos promovem mecanismos bioactivos para reduzir os radicais livres que podem induzir o stress oxidativo. Os frutos que apresentam capacidade antioxidante mais elevada são os que normalmente contêm mais antioxidantes, tendo sido já demonstrado que na sua maioria são ácidos fenólicos e flavonóides naturais. Contudo, os vegetais são muito diversificados na sua composição e actividade antioxidantes (Guo *et al.*, 1997). O que se revela de facto interessante, é que as fracções de pericarpo, epicarpo e sementes de alguns frutos possuem maior poder antioxidante do que as próprias polpas. Ou seja, as partes eliminadas pelas indústrias podem conter, quantitativa ou qualitativamente, mais antioxidantes que as partes utilizadas, como é o caso das grainhas de uva estudadas por Bagchi *et al.* (2000), que poderiam ser usadas para produção de alimentos funcionais (Balasundram *et al.*, 2006).

Para além de todas as propriedades e efeitos que estes compostos apresentam ao nível do organismo humano, os antioxidantes possuem um papel importante na prevenção da oxidação da gordura dos alimentos. Este é um processo responsável pela formação de *off-flavours* indesejáveis e de compostos químicos que podem ser prejudiciais para a saúde, o que justifica a também utilização destes compostos pela indústria de alimentos (Brand-Williams *et al.*, 1995).

Assim, a extracção de compostos fitoquímicos com capacidade antioxidante ou outra, a partir de subprodutos da indústria agro-alimentar, nomeadamente de produtos MP, será de todo o interesse.

6.3. Alimentação animal

A valorização dos resíduos vegetais para alimentação animal apresenta, pelo menos, duas vantagens importantes (Grasser *et al.*, 1995). A primeira consiste em reduzir a utilização de cereais com destino à alimentação animal, para serem utilizados e consumidos pelos seres humanos (ex: milho, trigo e sorgo). A segunda consiste na redução dos custos causados por estes desperdícios durante a gestão ambiental.

É de salientar que esta forma de valorização, dado os grandes volumes de resíduos que são produzidos nalgumas regiões e nalgumas épocas, não esgota a totalidade dos mesmos. Seria necessária a conservação dos resíduos para poder permitir um consumo mais escalonado no tempo. De entre os vários métodos de conservação possíveis de ser utilizados, a secagem apresentava potencialidades, antes do grave aumento do custo dos combustíveis. Na actualidade tal metodologia não é economicamente viável. A silagem poderá ser uma hipótese.

6.4. Outros

Para além destes três meios de valorização, os resíduos industriais podem ainda ser utilizados para a produção de bioetanol, entre outros. Apresenta-se em seguida exemplos actuais de valorização de subprodutos.

Tomate

No caso da indústria de tomate, concentrado de tomate ou tomate pelado, 10 a 30% do seu peso converte-se em resíduo ou repiso (casca e polpa) (King e Zeidler, 2004). Estes resíduos são recuperados para extracção de carotenóides (licopeno) e compostos fenólicos. Estes compostos bioactivos podem ser utilizados para produção de alimentos funcionais (modificados), como os óleos comestíveis, em particular, os de menor qualidade (azeites refinados), aumentando a sua bio-disponibilidade, melhorando, assim, a qualidade dos mesmos (Ramirez-Tortosa *et al.*, 1999).

Muitos estudos sugerem a associação do tomate com uma série de benefícios para a saúde, como a prevenção do cancro da próstata (Heber, 2000), como se assinalou num recente ensaio

clínico humano, em que o licopeno presente no molho de tomate reduziu significativamente o cancro de próstata em homens (Chen *et al.*, 2001).

Os subprodutos de tomate podem também ser utilizados na alimentação animal, como fonte de proteínas e carotenóides, mostrando-se equivalentes a rações de soja (Knoblich *et al.*, 2005). Toor e Savage (2005) determinaram, numa análise pormenorizada, os principais antioxidantes e actividade antioxidante de várias fracções (pele, sementes e polpa) de três variedades de tomate, e verificaram que, em todas elas, a pele era a fracção que continha níveis significativamente mais elevados de compostos fenólicos, licopeno e ácido ascórbico.

Quando nos referimos ao sumo de tomate, podemos dizer que o seu valor funcional pode ser melhorado com a adição de extractos de produtos vegetais ricos em compostos fenólicos, como aditivos naturais (e económicos), resultando num aumento da sua actividade antioxidante (Larrosa *et al.*, 2002).

Cítricos

Os frutos cítricos são principalmente consumidos pelos humanos como fruta fresca ou sumo fresco ou concentrado. Após a extracção do sumo do fruto obtêm-se resíduos, constituídos pela pele, polpa, membranas e sementes. Estes componentes, de modo individual ou em conjunto, funcionam como matéria-prima para elaboração de rações para animais (Ensminger *et al.*, 1990; Sinclair, 1984).

Os resíduos cítricos contêm pectina e celulose, pelo que se utilizam para produzir rações de alto nível energético, sendo, por isso, muito convenientes na época de crescimento e lactância dos animais. Estas rações importam efeitos benéficos nos ruminantes, ao nível do estômago, por actuarem na flora microbiana, o que lhes proporciona uma maior capacidade de absorção dos nutrientes incorporados na sua dieta, melhorando as deficiências nutricionais da palha e provocando menos efeitos negativos na fermentação do rúmen que os alimentos ricos em amido (Bampidis e Robinson, 2006; Grasser *et al.*, 1995). Contudo, se forem administrados níveis demasiado altos de resíduos cítricos na dieta dos animais, eles podem sofrer paraqueratose no rúmen, principalmente se a sua dieta for pobre em ferro. Por outro lado, a má conservação destes resíduos pode conduzir ao desenvolvimento de micotoxinas que podem ter efeitos nocivos sobre os ruminantes (Bampidis e Robinson, 2006).

Um outro aproveitamento que apresenta a casca de cítricos respeita à obtenção de bioetanol, aplicação esta que se tem revelado de grande interesse.

Cebola

Os resíduos das cebolas não são adequados para acumulação em depósitos, devido ao rápido crescimento de fitopatogénicos, como por exemplo o *Sclerotium cepivorum* (podridão branca). Assim, os produtos derivados do manuseamento e preparação da cebola para a sua comercialização, implicam uma grande perda na economia no sector da indústria alimentar (Lecain *et al.*, 1999). Existe, porém, uma possibilidade real de utilizar estes produtos naturais para o desenvolvimento de ingredientes alimentares com propriedades funcionais.

A cebola possui uma grande variedade de efeitos farmacológicos, como o aumento da inibição das células tumorais e microbianas, a redução do risco de cancro, a sequestração de radicais livres e a protecção contra doenças cardiovasculares, que se devem a determinados compostos de enxofre e flavonóides (Ly *et al.*, 2005).

Uma das principais preocupações da indústria alimentar é evitar o desenvolvimento do escurecimento enzimático, antes ou durante o processamento de frutas e hortícolas, que levam a alterações das propriedades organolépticas e à perda da qualidade nutricional. Um método possível é a redução dos compostos fenólicos que possam oxidar-se durante o ataque enzimático (Tomás-Barberán e Espín, 2001).

Estudos recentes têm mostrado que grupos sulfito (SH ou tiol) são bons inibidores da enzima polifenol oxidase (PPO) (Ding *et al.*, 2002). Portanto, supõe-se que os compostos tiol presentes na cebola possam ser os componentes activos responsáveis pelo efeito inibidor das PPO da cebola. É por isso que, extractos naturais procedentes deste bolbo podem ser utilizados como ingredientes alimentares naturais para a prevenção do escurecimento causado por esta enzima (Kim *et al.*, 2005).

Couve-flor

Os compostos fenólicos e a vitamina C são os principais compostos antioxidantes da família das Brássicas, devido ao seu elevado conteúdo e alto poder antioxidante. Os antioxidantes solúveis em lípidos (vitamina E e carotenóides) são os responsáveis pelos 20% do total da actividade antioxidante destas plantas (Podsdek, 2007).

A couve-flor tem uma alta taxa de resíduos (Kulkarni *et al.*, 2001), porém é uma excelente fonte de proteínas (16,1%), celulose (16%) e hemicelulose (8%) (Wadhwa *et al.*, 2006). Considera-se uma fonte rica em fibra dietética e tem propriedades tanto antioxidantes como anti-carcinogénicas. Investigadores estudaram a incorporação destes desperdícios em sandes, melhorando os níveis de fibra dietética, o conteúdo em proteínas e a taxa de absorção de água no produto acabado (Serena e Bach-Knudsen, 2007).

Frutos secos

As cascas de frutos secos também têm sido avaliadas a fim de se conhecer o seu potencial de reutilização. Siriwardhana e Shahidi (2002) estudaram a actividade anti-radical em extractos de amêndoas e seus resíduos. Quanto às avelãs torradas, também a pele e o perisperma das sementes se revelaram fontes fiáveis de eficazes antioxidantes naturais – os taninos. A actividade destes taninos é igual ou superior à de alguns compostos, como o butilhidroxianisol (BHA), o butilhidroxitolueno (BHT), o 6-hidroxi-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxílico (Trolox) e a α -tocoferol (Contini *et al.*, 2008).

Uva

Num recente trabalho utilizaram-se os resíduos de uva, procedentes do processamento do vinho ou sumo, como fonte de compostos fenólicos bioactivos. González-Barrio *et al.* (2006) estudaram estes resíduos com o objectivo de obter sumo de uva enriquecido em compostos fenólicos (resveratrol), como uma alternativa ideal aos vinhos, na procura de “saúde” em derivados de uva. Bagchi *et al.* (2000) e Yamakoshi *et al.* (1999) demonstraram que estes resíduos são mais ricos em antioxidantes e proantocianidinas que a própria polpa e que podem ajudar a prevenir a arteriosclerose.

Vegetais em geral

Um grande número de investigadores utilizou os resíduos procedentes de frutas e hortícolas, como maçã, pêra, laranja, pêssego, cereja, alcachofra, espargo, cebolas e cenouras (Grigelmo-Miguel e Martín-Belloso, 1999; Nawirska e Kwasnievska, 2005; Ng *et al.*, 1999) como fontes de suplementos de fibra dietética em alimentos para consumidores especiais. Recentemente, os chineses Hu e Ao (2007) analisaram sementes do melão híbrido “ChunLi” que contêm uma elevada percentagem de lípidos (35,36%), proteínas (29,90%) e fibra (19,52%), mas que, apesar disso, são tratadas como produtos residuais.

O uso de resíduos agro-industriais pode ainda dar-se a outros níveis, como por exemplo:

- Segundo Fábio P. Mezzadri (2008), médico veterinário da *Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento*, um dos factores que conduzem à *produção de uma carne saudável*, adquirida de uma forma natural, é a possibilidade de utilização de resíduos/subprodutos das culturas de milho, trigo, cana-de-açúcar, soja e mandioca. A utilização destas matérias elimina a necessidade de se usar rações produzidas com resíduos de origem animal.
- Dois dos resíduos da produção de óleo de girassol, pele e farelo, podem transformar-se em *carvão vegetal activado*. O material de partida para a produção de carvão apresenta alto teor de fibra bruta, principalmente a pele separada antes do processo de extracção do óleo. O carvão produzido apresenta uma adsorção similar à do carvão comercial, granulado e em pó. O carvão vegetal activado poderá ser utilizado em filtros para o tratamento e análises à água, para a redução de contaminantes atmosféricos, para a desodorização em indústrias, entre outras aplicações (Balbinot, 2007). A importância deste tipo de carvão deve-se ao facto de ser o adsorvente mais amplamente utilizado (Boonamnuayvitaya, 2005).
- A grande difusão e alta produtividade lograda na cultura canvieira têm disponibilizado uma enorme quantidade de matéria orgânica, encontrada sob a forma de bagaço procedente de fábricas e destilarias de cana-de-açúcar, localizadas principalmente no Estado de São Paulo. Actualmente no Brasil, o recurso de maior potencial para a *produção de energia eléctrica* é o bagaço de cana-de-açúcar (Melo, 2008).
- Para a *produção de enzimas*. A título de exemplo, refere-se uma enzima estudada por Macedo *et al.*, em 2005, a tanino-acilo-hidrolase, conhecida como tanase. Trata-se de uma enzima extra-celular, induzível, produzida por fungos, bactérias e leveduras por fermentação (Aguilar *et al.*, 1999). O meio de produção é simples, pois utiliza resíduos vegetais de uva, de caju e de café, ou farelo de trigo, de arroz ou de aveia, que contêm ácido tânico. Esta enzima hidrolisa ésteres e taninos, produzindo glicose e ácido gálico (Banerjee *et al.*, 2001; Helbig, 2000). É com base nesta reacção, que a

tanase pode ter uma aplicação importante nas indústrias químicas de cosmética e farmacêutica e na indústria alimentar, em especial de sumos e de cervejaria (Lekha e Lonsane, 1997). Ao nível da tecnologia alimentar, a enzima é principalmente utilizada para a produção de ácido gálico, chás instantâneos, na estabilização da coloração de vinhos, refrigerantes à base de café, entre outros (Banerjee *et al.*, 2001).

6.5. Melancia

6.5.1. Componentes bioactivos (licopeno e citrulina)

A qualidade interna da melancia depende, em grande medida, da cor, da textura, da ausência de defeitos, da maturação óptima, do sabor doce, do tamanho e do número de sementes em variedades diplóides e ausência destas em triplóides. O conteúdo em licopeno e outros carotenóides responsáveis pela sua cor vermelha pode ser outro atributo de qualidade deste fruto. Contudo, este composto degrada-se rapidamente quando exposto à luz, oxigénio e elevadas temperaturas (Brumann e Grimme, 1981; Maynard, 1991; Rushing *et al.*, 2001; Vogele, 1937).

A melancia contém pequenas quantidades de compostos fenólicos e vitamina C, quando comparada com outros frutos. Mas, por outro lado, é uma fonte natural rica de licopeno (Perkins-Veazie *et al.*, 2001).

Para além dos carotenóides, a melancia é uma excelente fonte natural de um aminoácido biológico (não-essencial) conhecido como Citrulina, cuja concentração é, segundo Rimando e Perkins-Veazie (2005), maior na casca do que na própria polpa.

Pensa-se que a citrulina desempenha um papel importante na tolerância à seca. Nas melancias silvestres colhidas do deserto de Kalahari, a citrulina acumulada representa quase 50% do teor de aminoácidos presentes nas folhas (Kawasaki *et al.*, 2000). É por este motivo que se pensa que a citrulina pode proteger as folhas contra o stress oxidativo induzido pela seca, ao apresentar-se com um forte poder antioxidante, actuando como um eficiente inibidor dos radicais hidroxilo (Akashi *et al.*, 2001; Fang *et al.*, 2002).

6.5.2. Efeito do licopeno e da citrulina no organismo

Estudos indicaram efeitos muito benéficos na saúde humana em dietas ricas em licopeno (Gerster, 1997). Assim, a nível da produção primária, seria importante utilizar métodos de produção capazes de aumentar os níveis de licopeno nas culturas e processar industrialmente essas matérias-primas de forma a manter ou incrementar esses mesmos níveis (Oms-Oliu *et al.*, 2009).

O licopeno pode actuar como um antioxidante contra os radicais livres formados durante o metabolismo e pode desactivar os agentes que rompem a cadeia de ADN que estão implicados em alguns cancros (Sies e Stahl, 1998). Em numerosos estudos, existe uma forte correlação positiva entre dietas que contêm alimentos ricos em licopeno e a protecção contra certos tipos de cancro (como o da próstata, descrito no subtema do *Tomate* na página 13) e doenças cardíacas (DeSteffani *et al.*, 2000; Gann *et al.*, 1999).

A citrulina, sendo um aminoácido não-proteico, encontra-se em forma livre na maioria dos fluidos biológicos, como plasma, urina e fluido cérebro-espinal. A biosíntese da citrulina pode ocorrer de duas maneiras. Uma, em que 90% da citrulina de circulação é produzida a partir da glutemina, em reacções que são normalmente consideradas parte do Ciclo de Ureia, e a segunda, em que 10% da citrulina circulante resulta da conversão da arginina a óxido nítrico pela ON sintetase, na maioria dos tecidos (Rougé *et al.*, 2008).

No fígado, a citrulina é quantitativamente utilizada pela argininosuccinate sintetase (ASS) para a síntese de ureia, não restando citrulina “livre” para circulação. Por outro lado, a citrulina formada no intestino é libertada no sangue e utilizada pelos rins, onde pode ser convertida em arginina pela ASS. A arginina é um aminoácido essencial que apresenta um papel importante ao nível da função reprodutiva, pulmonar, renal, gastrointestinal, do fígado e imune, e por facilitar a cicatrização de feridas (Collins *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2000), para além de ser necessária à formação de moléculas com demasiada importância biológica (ON, prolina e creatina) (Collins *et al.*, 2007). Estudos recentes mostraram que uma complementação dietética com arginina reduziu a massa gorda e melhorou a sensibilidade à insulina em humanos obesos e diabéticos do tipo II (Lucotti *et al.*, 2006).

Como se verificou no parágrafo anterior, não há, para além do intestino, nenhuma fonte de citrulina circulante (Rougé *et al.*, 2008). Este facto é o que torna tão importante o consumo de citrulina a partir do exterior.

Collins *et al.* (2007) estudaram os efeitos do consumo de citrulina vegetal, como suplemento através do sumo de melancia, nos conteúdos de arginina no plasma humano. Depois das análises observadas, chegaram à conclusão que os níveis de arginina subiram e que os valores de citrulina se mantiveram, o que significa que ocorreu uma conversão da citrulina em arginina, pela argininosuccinate sintetase e liase (Mandel *et al.*, 2005). Segundo Wells *et al.* (2005), o consumo de 1Kg de polpa de melancia equivale a consumir 40% da dose média diária admissível de arginina para um adulto (3,8g).

Pelo exposto, verifica-se que a principal importância da citrulina para o organismo está relacionada com a sua conversão em arginina. Assim, pode justificar-se o que Rimando e Perkins-Veazie (2005) afirmaram sobre a citrulina administrada por via oral a crianças e adolescentes com doenças de células falciformes. Esta ingestão resultou na melhoria dos sintomas, aumento dos níveis de arginina plasmática e redução do número de leucócitos e de neutrófilos para dentro dos limites normais. Tratamentos com citrulina resultaram, também, na regressão das manifestações clínicas da síndrome psico-autonómico e da astenia em indivíduos com hipotensão arterial crónica (Oknin *et al.*, 1999). Drewes *et al.* (2003) utilizaram complementos alimentares que contivessem citrulina para melhorar a função erétil, porém, o modo de acção para esta actividade permanece desconhecido.



Desenvolvimento Experimental

7. Materiais e Métodos

7.1. Material utilizado

Como referido anteriormente, constitui objectivo principal deste estudo a caracterização da componente bioactiva de variedades de melancia da Região de Murcia. Procedeu-se à caracterização das diferentes partes do fruto, no sentido de poder equacionar a valorização de subprodutos da indústria do processamento mínimo.

O material vegetal utilizado para este estudo foi facultado pela Empresa Pozo Sur, situada em Águilas (Murcia, Espanha). As melancias foram colhidas em diferentes datas, de acordo com a variedade e a disponibilidade. Estas foram transportadas até à Universidade Politécnica de Cartagena (UPCT) (80Km) num veículo particular, a uma temperatura de 20°C. Posteriormente, as melancias foram armazenadas durante 24h numa câmara de refrigeração (temperatura de 10°C) da Planta Piloto da UPCT.

Estudaram-se cinco variedades de melancia (Fashion, Azabache, Motril, Microsemillas e Boston). O total de matéria-prima utilizada constou de 100 frutos (20 de cada variedade), 40 diplóides (com um número normal de cromossomas, ou seja, melancia normal com sementes, figura 2) e 60 triplóides (ou partenocárpicas, melancias sem sementes obtidas a partir de sementes especiais, figura 3).



Figura 2 – Melancias diplóides (variedade Azabache escura lisa (a); variedade Microsemillas raiada (b)).

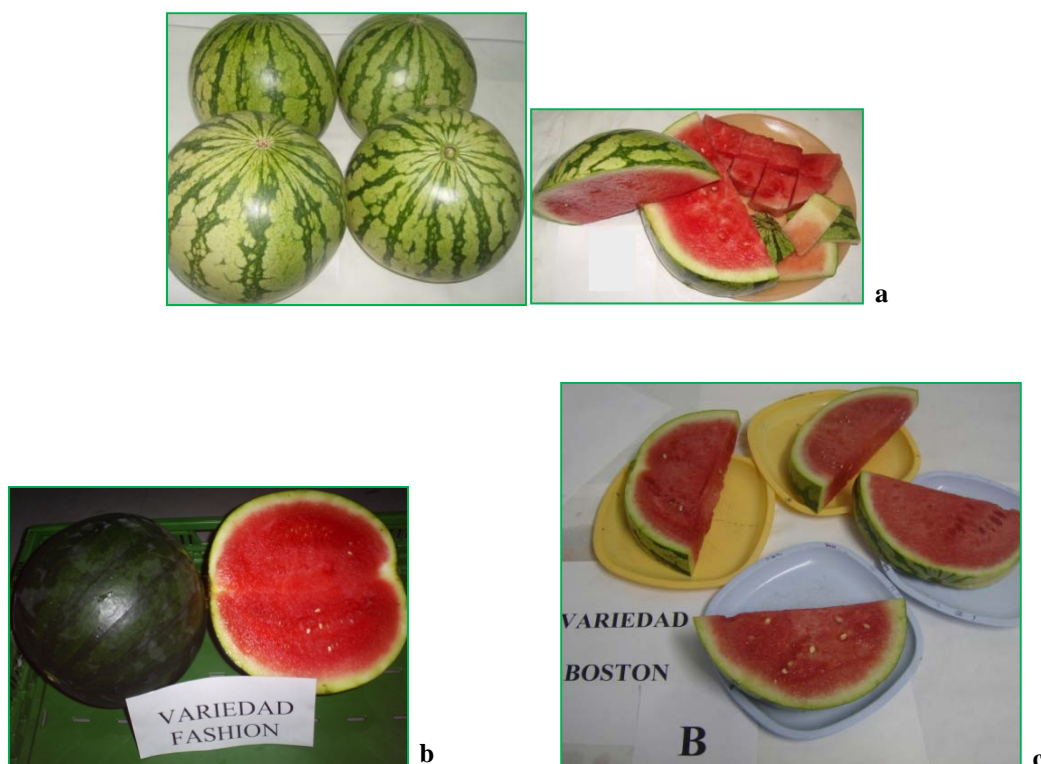


Figura 3 – Melancias triplóides (variedade Motril raiada (a); variedade Fashion escura lisa (b); variedade Boston raiada (c)).

7.2. Caracterização física

Para cada uma das variedades estudaram-se 20 melancias livres de danos e de doenças. Estas foram sujeitas a uma pré-selecção pelas suas dimensões, originando cinco grupos de quatro melancias cada. Os frutos foram lavados com água corrente, seguida de água destilada, e secos com papel absorvente. Todo o procedimento até à congelação decorreu numa câmara frigorífica, à temperatura de 12°C.

O protocolo analítico compreendeu as seguintes determinações:

- Massa total
- Dimensões (diâmetros polar e equatorial)
- Cor (da casca e da polpa)
- Espessura da casca (largura da camada parenquimatosa que separa a casca da polpa)
- Rendimento em casca

O modo como se fez a determinação da massa total e das dimensões (diâmetros polar e equatorial) de cada melancia, encontra-se representada na figura 4¹.

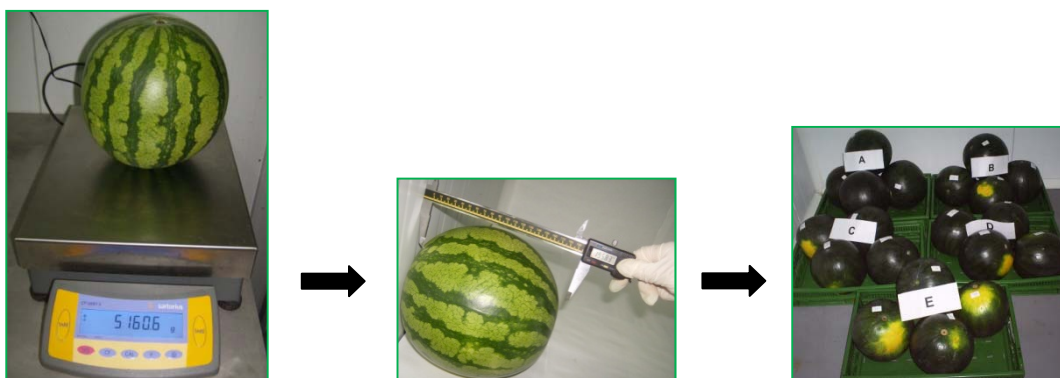


Figura 4 – Esquema ilustrativo dos passos a seguir para determinação da massa total (com uma balança Sartorius AG GÖTTINGEN CP16001S, com um máximo de 16Kg e uma sensibilidade de 0,1g; Alemanha) e das dimensões (com uma craveira eletrônica (*Electronic Digital Caliper*)).

A determinação dos restantes parâmetros, ou seja, da cor da casca e da polpa, da espessura da casca e do rendimento em casca, fez-se segundo o esquema ilustrado na figura 5².

¹ É de chamar a atenção para as fotografias que constituem a figura 4, pois não dizem respeito à mesma variedade, apenas representam o conjunto de passos a seguir.

² É de chamar a atenção para as fotografias que compõem a figura 5, pois não dizem respeito à mesma variedade, apenas representam o conjunto de passos a seguir.

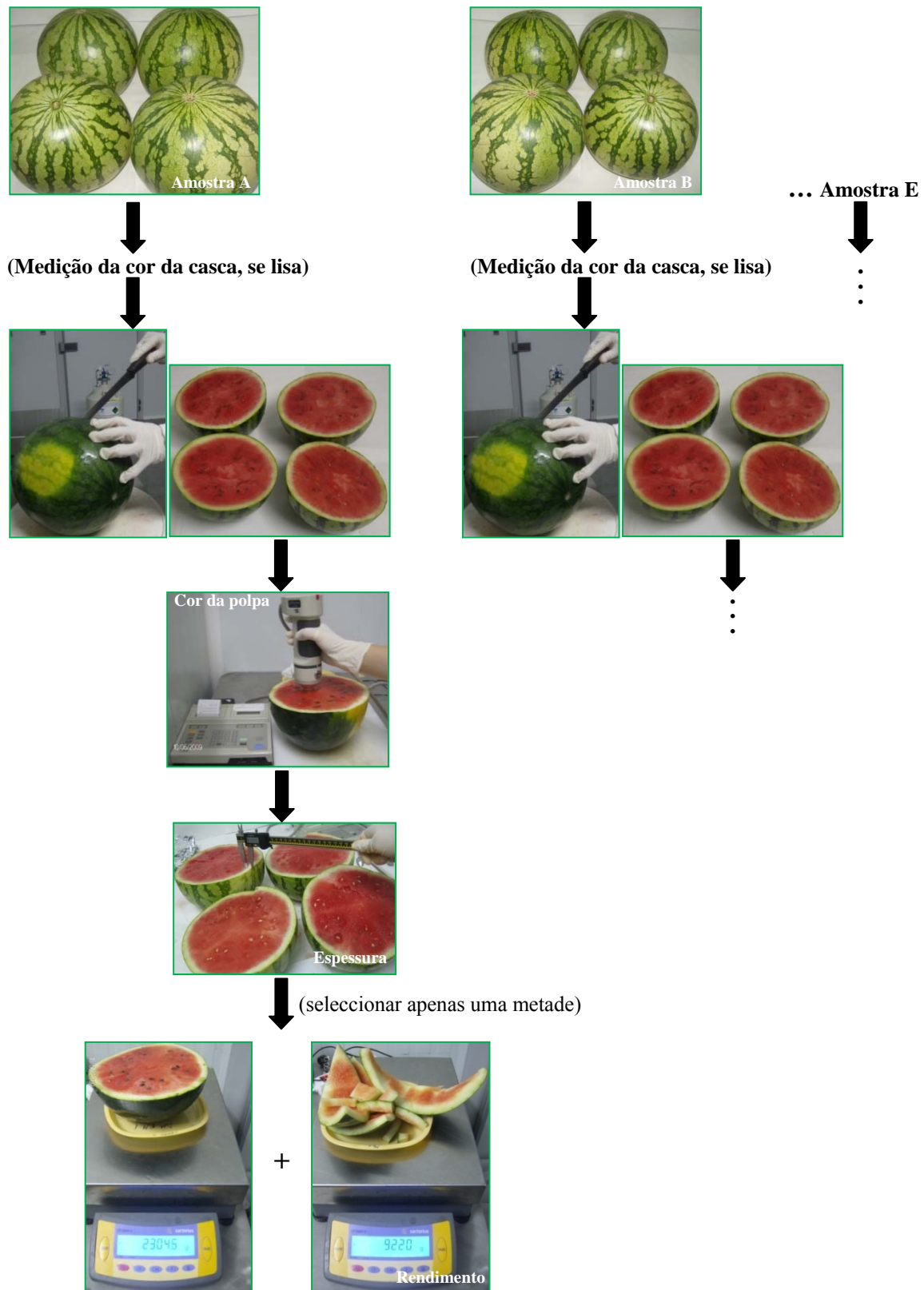


Figura 5 – Esquema ilustrativo dos passos a seguir para determinação da cor da casca e da polpa, da espessura da casca e do rendimento em casca.

A cor da casca (das melancias de casca lisa) e da polpa mediu-se com um colorímetro *Minolta Data Processor DP-301 (Japão)*, determinando-se os valores CIE-Lab. A cor mediu-se em três pontos equidistantes no perímetro equatorial do fruto, em cada uma das quatro melancias.

A cor da casca e da polpa representou-se em valores de L* (luminosidade ou brilho), Hue (°h, tonalidade) e Cromo (saturação), a partir de fórmulas matemáticas expressas por Gonnet (1993). Para determinar °h e expressá-lo em graus sexagesimais, usou-se a Equação (I), onde a* e b* são os valores de CIE-Lab.

$$\pi \frac{\text{tang}^{-1} \frac{b^*}{a^*}}{180^\circ} \times \quad \text{Eq. (I)}$$

Para se conhecer o valor de Cromo, recorreu-se à Equação (II).

$$\text{Cromo} = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})} \quad \text{Eq. (II)}$$

Em seguida cortaram-se as melancias com uma faca em aço inoxidável bem afiada, para minimizar os danos que pudessem afectar as análises físico-químicas.

A espessura da casca mediu-se com uma craveira electrónica, tomando-se um valor médio (por selecção de dois pontos) de cada melancia.

Para calcular o rendimento do processamento mínimo, sob o ponto de vista da indústria de valorização de subprodutos, i.é., o rendimento em casca, pesou-se primeiro a melancia e depois toda a sua casca, extraíndo-se a polpa por simulação do tipo de corte industrial de um produto MP. O rendimento foi expresso em percentagem.

7.3. Preparação das amostras para análise química e sensorial

As amostras para o controlo analítico subsequente foram preparadas segundo o esquema apresentado na figura 6³.

³ É de chamar a atenção para as fotografias que constituem a figura 6, pois não dizem respeito à mesma variedade, apenas representam a totalidade dos passos a seguir.

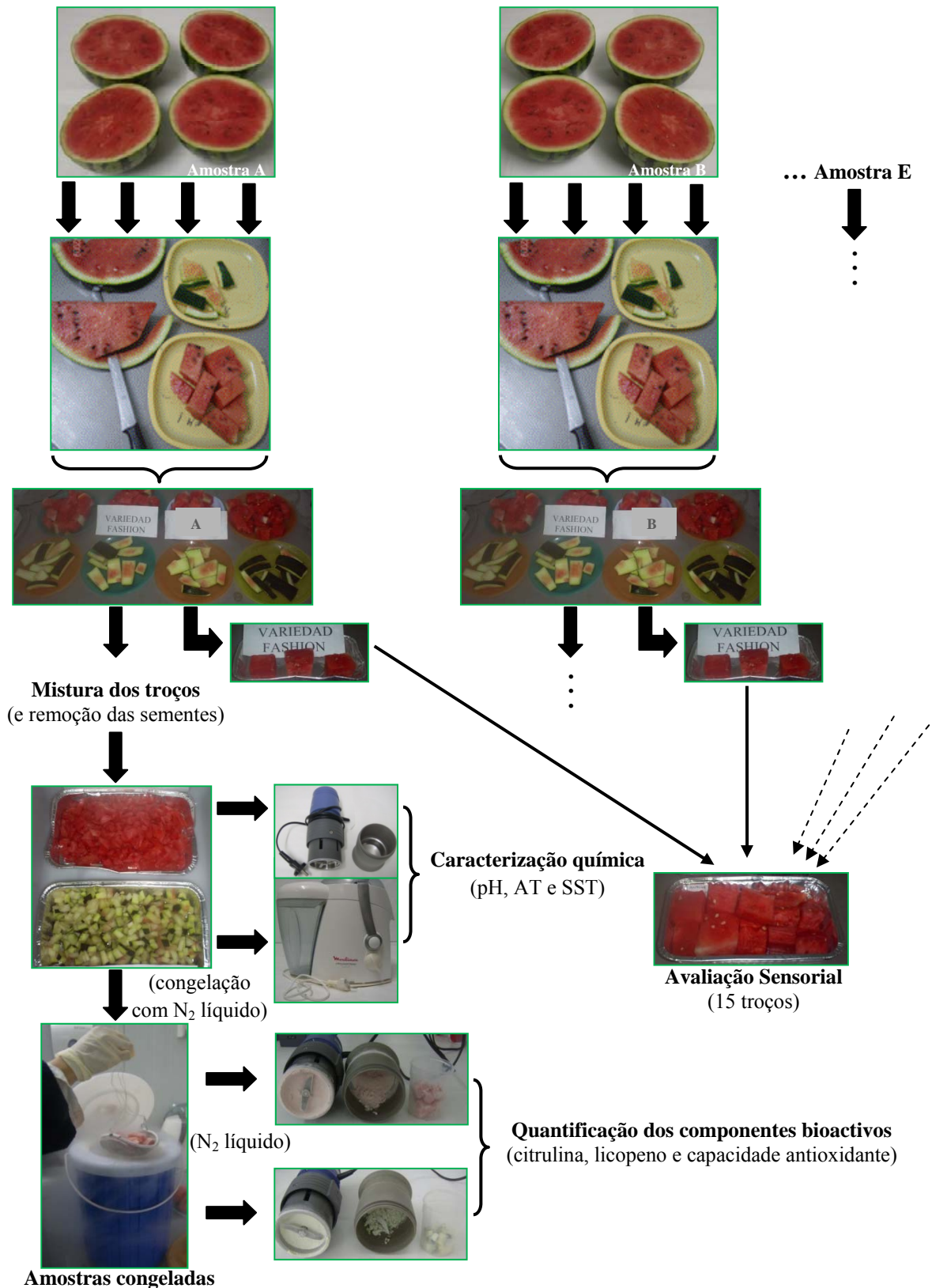


Figura 6 – Esquema ilustrativo dos vários passos a seguir para obtenção das amostras para caracterização química e para avaliação sensorial da variedade.

Em ambiente refrigerado (12°C), procedeu-se à preparação das amostras. À polpa foram-lhe retiradas as sementes (se a variedade as tivesse) e esta foi cortada em cubos de, aproximadamente, 3x3mm, e a casca em cubos de 2x2mm. A congelação das amostras para determinação da citrulina, do licopeno e da capacidade antioxidante foi realizada por imersão em N₂ líquido, tendo sido utilizada uma rede metálica a fim de garantir que as amostras ficavam inteiramente submersas. A amostra congelada foi colocada em bolsas de polipropileno de dimensões 8x14cm, devidamente identificadas com o tipo de amostra, a data de congelação e a fracção do fruto, e foram conservadas numa câmara de congelação a -70°C.

Para a moenda das amostras congeladas utilizou-se um moinho *IKA 11 Basic-A11B* (Alemanha), adicionando-se N₂ líquido para que os cubos não descongelassem aquando da trituração. A moenda foi realizada sem mistura das diferentes fracções da melancia, ou seja, entre a moenda da polpa e a da casca limpou-se muito bem o moinho para que não houvesse contaminações indesejadas. Colocou-se a amostra numa caixa de poliestireno com uma espátula dentro e adicionou-se N₂. Enquanto se moeu a amostra, deixou-se um frasco de polietireno com tampa hermética, devidamente etiquetado, dentro da caixa para refrigerar. Todas as etapas se efectuaram muito rapidamente.

Depois do frasco de polietireno estar cheio, voltou a colocar-se o frasco e a bolsa de polipropileno, que ainda continha amostra congelada em cubos, no congelador (a -70°C). Recolheu-se outra amostra, repetindo-se todos os passos. Manteve-se sempre N₂ na caixa para que esta estivesse sempre fria.

Depois de todas as amostras terem sido preparadas, pôde iniciar-se os métodos de determinação da citrulina, do licopeno e da capacidade antioxidante. As amostras congeladas moídas necessárias para se fazerem estas três determinações, pesaram-se numa balança *Startorius BP211D*, com capacidade de peso máximo de 210g e uma sensibilidade de 0,1mg (Alemanha).

Os sumos de polpa e de casca, utilizados na caracterização química, obtiveram-se por trituração com o mesmo moinho usado na moenda das amostras congeladas (*IKA 11 Basic-A11B*) e com um liquidificador *Moulinex FruttiPro-BKA1* (Espanha), respectivamente.

7.4. Avaliação sensorial

A qualidade sensorial foi avaliada no mesmo dia em que se processava o produto. Esta avaliação realizou-se no produto MP cortado em cubos. Os parâmetros testados foram **aparência, aroma, textura, gosto e aceitação final**. Para a realização desta análise utilizou-se uma escala hedónica de 9 pontos, na qual o valor 1 correspondeu aos valores mais baixos (desagrada-me extraordinariamente), 5 foi considerado o limite de comercialização (não gosto nem desgosto) e 9 era a pontuação máxima que o produto podia obter (gosto extraordinariamente) (Ficha de prova no Anexo 1).

Para a realização desta avaliação utilizou-se um painel sensorial composto por 5 pessoas, de idades compreendidas entre os 22 e os 45 anos. Para cada variedade tomaram-se quinze pedaços de polpa (3 pedaços de cada amostra x 5 repetições).

7.5. Caracterização química (pH, acidez total e sólidos solúveis totais)

Os valores de pH, da acidez total (AT) e dos sólidos solúveis totais (SST) obtiveram-se utilizando um potenciómetro *Crison 501 (Barcelona, Espanha)* (figura 7a), um medidor automático *Metrohm 716 DMS Títrino (Suíça)* (figura 7b) e um refractómetro *ATAGO NI (Tóquio, Japão)* (figura 7c), respectivamente. Todos os equipamentos foram calibrados antes das determinações.

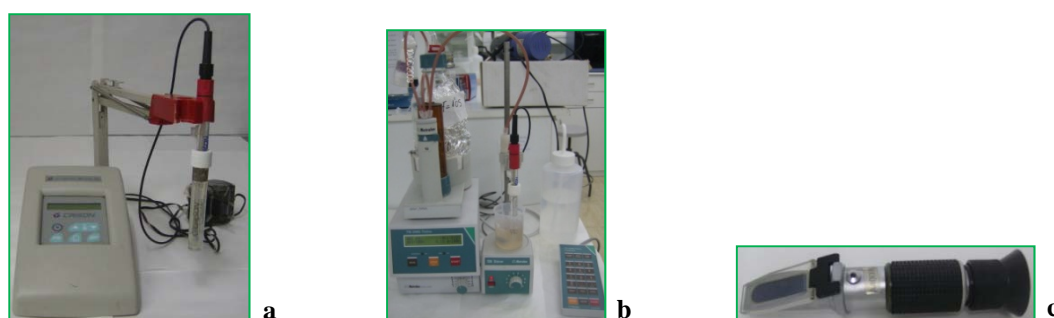


Figura 7 – Equipamentos utilizados para caracterização química por determinação do pH (a), da AT (b) e dos SST (c).

Para determinar o pH, introduziu-se a sonda do potenciómetro directamente no copo onde se tinha colocado o sumo. Os valores de AT obtiveram-se por titulação de 10mL de sumo com NaOH 0,1N a pH 8,1 (AOAC, 1984). A AT de cada amostra de melancia foi expressa em

gramas de ácido málico por 100mL de amostra. Para os SST (em °Brix) colocaram-se 1 ou 2 gotas de sumo no refractómetro.

7.6. Quantificação dos componentes bioativos

7.6.1. Determinação analítica da citrulina

Para quantificar o conteúdo de citrulina das amostras (casca e polpa), utilizou-se um aparelho de cromatografia líquida de alta resolução ligado a um espectrofotómetro de massas (Agilent, LC/MS). A informação estrutural que proporciona a espectrofotometria de massas sobre os compostos separados permite a sua identificação e quantificação, inclusivamente se se encontrarem em matrizes complexas. As condições utilizadas no LC/MS foram as descritas anteriormente por Özcan e Senyuva (2006). Previamente à quantificação do conteúdo em citrulina, as amostras de casca e polpa de melancia tinham de ser extraídas utilizando ácido acético.

Para a quantificação de citrulina utilizou-se um padrão externo (citrulina em pó) mediante uma curva de calibração de quatro pontos (figura 8), cujos valores mínimos e máximos foram de 0 e 40mg citrulina/L. Para isso, dissolveu-se a citrulina numa solução de ácido acético 0,2M. Segundo a teoria $C_i \times V_i = C_f \times V_f$, onde C_{if} e V_{if} são as concentrações e os volumes, iniciais e finais, respectivamente, preparou-se a solução-mãe (500mg/L) a partir de uma mistura de 500mg de citrulina com 1.000mL solução de ácido acético 0,2M. A partir daqui calcularam-se as outras concentrações para a curva padrão.

Colocou-se 1,5mL da amostra em frascos para HPLC devidamente identificados e analisou-se em LC/MS. A curva de calibração obtida encontra-se na figura 8.

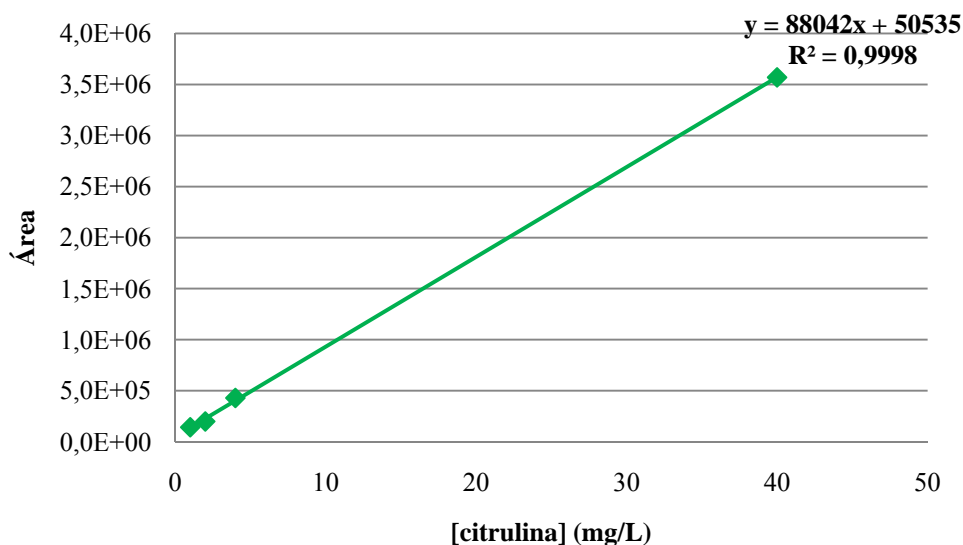


Figura 8 – Curva de calibração da citrulina.

7.6.1.1. Extração da citrulina

A 1g de amostra (polpa e casca) previamente moída na presença de N₂ líquido, como se descreveu no capítulo 7.3, adicionou-se 40mL de uma solução de ácido acético 0,2M, preparado anteriormente. A amostra foi agitada num Vortex durante 1min (figura 9).



Figura 9 – Agitação da amostra em *Vortex*.

Centrifugou-se a preparação a 5.000 r.p.m. durante 10min a -5°C. A centrífuga usada, *Beckman Coulter AVANTI™ J-25 Centrifuge (EUA)*, e a separação das fases encontram-se na figura 10.

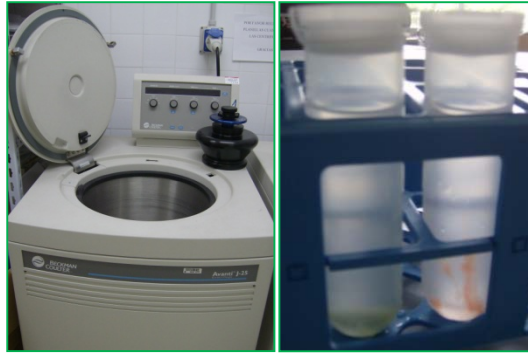


Figura 10 – Centrífuga usada na extracção da citrulina e resultado da centrifugação.

7.6.1.2. Quantificação da citrulina

Transferiu-se o sobrenadante resultante da centrifugação para um eppendorf, devidamente identificado, com uma pipeta de Pasteur, evitando tomar a camada mais oleosa sobrenadante. Em seguida, filtraram-se as amostras com um filtro de 0,45 μ m recolhendo-se 1,5mL de cada uma delas para um frasco de HPLC, para posterior análise em LC/MS.

A concentração de citrulina das amostras foi calculada com base na curva de calibração ($y = 88042x + 50535$; $R^2 = 0,999$). Os resultados foram expressos em mg/g, tendo-se em conta a massa da amostra utilizada, (Eq. (III)):

$$\text{citrulina}_{(\text{mg/g})} = \frac{\text{citrulina}_{(\text{mg/L})} \times V_{\text{total da amostra}} \times 0,001}{m_{\text{amostra}}} \quad \text{Eq. (III)}$$

onde V é o volume em mL e m é a massa em g .

7.6.2. Determinação analítica do licopeno

É de mencionar que não se determinou o conteúdo de licopeno na casca, pois, em ensaios preliminares, foi verificado que este pigmento não existe em teores mensuráveis nesta fracção do fruto em estudo. Este fitoquímico foi determinado usando-se um espectrofotómetro *Hewlett Packard 8453 (México)* e com base no procedimento anteriormente descrito por *Sadler et al. (1990)*. A leitura de absorvância realizou-se a 503nm (*Fish et al., 2002*), com o objectivo de minimizar a interferência de outros carotenóides. *Fish et al. (2002)* mostraram que a quantidade de licopeno em melancia pode ser determinada por espectrofotometria ou

por cromatografia líquida. Porém, o primeiro método mencionado apresenta três vantagens. Uma delas é a de necessitar de menos 80% dos solventes orgânicos utilizados nas análises espectrofotométricas convencionais para extração e solubilização deste fitoquímico. Outra relaciona-se com a parte económica, é uma técnica muito barata, com uma redução do custo de cerca de 80%. E a terceira, deve-se ao facto de apresentar uma redução, também de cerca de 80%, dos efeitos negativos ao nível ambiental.

7.6.2.1. Extração do licopeno

Para a extração de licopeno procedeu-se de acordo com o método de Sadler *et al.* (1990). Este método consiste na extração do tecido com uma mistura de acetona, hexano e metanol.

Nesta análise foi muito importante manter as amostras em frio e protegidas da luz. Num tubo plástico, pesaram-se 0,5g de amostra congelada moída em N₂ líquido à qual se adicionou 9mL de hexano e 15mL de uma mistura que continha 1 parte de metanol e 2 partes de acetona. Posteriormente, agitou-se num *Vortex* durante 5 segundos e deixou-se em incubação durante 4 horas, ao abrigo da luz e no frio (no interior de uma caixa de poliestireno que continha gelo, figura 11). Durante essas 4 horas, agitou-se a amostra em intervalos de 15-20min. Passado esse tempo, foram adicionados 25mL de uma solução de NaCl 1M, voltou a agitar-se no *Vortex* e centrifugou-se durante 30min a 3.700 r.p.m., mantendo uma temperatura de 4°C.



Figura 11 – Material usado durante a incubação, por 4 horas, da solução de extração da amostra.

7.6.2.2. Quantificação do licopeno

Uma vez centrifugada a amostra, retirou-se 1mL do sobrenadante e introduziu-se numa célula de quartzo (*Hellma 104.002-GS*) (figura 12) para realizar a leitura no espectrofotómetro a 503nm. Como branco utilizou-se uma célula que continha 1mL de hexano.

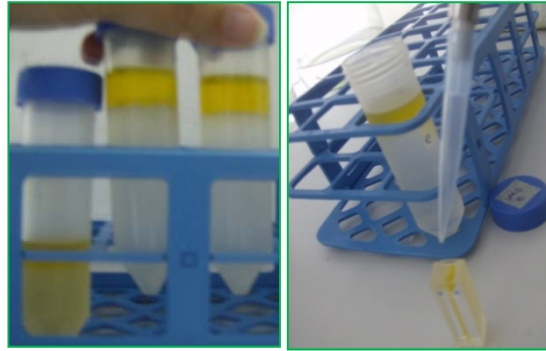


Figura 12 – Resultado da centrifugação e preparação do sobrenadante para leitura no espectrofotómetro.

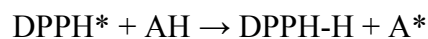
A composição das amostras em licopeno calculou-se segundo a Equação (IV) (Fish *et al.*, 2002).

$$\text{licopeno} = \frac{A_{503}}{\epsilon \times l} \times \text{Mol}_{\text{licopeno}} \times \frac{V_{\text{hexano}}}{m_{\text{amostra}}} \quad \text{Eq. (IV)}$$

onde A_{503} é a absorvância a 503nm, ϵ é o factor de extinção $172.000\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Zechmeister *et al.*, 1943), l é a espessura da célula em *cm*, Mol é a massa molar do licopeno ($536.871,04\text{mg/mol}$), V é o volume em *L* e m é a massa em *Kg*. A unidade comum é *mg/Kg* ou *mg/100g*.

7.6.3. Determinação analítica da capacidade antioxidante

A capacidade antioxidante, expressa em vitamina C, foi obtida pelo método do DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl), segundo o procedimento de Brand-Williams *et al.* (1995). Na sua forma radical, o DPPH apresenta uma banda de absorção a 515nm, que desaparece após redução pela adição de um antioxidante (AH) à solução do DPPH em metanol, segundo a reacção descrita abaixo.



A sua determinação baseia-se numa análise de descoloração, a qual avalia a redução da absorvância a este comprimento de onda (Brand-Williams *et al.*, 1995; Gil *et al.*, 2000). A quantificação realizou-se pela metodologia do padrão externo. Em primeiro lugar procedeu-se ao estabelecimento de uma curva de calibração, a partir de oito concentrações diferentes de ácido ascórbico (AA) diluído em metanol puro.

A curva de calibração foi estabelecida utilizando cinco das oito concentrações diferentes de AA. Para isso, preparou-se a solução-mãe (1.000mg/L), dissolvendo-se 25mg de AA em 25mL de MeOH. A partir daqui calcularam-se as outras concentrações para a curva padrão, segundo a teoria usada na determinação da curva de calibração da citrulina, $C_i \times V_i = C_f \times V_f$.

Numa célula adicionou-se 100 μ L de amostra (melancia ou padrão) e 900 μ L de solução diária de DPPH. Utilizou-se como branco 1.000 μ L de MeOH. A curva de calibração que se obteve encontra-se na figura 13.

A oxidação do AA ocorre, na maioria das vezes, durante o processamento de sumos e depende de muitos factores, como a presença de oxigénio, calor e luz (Robertson e Samaniego, 1986). O ácido ascórbico é um composto muito instável que, sob condições muito desfavoráveis, se decompõe muito facilmente (Odrizola-Serrano *et al.*, 2008). Pelo exposto, os padrões de AA foram sempre utilizados no espaço máximo de 1h.

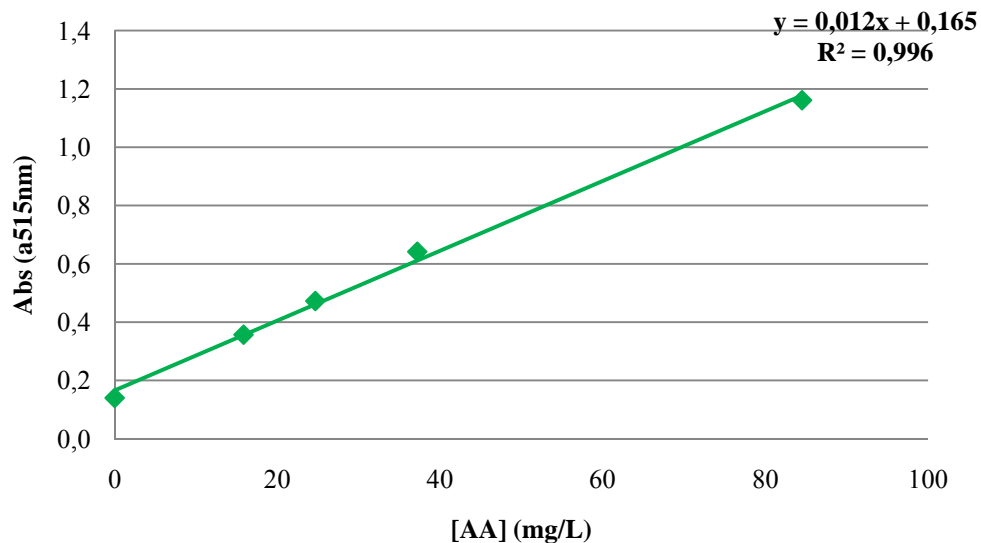


Figura 13 – Curva de calibração do ácido ascórbico.

7.6.3.1. Extração do ácido ascórbico

Pesou-se 2,5g de amostra congelada moída e adicionou-se-lhe 3mL de MeOH puro. As amostras foram mantidas no frio e protegidas da luz. Posteriormente, agitou-se a amostra num agitador *Stuart Orbital shaker SSL1 (Reino Unido)* durante 1 hora, numa câmara fria (12°C).

Passado este tempo, extraiu-se a amostra com uma pipeta de Pasteur e introduziu-se em eppendorfs de 1,5mL. Estes foram centrifugados a 3.500 r.p.m. durante 10min, a 4°C (fig.14). Após a centrifugação, recolheu-se o sobrenadante dos eppendorfs para análise imediata.



Figura 14 – Centrifuga de eppendorfs *Thermo Heraeus Fresco 21* (Alemanha).

7.6.3.2. Quantificação da actividade antioxidante

Previamente, preparou-se a solução-mãe de DPPH. Para isso, pesou-se 24mg de DPPH e diluiu-se em 100mL de MeOH, agitando-se durante 30min com um íman. Protegeu-se o frasco da luz com papel de alumínio. Esta solução preparou-se, pelo menos, 2 horas antes da medição e guardou-se durante um máximo de 5 dias a 4°C.

Para a preparação da solução diária, mediu-se 9mL da solução-mãe e adicionou-se 36mL de MeOH. Leu-se a sua absorvância no espectrofotómetro a um comprimento de onda de 515nm. Enquanto a leitura fosse de 1,1, procedia-se à análise das amostras. Como branco utilizou-se MeOH.

Para a leitura da capacidade antioxidante das amostras, adicionou-se a uma célula 100µL de amostra e 900µL de solução diária de DPPH, incubando-se durante 40min no escuro e à temperatura ambiente. Posteriormente realizaram-se as leituras.

O tempo de espera da reacção depende do tipo de substrato, por isso, previamente fez-se uma curva na qual se reflectiu a absorvância de amostras de melancia relativamente ao tempo, até atingir a estabilização da mesma num tempo determinado que, no presente caso, foi de 40min.

O cálculo da capacidade antioxidante das amostras, expresso em mg/L, fez-se com base na curva de calibração obtida anteriormente ($y = 0,012x + 0,165$; $R^2 = 0,996$). Para expressar os valores em mg/g teve-se em conta as quantidades de amostra utilizadas, bem como os volumes dos reagentes utilizados durante a etapa de extracção, equação V, onde [AA] representa a concentração de ácido ascórbico, V o volume em mL e m a massa em g.

$$[AA]_{(mg/g)} = \frac{[AA]_{(mg/L)} \times V_{total da amostra} \times 0,001}{m_{amostra}} \quad \text{Eq. (V)}$$

7.7. Análise estatística

Os resultados obtidos expressaram-se pela sua média (valor médio das cinco amostras), seguidos do erro padrão, usando o componente estatístico do Microsoft Office Excel 2007. Seguidamente, a globalidade dos mesmos foi submetida a uma análise multivariada (análise de componentes principais e de *Clusters*) utilizando o *Software Statistica*TM v.6.0. da Stasoft.

8. Resultados e Discussão

8.1. Caracterização física

8.1.1. Massa total, diâmetros polar e equatorial, espessura e rendimento da casca da melancia para processamento mínimo

Observa-se, na tabela 2, que todas as variedades de melancia apresentam características físicas similares, não diferindo muito em termos de massa e diâmetros. A variedade Microsemillas, uma variedade de frutos pequenos, foi a que apresentou maiores desigualdades nas suas dimensões. Ou seja, consegue-se um maior aproveitamento da polpa desta variedade ao apresentá-la como um produto MP, mas um menor aproveitamento para a indústria dos subprodutos.

Tabela 2 - Características físicas (massa total, diâmetros polar e equatorial, espessura e rendimento da casca) de diferentes variedades de melancia cultivadas na Região de Murcia.

Parâmetros físicos	Variedades				
	Fashion	Azabache	Motril	Microsemillas	Boston
Massa total (g)	5994,6±401,97	6377,9±13,30	5638,5±280,48	3101,7±226,12	5437,0±395,68
Ø polar (mm)	214,7±4,56	233,9±1,49	213,6±3,42	154,1±2,75	219,6±7,07
Ø equatorial (mm)	220,0±5,12	215,4±1,32	214,4±3,51	180,9±6,01	217,0±5,58
Espessura* (mm)	11,8±0,50	12,3±0,01	10,7±0,26	9,1±0,57	11,9±0,70
Rendimento casca (%)	33,0±0,27	35,8±1,56	35,2±1,36	31,9±4,67	41,2±3,43

*Parte parenquimatosa entre a casca e a polpa.

Todos os valores da tabela são médias ($n = 5 \pm$ erro padrão).

Aguayo *et al.* (2004) verificaram que o rendimento do processamento mínimo de melão estava influenciado pelo tipo de corte realizado. Assim, uma apresentação em fatias oferecia um aproveitamento em polpa de 52,9%, seguido do corte em secções trapezoidais (49,6%) e cilíndricas (35,1%). Neste projecto não se estudou o rendimento em função do tipo de corte, uma vez que a apresentação mais habitual é a de corte em cubos. A melancia tem a vantagem, relativamente ao melão, de ter as sementes repartidas na polpa, pelo que não há que eliminar a

cavidade placentária, sendo os rendimentos como produto MP maiores do que no fruto comparado, para um tipo de corte semelhante (superiores a 49,6%).

Os dados apresentados estão em consonância com os reportados previamente por Wiley (1997). Este investigador calculou um rendimento da porção comestível de 52% para melão Cantaloupe ligeiramente inferior ao do ananás (54%) ou ao da melancia (57%), ou seja, um rendimento de subproduto de 48% para Cantaloupe, um de 46% para ananás e um de 43% para melancia. Este último valor é muito similar ao obtido na variedade Boston, o que indica que o rendimento do produto como MP ou subproduto está influenciado pela variedade, concretamente pelas dimensões do fruto e espessura da sua casca. Nos dados da variedade Microsemillas, variedade de frutos pequenos, verifica-se a influência destes dois parâmetros, pois esta foi a que apresentou os valores mais baixos e, portanto, o menor rendimento em casca.

Os rendimentos obtidos para as restantes variedades, ligeiramente diferentes dos esperados, podem dever-se ao facto dos valores aqui apresentados terem sido calculados através da realização de um processamento manual, simulando uma indústria de produção de melancias MP, com maior falta de rigor que os equipamentos utilizados para elaboração deste tipo de produtos à escala industrial. Esta deve realizar-se com equipamento especializado, a qual terá uma eficiência diferente e característica do próprio equipamento.

8.1.2. Cor da polpa e da casca

Nas tabelas 3 e 4 expõem-se os resultados da cor da polpa e da casca das diferentes variedades de melancia estudadas, salientando-se que nas melancias raiadas não se mediu a cor da casca.

Tabela 3 – Cor da polpa de diferentes variedades de melancia cultivadas na Região de Murcia.

Parâmetros	Cor da polpa				
	Variedades				
	Fashion	Azabache	Motril	Microsemillas	Boston
L*	36,3±0,69	37,4±1,13	36,7±0,32	39,9±0,59	38,2±0,56
a*	24,5±1,05	22,8±0,36	28,2±0,27	28,8±0,25	26,1±0,36
b*	14,7±0,81	16,3±0,46	16,5±0,25	17,4±0,13	16,7±0,11
Hue (°h)	30,9±0,44	35,6±0,53	30,2±0,22	31,2±0,08	32,6±0,23
Croma	28,6±1,30	28,1±0,53	32,7±0,34	33,7±0,28	30,9±0,35

Todos os valores da tabela são médias (n = 5 ± erro padrão).

Tabela 4 – Cor da casca de diferentes variedades de melancia cultivadas na Região de Murcia.

Parâmetros	Cor da casca				
	Variedades				
	Fashion	Azabache	Motril	Microsemillas	Boston
L*	27,9±0,16	29,2±0,40	--	--	--
a*	-6,3±0,17	-5,3±0,51	--	--	--
b*	7,1±0,24	5,8±0,61	--	--	--
Hue (°h)	131,5±0,24	132,5±0,69	--	--	--
Croma	9,5±0,29	7,9±0,79	--	--	--

Todos os valores da tabela são médias (n = 5 ± erro padrão).

A cor ocupa um lugar muito importante na aparência e aceitabilidade dos alimentos (Tosun, 2004). Uma cor vermelha atractiva é uma das características mais importantes na polpa das melancias. Como se observa na tabela 3, a cor da polpa das diferentes variedades foi bastante similar, os valores de tonalidade (Hue) estiveram compreendidos entre 30 e 35°h e os valores de saturação (Croma) entre 28 e 33. As ligeiras diferenças na cor da polpa destas variedades estão influenciadas pelo estado de maturação e desenvolvimento de translucência. Outros autores, como Perkins-Veazie e Collins (2004), obtiveram uma cor de polpa em melancias

recém-cortadas, para as variedades *Sugar Shack* e *Summer Flavor*, de 27,2^oh e uma saturação de 29,6.

Nos vegetais em geral, a cor pode variar quer pela formação de pigmentos castanhos, como resultado de reacções enzimáticas (ex: oxidação enzimática pelas polifenoloxidades e peroxidases) e de reacções de Maillard (entre açúcares redutores e aminoácidos), quer pela variação natural dos pigmentos da polpa (Mackinney e Chichester, 1952). Adicionalmente, a cor da polpa de um fruto difere com o seu processamento. Por exemplo, os dados obtidos no nosso estudo (cor da polpa recém-cortada) diferem daqueles obtidos por Aguiló-Aguayo (2009) em sumo de melancia ($L^*=26,047$; $a^*=6,30$; $b^*=3,97$). A cor do sumo denota, como seria de esperar, algum escurecimento.

No que respeita à cor da casca, parâmetro medido apenas em duas variedades, apresenta-se muito semelhante nos dois casos, não constituindo carácter diferenciador.

8.2. Avaliação sensorial

Na figura 15 apresentam-se os resultados da análise sensorial efectuada com melancia recém-cortada em secções cúbicas.

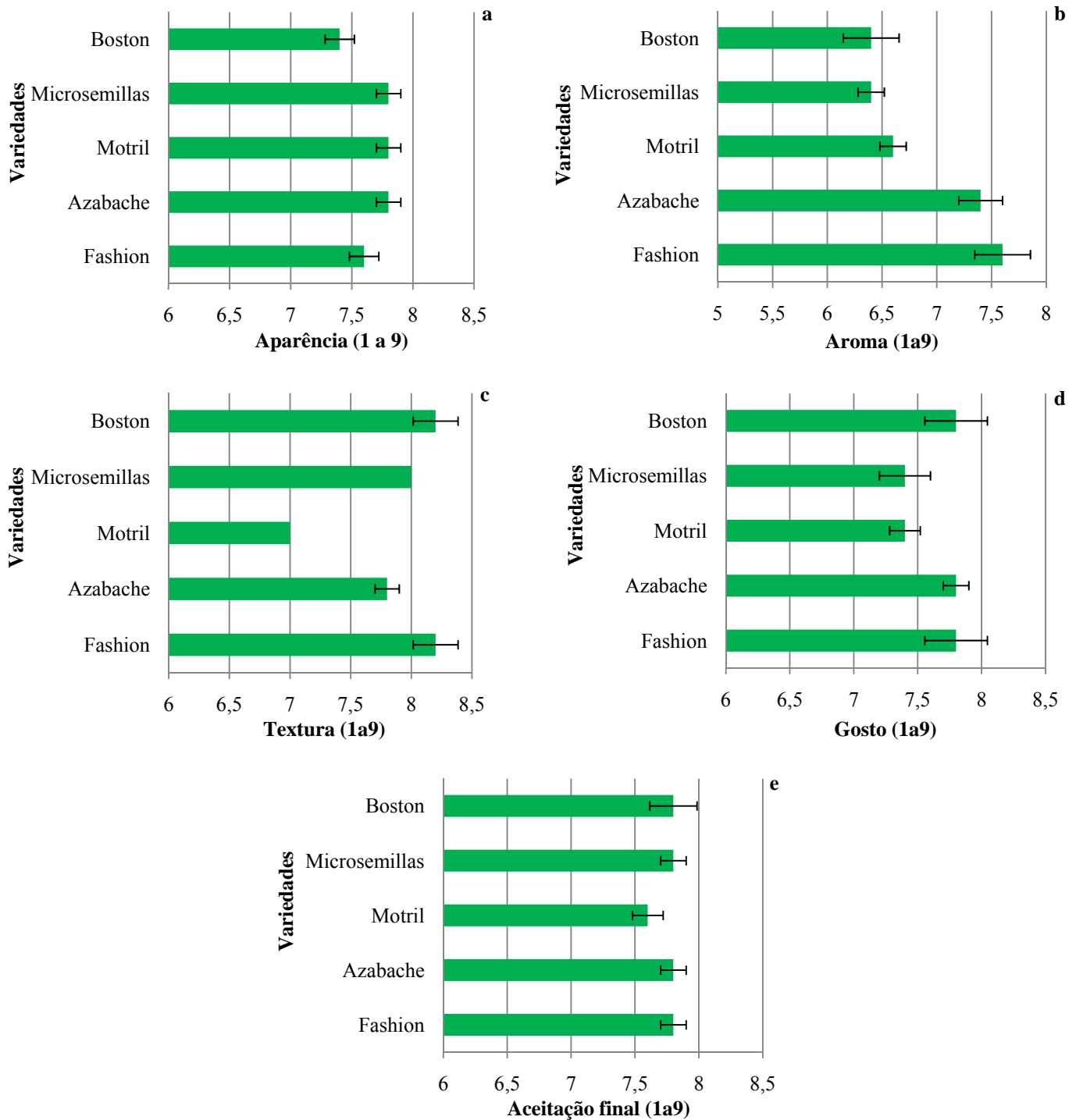


Figura 15 – Valores médios \pm erro padrão dos atributos de qualidade, **a**-Aparência; **b**-Aroma; **c**-Textura; **d**-Gosto; **e**-Aceitação final, de diferentes variedades de melancia cultivadas na Região de Murcia, avaliados sensorialmente (1 a 9).

Todas as variedades de melancia analisadas apresentaram boa classificação sensorial para os atributos estudados.

Segundo este painel, as cinco variedades de melancia apresentaram uma aparência atractiva, valorizada entre 7,4 e 7,8. Os valores mais altos corresponderam às variedades Azabache, Motril e Microsemillas (figura 15a). O aroma foi valorizado entre 6,4 e 7,6, sendo Fashion e Azabache as que apresentaram melhor aroma (figura 15b). Como no caso anterior, o gosto das diferentes variedades foi muito similar, alcançando um valor de 7,4 a 7,8, sendo as variedades Azabache, Boston e Fashion as de melhor gosto (figura 15d). Estas duas últimas variedades apresentaram uma textura muito boa (8,2) (figura 15c). A análise conjunta das figuras 15a, 15b, 15c e 15d, permite concluir que a variedade Fashion (de casca escura lisa e sem sementes) foi aquela que reuniu as melhores pontuações. No entanto, na apreciação global, não se destaca. Todas as variedades apresentaram uma aceitabilidade similar, quantificada com 7,6 a 7,8. A variedade Motril foi a que apresentou o valor mais baixo, mas a diferença não é considerável.

8.3. Caracterização química

8.3.1. pH, acidez total e sólidos solúveis totais da polpa e da casca

Nas tabelas 5 e 6 apresentam-se os resultados da caracterização química da polpa e da casca de diferentes variedades de melancia cultivadas na Região de Murcia.

Tabela 5 – Características químicas da polpa (pH, AT e SST) de diferentes variedades de melancia cultivadas na Região de Murcia.

Parâmetros químicos	Características químicas da polpa				
	Variedades				
	Fashion	Azabache	Motril	Microsemillas	Boston
pH	5,2±0,08	5,3±0,13	5,3±0,06	5,3±0,04	5,3±0,04
AT (g ác.málico/100mL)	0,1±0,01	0,1±0,00	0,1±0,01	0,1±0,00	0,1±0,00
SST (°Brix)	9,6±0,32	9,7±0,34	10,2±0,23	9,4±0,42	9,7±0,51

Todos os valores da tabela são médias (n = 5 ± erro padrão).

Tabela 6 – Características químicas da casca (pH, AT e SST) de diferentes variedades de melancia cultivadas na Região de Murcia.

Parâmetros químicos	Características químicas da casca				
	Variedades				
	Fashion	Azabache	Motril	Microsemillas	Boston
pH	5,1±0,04	5,2±0,02	5,3±0,02	5,4±0,01	5,3±0,03
AT (g ác.málico/100mL)	0,1±0,01	0,1±0,00	0,1±0,00	0,1±0,00	0,1±0,00
SST (°Brix)	5,3±0,15	4,0±0,05	5,0±0,07	4,8±0,13	5,0±0,06

Todos os valores da tabela são médias (n = 5 ± erro padrão).

Os valores de pH das diferentes variedades, medidos tanto na polpa como na casca, apresentaram-se bastante semelhantes. Estiveram compreendidos entre 5,1 e 5,4, o que faz com que este fruto seja ligeiramente ácido, mas com um pH superior ao de outras frutas, cujo pH se situa a valores mais ácidos (<4,6). É por este motivo que, tanto a polpa como a casca de melancia, são um substrato no qual se favorece, geralmente, o crescimento de qualquer tipo de microrganismos, tanto de bactérias como de fungos (Brackett, 1987). Logo, no caso de se pretender aproveitar a casca como subproduto, terá que se ter em conta a conservação da mesma (binómio tempo/temperatura), uma vez que é susceptível de ser colonizada. Estes

valores de pH estão de acordo com os valores obtidos por Perkins-Veazie e Collins (2004), que encontraram um valor de pH de 5,74 para uma variedade triplóide, como *Sugar Shack*, e um pH de 5,84 para a diplóide *Summer Flavor 800*. Aguiló-Aguayo *et al.* (2009) também apresentaram um pH de $5,48 \pm 0,02$ para o sumo de melancia procedente da variedade espanhola *Sugar Baby*. No que respeita à casca, Medeiros (2009) também encontrou um valor de pH de $5,01 \pm 0,07$, muito similar ao encontrado neste estudo.

A AT, tanto na polpa como na casca, foi de 0,1g ác.málico/100mL. Todas as variedades apresentaram um valor similar. Comparando estes dados com outros frutos, como o melão, cuja AT é de 0,05g ác.málico/100mL (Aguayo *et al.*, 2004), podemos dizer que a melancia é duas vezes mais ácida, mas muito menos que o tomate, que apresenta uma AT de 0,48g ác.málico/100mL (Aguayo *et al.*, 2001).

Segundo Maynard (1991), a menor doçura da polpa é o primeiro factor de falta de qualidade e está relacionado com os SST. O fruto deve, segundo este autor, apresentar este parâmetro químico superior a 10°Brix, sendo entre 11 e 12°Brix o que o consumidor exige.

A concentração de SST na polpa variou entre 9,4 e 10,2°Brix (tabela 5), sendo a variedade Motril a mais doce e a Microsemillas a de menor conteúdo de açúcares solúveis. O conteúdo de SST depende do estado de maturação, pelo que, colheitas ligeiramente mais tardias proporcionariam um ligeiro aumento nos SST. Perkins-Veazie e Collins (2004) obtiveram valores de 11,9 e 12,2°Brix, nas variedades *Sugar Shack* e *Summer Flavor 800*, respectivamente.

Como era de esperar, o teor de SST da casca foi muito mais baixo do que o medido na polpa, situado entre 4 e 5,3°Brix. Estes resultados correspondem aos obtidos por Medeiros (2009) nas cascas de melancia ($4,3 \pm 0,10$ °Brix).

8.4. Quantificação dos componentes bioativos

8.4.1. Teor de citrulina

Na figura 16 expõem-se os resultados do teor de citrulina medidos tanto na casca como na polpa.

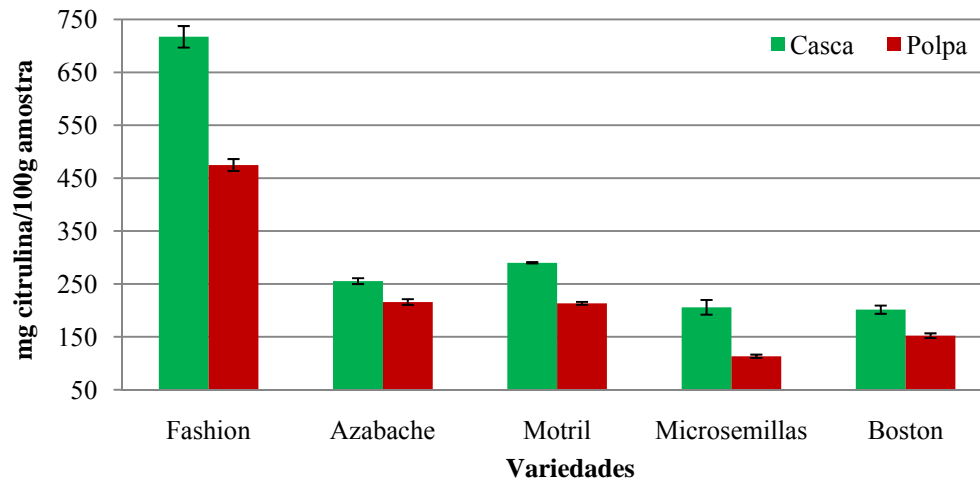


Figura 16 – Teor de citrulina (mg/100g) de diferentes variedades de melancia cultivadas na Região de Murcia. Todos os dados da figura são médias ($n = 5 \pm$ erro padrão).

Como se observa na figura 16, há, em todas as variedades, maior quantidade de citrulina na casca do que na polpa, o que indica que o subproduto desta fruta (casca), se minimamente processada, seria uma fonte rica de citrulina. A comparação entre variedades diplóides (Azabache e Microsemillas) e triplóides (Fashion, Motril e Boston), não permite observar alterações consistentes na concentração de citrulina de umas em relação às outras. Assim, verifica-se que as variedades diplóides apresentam teores de citrulina semelhantes, que variam entre 75 e 168mg/100g, ao passo que as variedades triplóides apresentam uma gama de teores muito diferente desta. As variedades Motril e Boston apresentam conteúdos semelhantes aos observados nas variedades diplóides, porém, a variedade Fashion apresenta teores de cerca de 717 e 475mg/100g na casca e polpa, respectivamente. Contudo, Rimando e Perkins-Veazie (2005) obtiveram um maior conteúdo em melancias de polpa vermelha triplóides 225mg/100g do que em diplóides (196mg/100g). Também não se observou uma relação entre o conteúdo deste aminoácido e a cor externa da casca, melancias escuras lisas (Fashion e Azabache) vs melancias raiadas (Motril, Microsemillas e Boston).

O que os dados obtidos demonstram, efectivamente, é uma influência da variedade no teor de citrulina. Assim, a variedade Fashion apresentou um teor em citrulina muito maior que as outras, como referido.

8.4.2. Teor de licopeno

Na figura 17 apresentam-se os dados correspondentes ao teor de licopeno na polpa de melancias procedentes de diferentes variedades.

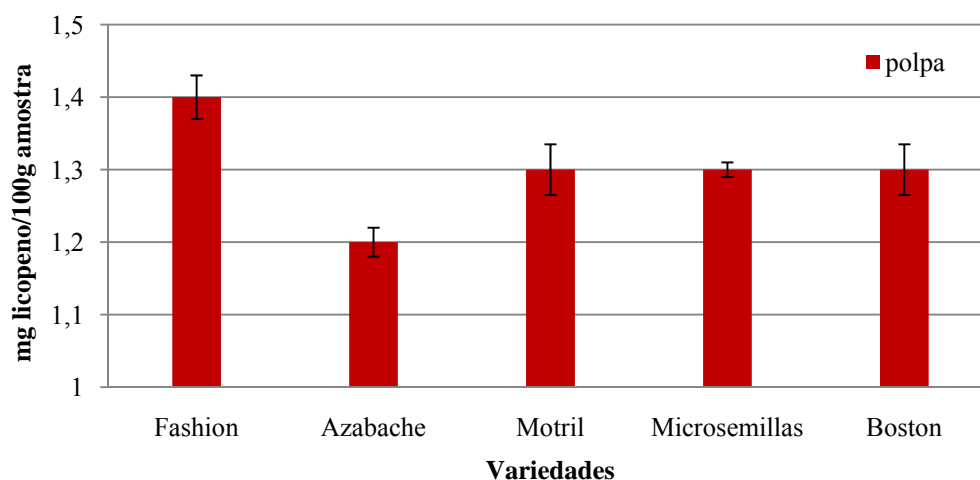


Figura 17 – Teor de licopeno (mg/100g) de diferentes variedades de melancia cultivadas na Região de Murcia.

Todos os dados da figura são médias ($n = 5 \pm$ erro padrão).

A melancia é um alimento de prazer e, juntamente com o tomate, é dos frutos mais ricos em licopeno. Esta última fruta pode chegar a ter de 0,66 a 4,9mg de licopeno/100g (Davis *et al.*, 2003). A composição das melancias neste fitoquímico está fortemente influenciada pela cor da sua polpa. Assim, as melancias de polpa vermelha são as que contêm maiores quantidades de licopeno, aportando entre 3,5 e 6,8mg de licopeno/100g, enquanto que nas de polpa laranja este valor decresce a 0,37-0,42mg de licopeno/100g e a 0,010-0,080mg licopeno/100g nas de polpa amarela (Fish *et al.* (2002). Para além deste factor, outros investigadores têm demonstrado que a concentração de licopeno depende do tipo de cultivar, do genótipo e das condições ambientais (Perkins-Veazie *et al.*, 2001). Outros dados encontrados na bibliografia são os apresentados por Gil *et al.* (2006) para melancias vermelhas da variedade *Tri-X313*. Estes autores obtiveram resultados entre 6 e 7mg de licopeno/100g, tendo realizado as análises por cromatografia líquida. A discrepância que existe entre este último dado e os teores obtidos nas variedades murcianas em estudo (entre 1,2 e 1,4mg de licopeno/100g),

pode justificar-se com base no método analítico utilizado, que no presente caso foi o de espectrofotometria, bem como nos factores atrás mencionados.

A variedade Fashion foi a que apresentou a concentração de licopeno mais elevada e Azabache a menor. As variedades Motril, Microsemillas e Boston apresentaram uma concentração similar de 1,3mg/100g. Neste caso, os resultados obtidos para as diferentes variedades foram muito similares e não se obteve uma relação em função da cor externa da casca ou da presença/ausência de sementes.

8.4.3. Capacidade antioxidante

Na figura 18 apresentam-se os resultados do estudo da capacidade antioxidante da polpa e da casca de melancia, expressa em função do teor de ácido ascórbico.

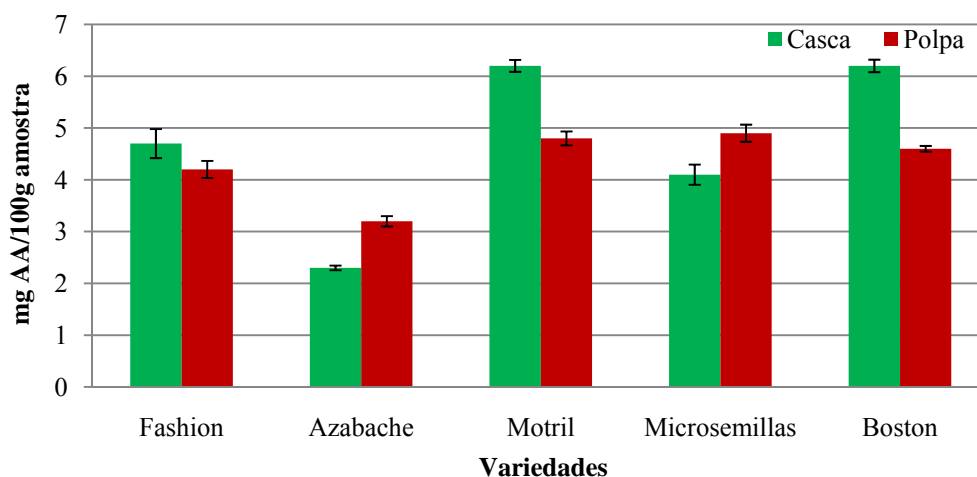


Figura 18 – Capacidade antioxidante (mg AA/100g) de diferentes variedades de melancia cultivadas na Região de Murcia. Todos os dados da figura são médias ($n = 5 \pm$ erro padrão).

Os valores de actividade antioxidante encontrados para as diferentes variedades, medida na polpa e na casca, oscilaram entre 2,3 e 6,2mg AA/100g. Estes dados estão em consonância com os 4mg AA/100g encontrados por Gil *et al.* (2006) na polpa de melancia californiana da variedade *Tri-X313*.

Segundo Guo *et al.* (2003), dos 28 frutos por eles estudados, a melancia é dos que apresenta menor capacidade antioxidante, comparativamente a frutos como a romã, a uva vermelha, a manga, o kiwi, a laranja, o limão e o morango, que contêm maior teor em antioxidantes. Do

mesmo modo, também Gil *et al.* (2006) obtiveram maior actividade antioxidante na manga (75 a 85mg AA/100g), seguida do kiwi (40 a 45mg AA/100g), do ananás (30 a 36mg AA/100g) e do melão Cantaloupe (15 a 22mg AA/100g).

Segundo os resultados encontrados, a casca também possui compostos químicos com poder antioxidante. Em algumas variedades, como Fashion, Motril e Boston, estes níveis são superiores aos encontrados na polpa, pelo que, uma vez mais, a utilização da casca como subproduto proporcionaria a mesma, ou superior, actividade antioxidante que a da fracção comparada.

Segundo a USDA (2003), a composição nutricional da polpa de melancia, em vitamina C por 100g de porção comestível, é de cerca de 9,6mg. A discrepância que existe entre este valor e os dados obtidos nas variedades em estudo, pode justificar-se pela influência da origem geográfica, cultivar, estado de maturação, tempo e condições de conservação na síntese de vitamina C, e, portanto, no poder antioxidante do fruto (Van der Sluis *et al.*, 2001).

As melancias da variedade Fashion exibiram excelentes teores de citrulina e licopeno na polpa e na casca. Porém, a sua capacidade antioxidante foi mais baixa do que a apresentada pelas outras variedades. Tal facto pode ser justificado com base na estrutura apresentada pelas moléculas de licopeno. Bibliografia da especialidade refere que no tomate fresco, no qual predominam os isómeros *Trans* (com configuração termodinamicamente mais estável), o licopeno é menos reactivo do que em produtos derivados deste vegetal que sofreram processamento térmico, onde prevalecem os isómeros *Cis* (Shi *et al.*, 2002). Quando analisada a respectiva capacidade antioxidante, verifica-se que o tomate processado apresenta valores superiores aos do tomate fresco, o que se deve à actividade mais elevada das formas *Cis* do licopeno. Assim, poderia supor-se que a variedade Fashion tem na sua composição moléculas de licopeno predominantemente na forma *Trans*.

8.5. Comparação entre as características físico-químicas e nutricionais da casca vs polpa

Para finalizar este capítulo, apresenta-se na tabela 7 uma caracterização físico-química e composicional dos resultados médios das diferentes variedades de melancia estudadas, agrupadas pelos seus conteúdos na casca e na polpa.

Tabela 7 – Caracterização físico-química de melancias cultivadas na Região de Murcia (casca vs polpa).

Parâmetros	Casca	Polpa
pH	5,3±0,05	5,3±0,02
AT (g ac.málico/100mL)	0,1±0,00	0,1±0,00
SST (°Brix)	4,8±0,22	9,7±0,13
Citrulina (mg/100g amostra)	330±97	230±63
Licopeno (mg/100g amostra)	--	1,3±0,03
Capacidade antioxidante (mg AA/100g amostra)	4,7±0,73	4,3±0,31

Todos os valores da tabela são médias (n = 5 ± erro padrão).

Como se observa na tabela 7, a casca possui um valor de pH e uma AT similar à polpa de melancia, o que demonstra uma riqueza em ácidos orgânicos similar em ambos os substratos. Para além disso, o teor médio de citrulina e capacidade antioxidante na casca de melancia é ligeiramente superior ao observado na polpa, o que faz com que este subproduto seja tão rico em compostos funcionais como a fracção do fruto comparada. É por este motivo, que a utilização dos “resíduos” da indústria de melancia MP como “subprodutos”, principalmente como fonte de compostos bioactivos, seja perfeitamente viável e factível, em particular, nas cinco variedades estudadas.

8.6. Análise estatística

A globalidade dos resultados foi submetida a uma análise multivariada (análise de componentes principais e de *Clusters*).

Da análise à figura 19, que representa o diagrama em árvore das amostras, pode concluir-se o grau de semelhança/diferença entre melancias triplóides e diplóides e de casca escura lisa e raiada.

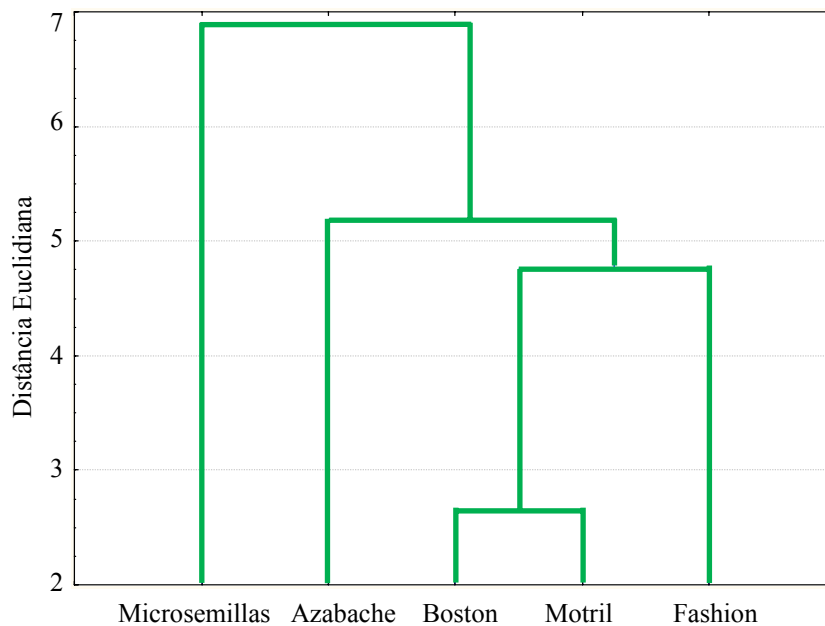


Figura 19 – Dendrograma das amostras

As duas variedades de melancia que se apresentam mais próximas entre si, com uma distância Euclidiana entre 2,5 e 2,8, são a Motril e a Boston (ambas triplóides e de casca raiada). No nível seguinte, com uma distância Euclidiana ligeiramente inferior a 5, incluem-se as melancias da variedade Fashion (igualmente triplóide, mas de casca escura lisa). Nos patamares mais afastados, encontra-se, primeiramente, a variedade Azabache, que apresenta uma semelhança com a Fashion, relacionada com o tipo de casca, e que se exprime com uma diferença de 0,6 na distância Euclidiana face à mesma variedade. Por último, com uma distância Euclidiana de cerca de 7, admitem-se as melancias de casca raiada de pequenas dimensões e com sementes ainda não completamente desenvolvidas (Microsemillas).

Pelo exposto, pode assumir-se que as modificações genéticas conducentes à não existência de sementes na polpa de uma melancia exercem maior influência sobre as características analisadas neste estudo do que o tipo de casca, embora se verifique também uma certa separação com base neste parâmetro. Como era de esperar, Microsemillas foi a variedade considerada mais diferente de todas as outras.

A análise de componentes principais dos resultados globais, permite concluir que as duas primeiras componentes principais explicam 82,88 % da variabilidade total.

Na tabela 8 estão representados os pesos relativos de cada variável na explicação das duas primeiras componentes principais.

Tabela 8 – Pesos relativos das variáveis na definição das duas primeiras componentes principais.

Variáveis	1ª Componente principal	2ª Componente principal
SST-C	0,256101	0,941829
Cit-C	-0,503039	0,725677
Cit-P	-0,642415	0,658829
CAO-C	0,338625	0,664064
CAO-P	0,827858	0,511180
Lic-P	0,080361	0,944624
Aro	-0,843339	0,110549
Gst	-0,828195	-0,052998
M-Total	-0,927634	0,086673
D-Polar	-0,883222	-0,025040
D-Equa	-0,842221	0,296390
Esp	-0,935691	-0,035537
L-P	0,758153	-0,487148
h-P	-0,540578	-0,819741
c-P	0,966974	0,075818
*SST-P	0,152271	-0,211185
*Apar	-0,206049	0,352500
*Tex	0,151274	-0,008389
*Ap.Geral	0,198068	0,288130
*R-C	0,238138	0,167045

Legenda: SST-C – teor de sólidos solúveis totais da casca; Cit-C – teor de citrulina da casca; Cit-P – teor de citrulina da polpa; CAO-C – capacidade antioxidante da casca; CAO-P – capacidade antioxidante da polpa; Lic-P – teor de licopeno da polpa; Aro – aroma das melancias; Gst – gosto da polpa das melancias; M-Total – massa total das melancias; D-Polar – diâmetro polar das melancias; D-Equa – diâmetro equatorial das melancias; Esp – espessura da casca; L-P – luminosidade da cor da polpa; h-P – tonalidade da cor da polpa; c-P – saturação da cor da polpa; SST-P – teor de sólidos solúveis totais da polpa; Apar – aparência das melancias; Tex – textura da polpa das melancias; Ap.Geral – aparência geral das melancias; R-C – rendimento em casca; *Variável suplementar.

Pode concluir-se, pela análise da tabela dos pesos relativos das variáveis na definição das duas primeiras componentes principais, que a primeira componente principal é justificada pela capacidade antioxidante da polpa (CAO-P), pelo aroma (Aro) e gosto (Gst) das melancias e pela generalidade dos parâmetros físicos analisados, exceptuando a tonalidade da polpa (h-P). Este factor juntamente com os compostos funcionais (citrulina da casca – Cit-C e da polpa – Cit-P e licopeno – Lic-P), a capacidade antioxidante (CAO-C) e os SST (SST-C) da casca, explicam a segunda componente principal.

As figuras 20 e 21 ilustram a projecção das variáveis e das amostras, respectivamente, no plano definido pelas duas primeiras componentes principais.

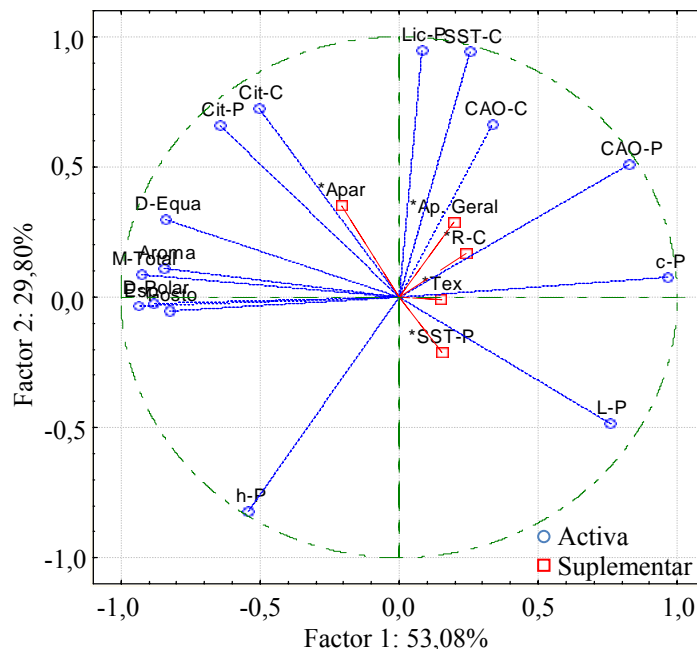


Figura 20 – Projecção das variáveis no plano definido pelas duas primeiras componentes principais.

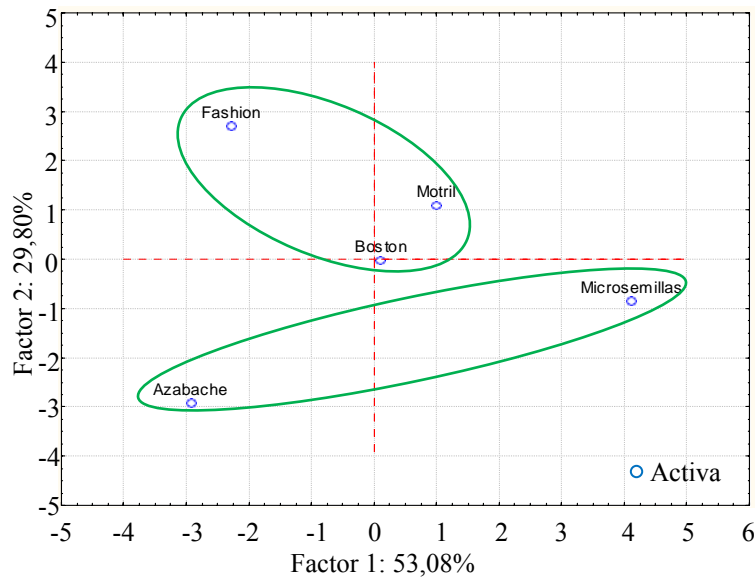


Figura 21 – Projecção das amostras no plano definido pelas duas primeiras componentes principais.

A análise das figuras 20 e 21 permite confirmar o observado no dendrograma da figura 19, ou seja, a separação entre melancias diplóides e triplóides, estando as primeiras associadas a teores médios de citrulina e licopeno menores. Verifica-se não haver uma correlação definida entre o teor de citrulina e a capacidade antioxidante, esta parece estar mais associada ao teor de licopeno. O parâmetro C da cor da polpa está associado à capacidade antioxidante e, subsequentemente, ao licopeno, tal como era de esperar segundo o referido na página 46 relativamente à discussão dos dados obtidos aquando da determinação do teor de licopeno das variedades de melancia analisadas. Este facto poderá indiciar que o poder antioxidante das amostras está muito relacionado com a cor das mesmas.

9. Conclusões

Após a caracterização físico-química de diferentes variedades de melancia da Região de Murcia, de casca escura lisa e raiadas, diplóides (Azabache e Microsemillas) e triplóides (Fashion, Motril e Boston), e a análise de compostos funcionais procedentes da casca e da polpa, conclui-se que:

- Ao apresentar-se as variedades mencionadas como um produto MP, o rendimento de casca oscilou entre 33 e 41% e a espessura da mesma entre 9,1 e 12,3mm. A variedade Microsemillas, uma variedade de frutos pequenos, mostrou uma menor espessura e um rendimento da casca mais baixo, ou seja, um maior aproveitamento da sua polpa para apresentá-lo como um produto MP, mas um menor aproveitamento para a indústria dos subprodutos.
- Todas as variedades apresentaram uma aceitabilidade similar (7,6 a 7,8). A variedade Motril foi a que apresentou o valor mais baixo, mas a diferença é tão pequena que não chega a ser relevante. Tendo em conta a análise sensorial de forma global, verificou-se que a variedade Fashion (de casca escura lisa e sem sementes) foi a que apresentou as melhores cotações nos distintos parâmetros que compuseram a análise sensorial efectuada.
- Os valores de pH das diferentes variedades, medidos tanto na polpa como na casca, foram bastante semelhantes, compreendidos entre 5,1 e 5,4, o que faz com que este fruto seja ligeiramente ácido, mas com um pH superior ao de outras frutas, cujo pH é muito mais ácido (< 4,6). A AT, tanto na polpa como na casca, foi de 0,1g ác.málico/100g, para todas as variedades. A concentração de SST na polpa situou-se entre 9,4 e 10,2°Brix, sendo a variedade Motril a mais doce e a Microsemillas a de menor conteúdo em açúcar. Os SST da casca foram muito mais baixos que os medidos na polpa, variando entre 4 e 5,3°Brix.
- Em todas as variedades verifica-se que há maior quantidade de citrulina na casca ($330\pm 97\text{mg}/100\text{g}$) do que na polpa ($230\pm 63\text{mg}/100\text{g}$). Ao comparar variedades diplóides (Azabache e Microsemillas) e triplóides (Fashion, Motril e Boston) verifica-

se que estas se apresentam mais ricas em citrulina que as primeiras, sendo a variedade Fashion a que apresenta valores mais elevados. Porém, confrontando variedades de casca escura lisa com variedades de casca raiada, não se observa uma diferença significativa.

- Obteve-se uma concentração de licopeno entre 1,2 e 1,4mg/100g, sendo a variedade Fashion a que apresentou o nível mais elevado e a variedade Azabache o menor. As variedades Motril, Microsemillas e Boston apresentaram uma concentração semelhante de 1,3mg/100g. No presente estudo, os resultados obtidos para as diferentes variedades foram muito similares e obteve-se uma relação em função da presença ou não de sementes, sendo as variedades triplóides as que apresentam maiores teores deste fitoquímico. Relativamente à cor externa da casca, as diferenças não foram significativas.
- A actividade antioxidante das diferentes variedades, medida na polpa e na casca, expressa em ácido ascórbico, variou entre 2 e 6mg AA/100g. Nas variedades triplóides (Fashion, Motril e Boston), a actividade antioxidante da casca foi superior à apresentada pela polpa, o que justifica, uma vez mais, a utilização da casca para extracção de compostos com actividade antioxidante.
- A casca possui um pH e uma AT similares aos da polpa de melancia, o que demonstra uma riqueza em ácidos orgânicos similar em ambos os substratos. Para além disso, o conteúdo médio em citrulina e a capacidade antioxidante da casca de melancia é ligeiramente superior ao obtido na polpa, o que torna este produto tão rico em compostos funcionais como a fracção do fruto comparada. É por este motivo que a utilização deste “resíduo” procedente da indústria de melancia MP como um “subproduto”, principalmente como uma fonte de compostos bioactivos, é perfeitamente viável e factível, em particular, nas diferentes variedades de melancia estudadas.
- De todas as variedades analisadas, a que apresenta maior conteúdo nos compostos bioactivos estudados é a Fashion, e a fracção de melancia que se apresenta mais rica funcionalmente é a casca das variedades triplóides.

- Tal como acontece com qualquer procedimento de análises quantitativas, para alcançar o nível desejado de veracidade, é necessário ter muita atenção em determinados passos da determinação. Há pelo menos três pontos críticos no procedimento de determinação de citrulina, licopeno e capacidade antioxidante que podem justificar os valores menos positivos calculados. Eles são: 1) a manutenção da obscuridade enquanto se trabalha com as amostras, uma vez que a luz degrada o licopeno, altera a capacidade antioxidante e, provavelmente, a citrulina; 2) manutenção das temperaturas baixas, uma vez que o aumento da temperatura facilita a liberação/degradação do licopeno, redução da capacidade antioxidante e a destruição de aminoácidos (citrulina); 3) o tempo de espera das amostras centrifugadas enquanto se procede à leitura das primeiras amostras, no caso do licopeno, o que pode introduzir erros consideráveis na leitura das absorvâncias. Não obstante, as curvas de calibração obtidas para a determinação da citrulina e da capacidade antioxidante, foram muito lineares, com R^2 consistentemente entre 0,99 e 1,00.

Investigações futuras

Uma vez conhecida a riqueza funcional dos subprodutos da indústria de melancia MP, seria de todo o interesse investigar a utilidade funcional ou aplicabilidade para os compostos aqui avaliados, seleccionando as variedades que apresentem um maior potencial.

Devido aos resultados encontrados por este estudo, seria igualmente interessante estudar o efeito da modificação genética no tipo de isómero de licopeno apresentado pelas melancias sem semente e o efeito que esta modificação poderá ter na capacidade antioxidante do fruto.

10. Bibliografia e Cibergrafia

- Aguayo E.**, Escalona V.H. e Artés F (2001). Procesado en fresco y conservación en atmósfera modificada de 16 variedades de tomate. *Alimentación, Equipos y Tecnología*, 6, 127-132.
- Aguayo E.**, Escalona V.H. e Artés F. (2004). Metabolic behaviour and quality changes of whole and fresh processed melon. *Journal Food Science*, 69, 4, 148-155.
- Aguilar C.**, Augus C., González G. e Favela E.A. (1999). Comparison of methods to determine Tannin Acyl Hydrolase Activity. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 42, 3, 55-361.
- Aguiló-Aguayo I.**, Soliva-Fortuny R. e Martín-Belloso O. (2009). Avoiding non-enzymatic browning by high-intensity pulsed electric fields in strawberry, tomato and watermelon juices. *Journal of Food Engineering*, 92, 37-43.
- Akashi K.**, Miyake C. e Yokota A. (2001). *FEBS Lett*, 508, 438.
- Alasalvar C.**, Grigor J.M., Zhang D., Quantick P.C. e Shahidi F. (2001). Comparison of volatiles, phenolics, sugars, antioxidant vitamins, and sensory quality of different colored carrot varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 1410-1416.
- AOAC** (1984). Official methods of analysis. 14th ed. *Association of Official Analytical Chemists*, 414-420.
- Artés F.** (2000). Productos vegetales procesados en fresco. Em: Lamúa M. (Ed.) – Aplicación del Frío a los Alimentos. *Mundi Prensa*, 5, 127-141.
- Bagchi D.**, Bagchi M., Stohs S.J., Ray S.D., Sen C.K. e Preuss H.G. (2000). Free radicals and grape seed proanthocyanidin extract: importance in human health and disease prevention. *Toxicology*, 148, 2, 187-189.
- Balasundram N.**, Sundram K. e Samman S. (2006). Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chemistry*, 99, 191-203.
- Balbinot N.S.**, Schneider R.C.S., Rodriguez A.A.L. e Kappel F.I. (2007). Utilização de resíduos vegetais da produção de óleo de girassol para produção de carvão vegetal. *24º CBESA*, 1-6.
- Bampidis V.A.** e Robinson P.H. (2006). Citrus by-products as ruminant feeds: A review. *Animal Feed Science and Technology*, 128, 175-217.
- Banerjee D.**, Mondal K.C. e PATI B.R. (2001). Production and characterization of extracellular and intracellular tannase from newly isolated *Aspergillus aculeatus* DBF 9. *Journal Basic Microbiology*, 41, 313-318.
- Beirão da Costa M.L.** (2009). Alimentos Funcionais: e para além da bioactividade?.... Em: *Colóquio: Alimentos Funcionais*, pela Ordem dos Engenheiros, a 2009/05/20.
- Benavente-Garcia O.**, Castillo J., Marin,F.R., Ortuno A. e Del Rio J.A. (1997). Uses and properties of citrus flavonoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 4505-4515.

- Boonamnuayvitaya V.** (2005). Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. *Separation and Purification Technology*, 42, 159.
- Bozkurt H.,** Gökçü F. e Eren S. (1999). Nonenzymic browning reactions in boiled grape juice and its models during storage. *Food Chemistry*, 64, 1, 89-93.
- Brackett R.E.** (1987). Microbiological consequences of minimally processed fruits and vegetables. *J. Food Quality*, 10, 195-206.
- Brand-Williams W.,** Cuvelier M.E. e Berset C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 28, 25-30.
- Bravo L.** (1998). Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutrition Reviews*, 56, 317-333.
- Brumann T.** e Grimme L.H. (1981). Reversed phase high performance liquid chromatography of chlorophylls and carotenoids. *Biochem. Biophys. Acta.*, 637, 8-17.
- Cao G.H.,** Sofic E. e Prior R.L. (1996). Antioxidant capacity of tea and common vegetables. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 3426-3431.
- Chen L.,** Stacewicz-Sapuntzakis M., Duncan C., Sharifi R., Ghosh L., van Breemen R., Ashton D. e Bowen P.E. (2001). Oxidative DNA damage in prostate cancer patients consuming tomato sauce-based entrees as a whole-food intervention. *J. Natl. Cancer Inst.*, 93, 1872-1879.
- Collins J.K.,** Wu G., Perkins-Veazie P., Spears K., Claypool P.L., Baker R.A. e Clevidence B.A. (2007). Watermelon consumption increases plasma arginine concentrations in adults. *Nutrition*, 23, 261-266.
- Contini M.,** Baccelloni S., Massantini R. e Anelli G. (2008). Extraction of natural antioxidants from hazelnut (*Corylus avellana* L.) shell and skin wastes by long maceration at room temperature. *Food Chemistry*, 110, 659-669.
- Davis A.R.,** Fish W.W. e Perkins-Veazie P. (2003). A rapid spectrophotometric method for analyzing lycopene content in tomato and tomato products. *Postharvest Biology and Technology*, 28, 425-430.
- DeSteffani E.,** Boffetta P., Brennan P., Deneo-Pellegrini H., Carzoglio J.C., Ronco A. e Mendilaharsu M. (2000). Dietary carotenoids and risk of gastric cancer: a case-control study in Uruguay. *Eur. J. Cancer Prev.*, 9, 329-334.
- Ding C.K.,** Chachin K., Ueda Y. e Wang C. Y. (2002). Inhibition of loquat enzymatic browning by sulfhydryl compounds. *Food Chemistry*, 76, 213-218.
- Doll R.** e Peto R. (1981). The causes of cancers: quantitative estimates of avoidable risks of cancer in the United States today. *J. Natl. Cancer Inst.*, 66, 1197-1265.
- Drewes S.E.,** George J. e Khan F. (2003). *Phytochemistry*, 62, 1019.
- Eberhardt M.V.,** Lee C.Y. e Liu R.H. (2000). Nutrition - Antioxidant activity of fresh apples. *Nature*, 405, 903-904.
- Ensminger M.E.,** Oldfield J.E. e Heinemann W.W. (1990). 2nd ed. *Feeds and Nutrition*.

- Fang Y.Z.**, Yang S. e Wu G. (2002). *Nutrition*, 18, 872.
- Fish W.W.**, Perkins-Veazie P. e Collins J.K. (2002). A Quantitative Assay for Lycopene That Utilizes Reduced Volumes of Organic Solvents. *Journal of Food Composition and Analysis*, 15, 309-317.
- Gan P.H.**, Ma J., Giovannucci E., Willett W., Sacks F.M., Hennekens C.H. e Stampfer M.J. (1999). Lower prostate cancer risk in men with elevated plasma lycopene levels: results of a prospective analysis. *Cancer Res.*, 59, 1225-1230.
- Gerster H.** (1997). The potencial role of lycopene for human health. *J. Am. College Nutr.*, 16, 109-126.
- Gil M.A.**, Aguayo E. e Kader A.A. (2006). Quality Changes and Nutrient Retention in Fresh-Cut versus Whole Fruits during Storage. *J. Agric. Food Chem.*, 54, 4284-4296.
- Gil M.L.**, Tomás-Barberán F.A., Hess-Pierce B., Holcroft M. e Kader A. (2000). Antioxidant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition and processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 4581-4589.
- Gonnet J.F.** (1993). CIE lab measurement a precise communication in flower color: an example with carnation (*Dianthus caryophyllus* cultivars). *J. Hort. Sci.*, 68, 499-510.
- González-Barrio R.**, Beltrán D., Cantos E., Gil M.L., Espín J.C. e Tomás-Barberán F.A. (2006). Comparison of ozone and UV-C Treatments on the postharvest stilbenoid monomers, dimmers and trimers induction in var. “Superior” white table grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 4222-4228.
- Grasser L.A.**, Fadel J.G., Garnett I. e DePeters E.J. (1995). Quantity and economic importance of nine selected by-products used in California dairy rations. *J. Dairy Sci.*, 78, 962-971.
- Griguelmo-Miguel N.** e Martín-Belloso O. (1999). Comparison of dietary fibre from by-products of processing fruits and greens and from cereals. *Food Science and Technology*, 503-508.
- Guo C.**, Yang J., Wei J., Li Y., Xu J. e Jiang Y. (2003). Antioxidant activities of peel, pulp and seed fractions of common fruits as determined by FRAP assay. *Nutrition Research*, 23, 1719-1726.
- Guo C.J.**, Cao G.H., Sofic E. e Prior R.L. (1997). High-performance liquid chromatography coupled with coulometric array detection of electroactive components in fruits and vegetables: relationship to oxygen radical absorbance capacity. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 1787-1796.
- Heber D.** (2000). Colorful cancer prevention: α -Carotene, lycopene and lung cancer. *American Journal of Clinical Nutrition*, 72, 901-902.
- Helbig E.** (2000). Ação da maceração prévia ao cozimento do feijão comum (*Phaseolus vulgaris*, L) nos teores de fitatos e taninos e conseqüências sobre o valor proteico. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Campinas.
- Hu M.** e Ao Y. (2007). Characteristics of some nutritional composition of melon (*Cucumis melo* hybrid “Chunli”) seeds. *International Journal of Food Science and Technology*, 42, 1397-1401.
- Kawasaki,S.**, Miyake C., Kohchi T., Fujii S., Uchida M. e Yokota A. (2000). *Plant Cell Physiol*, 41, 864.

- Kim M.,** Kim C.Y. e Park I. (2005). Prevention of enzymatic browning of pear by onion extract. *Food Chemistry*, 89, 181-184.
- King A. J.** e Zeidler G. (2004). Tomato pomace may be a good source of vitamin E in broiler diets. *California Agriculture*, 58, 59-62.
- Knoblich M.,** Anderson B. e Latshaw D. (2005). Analyses of tomato peel and seed byproducts and their use as a source of carotenoids. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 1166–1170.
- Kulkarni M.,** Mootey R. e Lele S.S. (2001). Biotechnology in agriculture, industry and environment. Em: *Proceedings of the International Conference of SAARC Countries*, Organized by Microbiologists Society at Karad, India during December 28-30, 24-31.
- Lajolo F.M.** (2001). Alimentos Funcionais: Uma Visão Geral. Em: ANGELIS, R. C. *Importância de Alimentos Vegetais na Proteção da Saúde: Fisiologia da Nutrição Protetora e Preventiva de Enfermidades Degenerativas*, 174.
- Larrosa M.,** Llorach R., Espín J.C. e Tomás-Barberán F.A. (2002). Increase of Antioxidant Activity of Tomato Juice Upon Functionalisation with Vegetable By-product Extracts. *Technology*, 35, 532-542.
- Lecain S.,** Ng A., Parker M.L., Smith A.C. e Waldron K.W. (1999). Modification of cell-wall polymers of onion waste – Part I. Effect of pressure-cooking. *Carbohydrate Polymers*, 38, 59-67.
- Lekha P.K.** e Lonsane B.K. (1997). Production and application of tannin acyl hidrolase: state of the art. *Advances in Applied Biochemistry and Microbiology*, 44, 215-260.
- Lucotti P.,** Setola E., Monti L.D., Galluccio E., Costa S., Sandoli E.P., *et al.* (2006). Beneficial effect of a long-term oral L-arginine treatment added to a hypocaloric diet and exercise training program in obese insulin-resistant type 2 diabetic patients. *Am. J. Physiol.*, 291, 906-912.
- Ly T.N.,** Hazama C., Shimoyamada M., Ando H., Kato K. e Yamauchi R. (2005). Antioxidative compounds from the outer scales of onion. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 8183-8189.
- Macedo G.A.,** Matsuda L.K. e Battestin V. (2005). Seleção de fungos produtores de tanase em resíduos vegetais ricos em taninos. *Ciênc. agrotec.*, 29, 4, 833-838.
- Mackinney G.** e Chichester C.O. (1952). Color deterioration in strawberry preserves. *Canner*, 114, 12-13.
- Manach C.,** Mazur A. e Scalbert A. (2005). Polyphenols and prevention of cardiovascular diseases. *Current Opinions in Lipidology*, 16, 77-84.
- Mandel H.,** Levy N., Izkovitch S. e Korman S.H. (2005). Elevated plasma citrulline and arginine due to consumption of *Citrullis vulgaris* (watermelon). *J. Inherit. Metab.Dis.*, 28, 467-472.
- Maynard D.N.** (1991). Seedless watermelon variety evaluation. GCREC (University of Florida) *Res. Rept. BRA*, 21.

- Melo B.A.** (2008). Avaliação Computacional de um Sistema de Gaseificação em leite Fluidizado utilizando o software CSFB – *Dissertação de Mestrado*. Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá. Brasil.
- Middleton E.**, Kandaswami C. e Theoharides T.C. (2000). The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease and cancer. *Pharmacological Reviews*, 52, 673-751.
- Nawirska A.** e Kwasniewska M. (2005). Dietary fibre fractions from fruit and vegetable processing waste. *Food Chemistry*, 91, 221-225.
- Ng A.**, Lecain S., Parker M.L., Smith A.C. e Waldron K.W. (1999). Modification of cell wall polymers of onion waste. III. Effect of extrusion-cooking on cell wall material of outer fleshy tissues. *Carbohydrate Polymers*, 39, 341-349.
- Odriozola-Serrano L.**, Soliva-Fortuny R.C., Gimeno-Añó V. e Martín-Belloso O. (2008). Kinetic study of anthocyanins, vitamin C, and antioxidant capacity in strawberry juices treated by high-intensity pulsed electric fields. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 8387-8393.
- Oknin V.I.**, Fedotova A.V. e Vein A.M. (1999). *Zh. Nevrol. Psikhiatr. Im. S. Korsakova*, 99, 30.
- Oms-Oliu G.**, Odriozola-Serrano I., Soliva-Fortuny R. e Martín-Belloso O. (2009). Effects of high-intensity pulsed electric field processing conditions on lycopene, vitamin C and antioxidant capacity of watermelon juice. *Food Chemistry*, 115, 1312-1319.
- Özcan S.** e Senyuva H. (2006). Improved and simplified liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry method for the analysis of underivatized free amino acids in various foods. *J. Chromatogr. A*.
- Parish M.E.**, Beuchat L.R., Suslow T.W., Harris L.J., Garret E.H., Farber J.N. e Busta F.F. (2003). Methods to reduce eliminate pathogens from fresh and fresh-cut produce. *Comprehensive reviews in Food Science and Food Safety*, 161-173.
- Perkins-Veazie P.**, Collins J.K., Pair S.D. e Roberts W. (2001). Lycopene content differs among red-fleshed watermelon cultivars. *J. Sci. Food Agric.*, 81, 1-5.
- Perkins-Veazie P.** e Collins J.K. (2004). Flesh quality and lycopene stability of fresh-cut watermelon. *Postharvest Biology and Technology*, 31, 159-166.
- Podsdek A.** (2007). Natural antioxidant capacity of brassica vegetables: a review. *LWT – Food Science and Technology*, 40, 1-11.
- Puupponen-Pimiä R.**, Nohynek L., Meier C., Kähkönen M., Heinonen M., Hopia A., *et al.* (2001). Antimicrobial properties of phenolic compounds from berries. *Journal of Applied Microbiology*, 90, 494-507.
- Ramirez-Tortosa M.C.**, Urbano G., López-Jurado M., Nestares T., Gomez M.C., Mir A., *et al.* (1999). Extra-virgin olive oil increases the resistance of LDL to oxidation more than refined olive oil in free-living men with peripheral vascular disease. *Journal of Nutrition*, 129, 2177-2183.

- Rimando A.M.** e Perkins-Veazie P.M. (2005). Determination of citruline in watermelon rind. *Journal of Chromatography A*, 1078, 196-200.
- Robertson G.L.** e Samaniego C.M.L. (1986). Effect of initial dissolved oxygen levels on the degradation of ascorbic acid and the browning of lemon juice during storage. *Journal of Food Science*, 514, 184-187.
- Rougé C.**, Robert C.D., Robins A., Bacquer O.L., Cochetière M.D.L. e Darmaun D. (2008). Determination of citrulina in human plasma, red blood cells and urine by electron impact (EI) ionization gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 865, 40-47.
- Rushing J.W.**, Fonseca J.M. e Keinath A.P. (2001). Harvesting and postharvest handling. Em: Maynard, D. (Ed.), Watermelons: Characteristics, Production, and Marketing. *Am. Soc. Hort. Sci. Press*.
- Sadler G.**, Davis J. e Deyman D. (1990). Rapid extraction of lycopene and β -carotene from reconstituted tomato paste and pink grapefruits homogenates. *J. Food Sci.*, 55, 1460-1465.
- Saltveit M.E.** (1996). Fresh-cut product biology. Em Fresh-cut products: Maintaining quality and safety. Ed. Univ. of California. *Postharv. Hort. Ser.*, 10.
- Samman S.**, Lyons Wall P.M. e Cook N.C. (1998). Flavonoids and coronary heart disease: Dietary perspectives. Em: Rice-Evans C.A. e Packer L. (Eds.), Flavonoids in health and disease. *New York: Marcel Dekker*, 469-482.
- Santos P.** (2008). Agroinovação. *Jovens Agricultores*, 73, 5.
- Serena A.** e Bach-Knudsen K.E. (2007). Chemical and physicochemical characterization of co-products from vegetable food and agro industries. *Animal Feed Science and Technology*, 139, 109-124.
- Shi J.**, Le Maguer M. e Bryan M. (2002). Lycopene from Tomatoes. Em: Shi J., Le Maguer M. e Mazza G. (Ed.) – Functional Foods: Biochemical and Processing Aspects. *Functional Foods and Nutraceuticals Series*, 4, 135-163.
- Sies H.** e Stahl W. (1998). Lycopene: antioxidant and biological effects and its bioavailability in the human. *Proc. Exp. Biol. Med.*, 218, 121-124.
- Sinclair W.B.** (1984). The Biochemistry and Physiology of the Lemon and Other Citrus Fruits. *Division of Agriculture and Natural Resources*. University of California, Oakland, USA.
- Siriwardhana S.S.K.W.** e Shahidi F. (2002). Antiradical activity of extracts of almond and its by products. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79, 903-908.
- Tomás-Barberán F.A.** e Espín J.C. (2001). Phenolic compounds and related enzymes as determinants of quality in fruits and vegetables. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81, 853-876.
- Toor R.K.** e Savage G.P. (2005). Antioxidant activity in different fractions of tomatoes. *Food Research International*, 38, 487-494.
- Tosun L.** (2004). Color changes and 5-hydroxymethyl furfural formation in zile pekmezi during storage. *Grasas y Aceites*, 55, 3, 259-263.

- Van der Sluis A.A.**, Dekker M., de Jager A. e Jongen W.M.F. (2001). Activity and concentration of polyphenolic antioxidants in Apple: effect of cultivar, harvest year, and storage conditions. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 3606-3613.
- Vogele A.C.** (1937). Effect of environmental factors upon the color of the tomato and watermelon. *Plant Physiol*, 12, 929-955.
- Wadhwa M.**, Kaushal S. e Bakshi M.P.S. (2006). Nutritive evaluation of vegetable wastes as complete feed for goat bucks. *Small Ruminant Research*, 64, 279-284.
- Watada A.E.** e Qi L. (1999). Quality of fresh-cut produce. *Postharv. Biol. Technol.*, 15, 201-205.
- Wells B.I.**, Mainous A.G. e Everett C.J. (2005). Association between dietary arginine and C-reactive protein. *Nutrition*, 21, 125-130.
- Wiley R.C.** (1997). Introducción a las frutas y hortalizas refrigeradas mínimamente procesadas. Em: Frutas y hortalizas mínimamente procesadas y refrigeradas. *Acribia*, 1, 1-14.
- Willet W.C.** (1994). Diet and Health: what should we eat. *Science*, 254, 532-537.
- Wu G.**, Meininger C.J., Knabe D.A., Bazer F.W. e Rhoads J.M. (2000). Arginine nutrition in development, health and disease. *Curr. Opin. Clin. Nutr. Metab. Care*, 3, 59-66.
- Yamakoshi J.**, Kataoka S., Koga T. e Ariga T. (1999). Proanthocyanidin-rich extract from grape seeds attenuates the development of aortic atherosclerosis in cholesterol-fed rabbits. *Atherosclerosis*, 145, 421-442.
- Zechmeister L.**, le Rosen A.L., Schroeder W.A., Polgar A. e Pauling L. (1943). Spectral characteristics and configuration of some stereo isometric carotenoids including prolycopene and pro- β -carotene. *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1940-1951.

Cibergrafía consultada:

Afhorla (2007) - Asociación Española de Frutas y Hortalizas Lavadas y Listas para su Empleo.

Em: www.afhorla.com

Eurostat data (2008).

Em: www.repro-food.net/english/benefits

FAO (2007) - Food and Agriculture Organization of the United Nations.

Em: www.faostat.fao.org

Ferrari C.K.B. e Torres E.A.F.S. (2004). Alimentos Funcionais: Melhorando a Nossa Saúde.

Em: www.ccs.uel.br/espacoparasaude/v3n2/doc/nutricao.htm

Fitoquímicos (2007).

Em: <http://pt.shvoong.com/medicine-and-health/nutrition/>

Medeiros (2009).

Em: <http://www.diariosacondes.pt>

Mezzadri F.P. (2008). A Pecuária de Corte Paranaense – Aspectos gerais, Produção e Comercialização da Carne.

Em: <http://www.secoagro.com.br/files/palestras/99.pdf>

USDA - United States Department of Agriculture.

Em: www.ars.usda.gov/



Anexo

Anexo I: Ficha de controlo para avaliação sensorial preenchida pelo painel de provadores

Panel de cata para la EVALUACIÓN SENSORIAL de sandías

Fecha: __ / __ / __

(Escala Estructurada Numéricamente de 1 a 9)

1 (me desagrada extraordinariamente)

6 (me gusta ligeramente)

2 (me desagrada bastante)

7 (me gusta moderadamente)

3 (me desagrada moderadamente)

8 (me gusta bastante)

4 (me desagrada ligeramente)

9 (me gusta extraordinariamente)

5 (ni me gusta ni me desagrada)

Nombre del degustador	Apariencia	Aroma	Textura	Gusto	Aceptación final
MÉDIA					

Olores y/o sabores extraños:
