



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

LETICIA CARDOSO DA SILVA

**RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE TOMATE (*Solanum lycopersicum* L.):
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE
EXTRAÇÃO DE LICOPENO**

CAMPINAS
2017

LETICIA CARDOSO DA SILVA

**“RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE TOMATE (*Solanum lycopersicum* L.):
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE
EXTRAÇÃO DE LICOPENO”**

Dissertação apresentada ao programa de
pós graduação em Ciência de Alimento da
faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas para a
obtenção do título de Mestra em Ciência de
Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Helena Teixeira Godoy

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA LETICIA
CARDOSO DA SILVA, E ORIENTADA PELA PROFA. DRA.
HELENA TEIXEIRA GODOY.**

**CAMPINAS
2017**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 164885/2015-3

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Márcia Regina Garbelini Sevillano - CRB 8/3647

Si38r Silva, Leticia Cardoso da, 1989-
Resíduos industriais de tomate (*Solanum Lycopersicum L.*) : caracterização química e otimização do processo de extração de licopeno / Leticia Cardoso da Silva. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Helena Teixeira Godoy.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Valorização. 2. Subprodutos. 3. Carotenoides. 4. Análise multivariada. 5. Ácidos Graxos. I. Godoy, Helena Teixeira, 1957-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Industrial waste of tomato (*Solanum lycopersicum L.*) : Chemical and optimization of extration process lycopene

Palavras-chave em inglês:

By-products

Valorization

Carotenoids

Multivariate analysis

Fatty acids

Área de concentração: Ciência de Alimentos

Titulação: Mestra em Ciência de Alimentos

Banca examinadora:

Helena Teixeira Godoy [Orientador]

Cinthia Bau Betim Cazarin

Cláudia Hoffmann Kowalski Schoroder

Data de defesa: 07-03-2017

Programa de Pós-Graduação: Ciência de Alimentos

COMISSÃO EXAMINADORA

Profa. Dra. Helena Teixeira Godoy (Orientadora)

Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP

Cinthia Bau Betim Cazarim (Titular)

Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP

Cláudia Hoffmann Kowalski Schoroder (Titular)

Laboratório Nacional Agropecuário - LANAGRO

Daniela de Queiroz Pane (Suplente)

SENAC – Campinas

Merenice Roberto Sobrinho (Suplente)

SENAI – Campinas

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

“ A educação é a arma mais poderosa que você pode usar para mudar o mundo”

Nelson Mandela

DEDICO

A minha mãe e minha irmã por todo amor, apoio e encorajamento, que foram essenciais para a minha formação.

AGRADECIMENTO

A minha família, pelo amor, incentivo, dedicação, durante todo tempo e por investirem e acreditarem em mim.

A Faculdade de Engenharia de Alimentos- UNICAMP, Departamento de Ciência de Alimentos, e em especial ao Laboratório de Análises de Alimentos I por possibilitar a o desenvolvimento desse trabalho.

A Profa. Dra. Helena Teixeira Godoy, orientadora deste trabalho, por me receber em seu laboratório, por todo o conhecimento passado, dedicação, apoio e amizade.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pelo auxílio financeiro para a realização desta pesquisa, a Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP pela oportunidade e por fornecerem estrutura e recursos para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Flávio Luís Schimdt, agradeço pela acolhida, pela confiança, credibilidade, apoio e pela permissão das análises em seu laboratório.

A Profa. Dra Maria Isabel Rodrigues por todo ensinamento e apoio no planejamento e otimização da extração de Licopeno.

A Profa. Maria Teresa Pedroso por me receber no Laboratório de Cereais e ao Márcio Schmiele por ajudar em parte das análises, e pelo carinho; e à todos do Laboratório de Cereais que me acolheram com tanto carinho.

As indústrias de Processamento de tomate, por cederem gentilmente as amostras utilizadas no trabalho.

A banca examinadora, pelas valiosas correções, sugestões e contribuições para a melhoria deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Análise de Alimentos, Suian, Mateus, Elenice, Tayse, Thais, Adriana, Maria Rosa, Fernanda, Leonardo, Michelly, Marcus, Guilherme, pela convivência, pelos momentos descontração, de auxílio e amizade e que, de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho, ao Lucas, Wellington e Daniela que, além disso, contribuíram significativamente com as análises e dados obtidos na dissertação.

A Marcela, Seu Dirceu e Rodolfo, pelo auxílio e trabalho de manutenção das boas condições de trabalho e organização do laboratório. Aos professores e funcionários do Departamento de Ciência dos Alimentos pelo apoio e ensinamentos.

A todos os meus amigos e amigas de Campinas e que fiz nessa trajetória, em especial a Talita que me apoio deste o início e me recebeu de porta abertas com sua família,

vocês foram essenciais para a realização deste sonho. Aos amigos e colegas que conheci durante o mestrado, que fizeram os dias ficarem mais leves Marcela, Juliany, Ulliana, Karina, Joice, Ana Paula, Francielli, Mayra e Mirela.

A Profa Dra Aneli de Melo Decker Barbosa, por me receber no início da graduação para a minha primeira iniciação científica e me introduzir ao mundo da pesquisa, sempre com muita maestria e carinho; a Profa Dra. Elza Ida por todos ensinamentos, orientações e sábios conselhos durante a graduação.

A todos que mesmo longe, contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, muito obrigada.

RESUMO GERAL

Indústrias de alimentos geram grandes quantidades de resíduos e subprodutos, os quais podem ser nutricionalmente utilizados por conter quantidades expressivas de compostos bioativos. Estes podem ser utilizados como aditivos alimentares naturais. A importância dos aditivos alimentares naturais está crescendo devido à ampla utilização e demanda por compostos naturais em alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos. O tomate (*Lycopersicon esculentum* L.) é um dos vegetais mais consumidos no mundo, *in natura* ou processado, contém quantidade elevada de compostos fenólicos e carotenoides, sendo o licopeno o principal constituinte desse último grupo, que fornece a cor vermelha ao fruto. Devido à estrutura química do licopeno ($C_{40}H_{56}$) ele age como um dos melhores supressores biológicos de radicais livres, especialmente derivados de oxigênio. A quantidade de licopeno é cerca de três vezes maior na pele do tomate, e cinco vezes maior em resíduos de tomate do que em outros produtos à base de tomate. Portanto, os objetivos desse estudo foram caracterizar o subproduto da indústria de molho de tomate quanto a composição centesimal, perfil de ácidos graxos, fenólicos totais e licopeno, bem como otimizar a extração de licopeno utilizando-se de etanol, que é considerado um “solvente verde”, como solvente extrator, e os valores foram comparados com a extração utilizando solventes orgânicos (éter etílico e éter de petróleo). A análise centesimal mostrou que o material é rico em nutrientes, com destaque para o alto teor de fibras dietéticas encontrada nas cascas de tomate. Foram encontrados doze diferentes ácidos graxos, com maior concentração dos ácidos insaturados linoleico e oleico. Os compostos fenólicos totais encontrados nos resíduos de tomate tiveram sua maior concentração encontrada na fração das sementes. O teor de licopeno apresentou um maior teor nas cascas de tomates isentas de sementes, e a otimização multivariada da extração deste composto utilizando etanol, obteve um rendimento de quase 70% em comparação com a misturas de éteres. Contudo os resíduos de tomate, tanto as cascas como as sementes são fontes de nutrientes e de compostos bioativos, e esses podem ser reaproveitados e utilizados como novos ingredientes para a indústria de alimentos ou utilizados para a extração e purificação de compostos bioativos.

Palavras chave: Subprodutos; Valorização; Carotenoides; Análise Multivariada; Ácidos Graxos.

ABSTRACT

Food industries produce large amounts of waste and by-products, which contain significant amounts of bioactive compounds that can be used as natural food additives. The importance of natural food additives is increasing due to a widespread use and demand for natural compounds in food, cosmetics and pharmaceuticals. Tomato (*Lycopersicum esculentum* L.) is one of the most consumed vegetables in the world, either in natura or processed. It contains high amounts of phenolic compounds and carotenoids, the lycopene being the main constituent of the latter group, providing the red color to the fruit. Due to its chemical structure, the lycopene (C₄₀H₅₆) acts as one of the best biological suppressors of free radicals, especially oxygen derivatives. The amount of lycopene is approximately three times higher the skin, and five times in residues when compared to other tomato products. Therefore, the objectives of this study were to characterize the by-product of the tomato sauce industry regarding its chemical composition, fatty acids profile, total phenolics and lycopene content, as well as to optimize the extraction of lycopene using ethanol, which is considered a "green solvent", as the solvent extractor. The results were compared with the ones obtained in an extraction using organic solvents (ethyl ether and petroleum ether). The chemical composition analysis showed that the material is rich in nutrients, highlighting the high dietary fiber content found in tomato's peels. Twelve different fatty acids were found, with a higher concentration of linoleic and oleic acids. The total phenolic content found in tomato residues had their highest concentration found in the seed fraction. The lycopene content was higher in seed-free tomato peels, and the multivariate optimization of the extraction of this compound, using ethanol, presented a yield of almost 70% compared to the ones that used ether blends. However, tomato residues, both the peels and the seeds, are sources of nutrients and bioactive compounds and these can be reused as new ingredients for the food industry or even used for the extraction and purification of bioactive compounds.

Key words: By-products; Valorization; Carotenoids; Multivariate analysis; Fatty acids.

LISTA DE FIGURA

Capítulo 1.

Figura 1. Fluxograma geral do processamento da polpa concentrada e da geração de peles e sementes	25
Figura 2. Estrutura química do licopeno.....	27
Figura 3. Amostras: A - Resíduo Industrial de tomate, B- Casca de tomate após o processo de separação, C- Semente de tomate após processo de separação; D - Casca de tomate liofilizada e moída.....	34

Capítulo 2.

Figura 1. Cromatograma da composição de ácidos graxos por CG-FID do óleo da semente de tomate.....	60
---	----

Capítulo 3.

Figura 1. Espectro do padrão de licopeno isolado por cromatografia de coluna aberta.....	75
Figura 2. Cromatograma de Licopeno por UPLC da casca de tomate proveniente do resíduo industrial.....	77
Figura 3. Resultados da Cinética de extração de licopeno com duas e quatro extrações, em diferentes tempos.....	79

LISTA DE TABELA

Capítulo 2.

Tabela 1 – Dados da análise centesimal realizada no resíduo, casca e semente de tomate.....	55
Tabela 2. Quantificação de licopeno nos resíduos e cascas de tomate.....	56
Tabela 3. Precisão intra e inter dia dos ésteres metílicos de ácidos graxos.....	58
Tabela 4. Perfil de ácidos graxos presentes na fração lipídica da semente de tomate.....	59
Tabela 5. Composição de compostos fenólicos totais para sementes e cascas de tomate proveniente do processamento industrial de tomate.....	61

Capítulo 3.

Tabela 1. Valores dos níveis para o planejamento PB8.....	72
Tabela 2. Delineamento Experimental Plackett & Burman (PB8) com os valores codificados e reais para 4 variáveis.....	73
Tabela 3. Número de extrações e tempo definidos através de efeitos do Plackett - Burmann.....	74
Tabela 4. Principais efeitos sobre a extração de licopeno ($\text{mg} \cdot 100^{-1}$) calculado a partir dos resultados do Plackett-Burman.....	76
Tabela 5. Cinética - resultados da quantificação de Licopeno através da análise cromatográfica – UPLC.....	78

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	16
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	19

CAPÍTULO I: REVISÃO DA LITERATURA

1. PRODUÇÃO DE TOMATES	23
2. COMPOSTOS BIOATIVOS DE TOMATES	26
2.1. Carotenoides -Licopeno	26
2.2. Compostos Fenólicos	29
2.3. Fibras	29
2.4. Óleo de Tomate	30
3. RESÍDUOS E SUBPRODUTOS	32
3.1. Potencial dos Resíduos de Tomate e Aplicações dos Subprodutos.....	32
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

CAPÍTULO II: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DE TOMATE (*Solanum lycopersicum* L.) DE INDÚSTRIAS BRASILEIRAS

RESUMO	46
1. INTRODUÇÃO	47
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	48
2.1. Obtenção e preparo de matéria-prima.....	48
2.2. Análise Centesimal	49
2.3. Análise do Teor de Licopeno	49
2.3.1. Preparo de amostra e Processo de Extração	49
2.3.2. Extração, isolamento e identificação do Padrão de Licopeno	49
2.3.3. Validação do Método Cromatográfico.....	50
2.3.4. Análise – UPLC-DAD	51
2.4. Perfil quantitativo de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos.....	51
2.4.1. Procedimento de Extração de Lipídeos por Bligh-Dyer	51
2.4.2. Métodos de Validação de Ácidos Graxos	52
2.4.3. Ésteres metílicos de ácidos graxos	52
2.4.4. Identificação e quantificação por GC-FID	52

2.5.	Determinação de Compostos Fenólicos	53
2.6.	Análise Estatística.....	54
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
3.1.	Caracterização da Matéria-Prima.....	54
3.2.	Teor de Licopeno	56
3.3.	Composição de Ácidos Graxos	57
3.3.1.	Validação do método	57
3.3.2.	Quantificação de Ácidos Graxos	58
3.4.	Teor de Compostos Fenólicos Totais.....	61
4.	CONCLUSÃO.....	62
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

CAPÍTULO III : OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE LICOPENO EM RESÍDUO DE TOMATE (*Solanum lycopersicum* L.)

	RESUMO	67
1.	INTRODUÇÃO	68
2.	MATERIAL E MÉTODOS.....	69
2.1.	Matéria-prima e reagente	69
2.2.	Extração do Padrão de Licopeno	70
2.3.	Instrumentação e condições cromatográficas.....	70
2.4.	Validação do Método Cromatográfico.....	71
2.5.	Otimização do Processo de Extração do Licopeno.....	71
2.5.1.	Avaliação dos Efeitos das Variáveis.....	Erro! Indicador não definido.
2.5.2.	Cinética e Análise estatística	74
2.6.	Aplicação em amostras	74
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
3.1.	Isolamento do Padrão de Licopeno.....	75
3.2.	Validação das condições cromatográficas	75
3.3.	Otimização da Extração de Licopeno	76
3.3.1.	Seleção de Variáveis	76
3.3.2.	Cinética – Número de Extrações x Tempo	78
3.3.3.	Extração de Licopeno com Solventes Orgânicos	80
3.3.4.	Aplicação da Metodologia de Extração	81

4. CONCLUSÃO.....	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83
DISCUSSÃO GERAL.....	86
CONCLUSÃO GERAL	88
TRABALHOS FUTUROS.....	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS GERAIS	90

INTRODUÇÃO GERAL

O tomate (*Solanum lycopersicum* L.) é um alimento versátil e saudável, que pode ser consumido cru em salada ou como ingrediente em diversos alimentos como molhos e sopas. Sendo a segunda hortaliça mais consumida, ao lado da batata, a produção mundial de tomate em 2014, segundo o WPTC (World Processing Tomato Concil) foi de quase 40 milhões de toneladas; o Brasil lidera a produção de tomate destinado ao processamento industrial na América do Sul, porém o país ocupa o sétimo lugar entre os produtores mundiais (MUNHOZ, 2016; BRITO; MELO, 2010). Estima-se que 77% da produção no país seja destinada ao consumo *in natura* e o restante é direcionado para o processamento de produtos industrializados (SEADE, 2009).

O tomate contém compostos antioxidantes como vitamina C e E, carotenoides (licopeno) e compostos fenólicos, principalmente flavonoides. Assim, o tomate é uma importante fonte de ingestão de compostos bioativos na dieta humana, e também pode ser uma importante fonte de antioxidantes naturais para a indústria alimentícia (HERRERA; CÁMARA, 2010; PAPAIOANNOU; KARABELAS, 2012).

Estudos epidemiológicos têm demonstrado que há uma associação positiva entre o consumo de frutas, verduras e legumes com a redução da taxa de mortalidade por doenças que acometem o coração, incidência de câncer e outras doenças degenerativas. Esses benefícios têm sido associados com a presença de compostos bioativos nesses alimentos, como vitaminas, carotenoides e compostos fenólicos. Além disso, os consumidores estão cada vez mais preocupados em consumir alimentos que tragam benefícios à saúde (CERVANTES-PAZ et al., 2014; KABIR et al., 2015; ØSTERLIE; LERFALL, 2005; RAO; AGARWAL, 1999).

Durante o processamento de tomate são gerados resíduos, que consistem em cascas, sementes e uma pequena quantidade de polpa. Cascas e sementes compreendem cerca de 2-5% de massa do total processada para produtos de tomate e são normalmente utilizadas, como subprodutos para a alimentação animal, ou ainda, simplesmente descartadas (KNOBLICH, ANDERSON, & LATSHAW, 2005).

Esses resíduos contêm compostos nutricionais valiosos, principalmente fibras, proteínas e compostos com ação antioxidante (carotenoides, tocoferóis, compostos fenólicos, terpenos, esteróis e vitamina C). Estudos comprovam que a concentração de alguns compostos no resíduo é maior do que na polpa ou no tomate *in natura*, e parecem ser capazes de suportar os métodos de processamento industrial, sendo uma grande possibilidade de investimento para

aplicação em alimentos (KALOGEROPOULOS et al., 2012; POOJARY; PASSAMONTI, 2015a).

O resíduo de tomate tem potencial de ser recuperado e utilizado para diversas aplicações alimentares. Estratégias de recuperação proporcionaria diversas vantagens, uma vez que estes resíduos se acumulam em grandes quantidades durante a época de maturação do tomate, o que pode impactar negativamente na natureza, com problemas de poluição e um alto custo para as indústrias com o descarte adequado. Por isso, a utilização desse material gerado pode proporcionar a redução de gastos para o descarte e o aproveitamento de compostos que estão presentes em todo o resíduo e que pode ser reintroduzida no alimento (LAVELLI; TORRESANI, 2011).

Resíduo de tomate tem o potencial de ser explorado como um todo, ou usando as suas frações: cascas e sementes. As sementes de tomate podem ser processadas para extração do óleo e recuperação de proteína (SOGI, 2005). Enquanto que a casca também pode ser explorada em relação às proteínas, celulose e pectinas, entres outros compostos, podendo ser utilizada para modular a absorção de água, propriedades reológicas dos alimentos e aumentar a quantidade de fibras em produtos alimentícios (FARAHNAKY et al., 2008).

O licopeno é um pigmento natural responsável pela coloração avermelhada de muitos alimentos e animais. No tomate, no seus produtos e subprodutos o licopeno constitui cerca de 90% dos carotenoides, entre os encontrados em pequenas concentrações estão o β - caroteno e a luteína (MOTILVA et al., 2014; POOJARY; PASSAMONTI, 2015b). O licopeno, entre outros, é um composto que pode ser utilizado como um pigmento natural no tingimento de vários produtos alimentares (CADONI et al., 1999; HERRERA; CÁMARA, 2010; STRATI; OREOPOULOU, 2015), porém a recuperação de carotenoides a partir de subprodutos do processamento de tomate depende do método de extração utilizado e de seus parâmetros de operação. A extração com solventes orgânicos é o método mais utilizado para a recuperação de carotenoides em matrizes de origem vegetal (STRATI; OREOPOULOU, 2015); dentre os solventes orgânicos utilizados os mais frequentes são: hexano, acetona, metanol, tetra-hidrofurano, acetato de etila e éter de petróleo (NUNES; MERCADANTE, 2006; POOJARY; PASSAMONTI, 2015a). A utilização desses solventes, entretanto, inviabiliza a incorporação do licopeno em produtos alimentícios pelo risco de toxicidade, devido a presença de solvente orgânico, que pode estar presente mesmo após a evaporação ou eliminação do mesmo.

Com base nos princípios expostos acima, o presente trabalho teve como o objetivo identificar e quantificar os nutrientes e os compostos bioativos (licopeno, ácidos graxos e compostos fenólicos totais) presentes em resíduos do processamento de tomate para poder

utilizar estes como um novo ingrediente para a indústria de alimentos. E também otimizar a extração de licopeno utilizando etanol como solvente verde para que o material possa ser utilizado como um ingrediente natural para as indústrias alimentícia e farmacêutica sem a presença de resíduos tóxicos de solventes, o que possibilitaria a utilização deste.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRITO, L.; CASTRO, S. D. Expansão da produção de tomate industrial no Brasil e em Goiás. **Conjuntura Econômica Goiana: Secretaria do Planejamento e Desenvolvimento do Estado de Goiás**, Goiânia, n. 16, p.43-52, Dez. 2010. Boletim Trimestral.

BRITO, L.; MELO, L. A Produção Mundial e Brasileira de Tomate. **Dieese**, p. 19, 2010.

CADONI, E.; GIORGI, M.R.; MEDDA, E.; POMA, G. Supercritical CO₂ extraction of lycopene and b-carotene from ripe tomatoes. **Dyes and Pigments**, v. 44, n. 1, p. 27–32, 1999.

CERVANTES-PAZ, B., YAHIA, E. M., ORNELAS-PAZ, J. D. J., VICTORIA-CAMPOS, C. I., IBARRA-JUNQUERA, V., PÉREZ-MARTÍNEZ, J. D., & ESCALANTE-MINAKATA, P. Antioxidant activity and content of chlorophylls and carotenoids in raw and heat-processed Jalapeño peppers at intermediate stages of ripening. **Food Chemistry**, v. 146, p. 188–196, 2014.

FARAHNAKY, A., ABBASI, A., JAMALIAN, J., & MESBAHI, G. The use of tomato pulp powder as a thickening agent in the formulation of tomato ketchup. **Journal of Texture Studies**, v. 39, n. 2, p. 169–182, abr. 2008.

HERRERA, P. G.; CÁMARA, M. Nutritional characterization of tomato fiber as a useful ingredient for food industry. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, n. 4, p. 707–711, 2010.

KABIR, F., TOW, W. W., HAMAUZU, Y., KATAYAMA, S., TANAKA, S., & NAKAMURA, S. Antioxidant and cytoprotective activities of extracts prepared from fruit and vegetable wastes and by-products. **Food Chemistry**, v. 167, p. 358–62, 15 jan. 2015.

KALOGEROPOULOS, N., CHIOU, A., PYRIOCHOU, V., PERISTERAKI, A., & KARATHANOS, V. T. LWT - Food Science and Technology Bioactive phytochemicals in industrial tomatoes and their processing byproducts. **LWT - Food Science and Technology**, v. 49, n. 2, p. 213–216, 2012.

LAVELLI, V.; TORRESANI, M. C. Modelling the stability of lycopene-rich by-products of tomato processing. **Food Chemistry**, v. 125, n. 2, p. 529–535, 2011.

MOTILVA, M. J., MACIÀ, A., ROMERO, M. P., LABRADOR, A., DOMÍNGUEZ, A., & PEIRÓ, L. Optimisation and validation of analytical methods for the simultaneous extraction of antioxidants: Application to the analysis of tomato sauces. **Food Chemistry**, v. 163, p. 234–243, 2014.

MUNHOZ, K.; SCHMIDT, F.L. **Estudo da cinética de degradação da cor, ácido ascórbico e consistência ao longo da cadeia de processamento industrial de polpa concentrada de tomate**. 99 f. Dissertação (mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2016.

NUNES, I. L.; MERCADANTE, A. Z. Vantagens e desvantagens das colunas C 18 e C 30 para a separação de carotenóides por CLAE. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, 2006.

ØSTERLIE, M.; LERFALL, J. Lycopene from tomato products added minced meat: Effect on storage quality and colour. **Food Research International**, v. 38, n. 8–9, p. 925–929, 2005.

PAPAIOANNOU, E. H.; KARABELAS, A. J. Lycopene recovery from tomato peel under mild conditions assisted by enzymatic pre-treatment and non-ionic surfactants. **Acta Biochimica Polonica**, v. 59, n. 1, 2012.

POOJARY, M. M.; PASSAMONTI, P. Extraction of lycopene from tomato processing waste: Kinetics and modelling. **Food Chemistry**, v. 173, p. 943–950, 2015b.

POOJARY, M. M.; PASSAMONTI, P. Optimization of extraction of high purity all-trans-lycopene from tomato pulp waste. **Food Chemistry**, v. 188, p. 84–91, 2015a.

RAO, A. V.; AGARWAL, S. Role of lycopene as antioxidant carotenoid in the prevention of chronic diseases: A review. **Nutrition Research**, v. 19, n. 2, p. 305–323, 1999.

SEADE. Fundação Sistema Estadual Análise de Dados. Estatísticas vitais. Disponível em: <[http://www.seade.gov. br/](http://www.seade.gov.br/)>.

SOGI, D. S., BATHIA, R., GARG, S. K., & BAWA, A. S. Biological evaluation of tomato waste seed meals and protein concentrate. **Food Chemistry**, 89, 53–56, 2005.

STRATI, I. F.; OREOPOULOU, V. Recovery of carotenoids from tomato processing by-products – a review. **Food Research International**, v. 65, n. 2014, p. 311–321, 2015.

WPTC (World Processing Tomato Council). **World production estimate as of 18 February 2015**. Avignon, France.

CAPÍTULO I

REVISÃO DE LITERATURA

Leticia Cardoso da Silva¹; Helena Teixeira Godoy ¹

¹Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Rua Monteiro Lobato, 80, Cidade Universitária Zeferino Vaz, 13083-862, Campinas, SP, Brasil

1. PRODUÇÃO DE TOMATES

O tomate (*Solanum lycopersicum* L.) é uma das cultivares com maior aceitação de consumo no mundo (CAMARGO, 2006), sendo amplamente consumida na dieta mediterrânea. A recomendação de consumo do tomate *in natura*, ou de seus produtos derivados, é estimulada por pesquisas que apontam a presença de substâncias e nutrientes que contribuem para a nutrição humana, e para o papel preventivo de doenças crônicas (BORGUINI, 2002).

O fruto do tomate é basicamente composto pelo pericarpo e pela polpa, que é constituída pela placenta e pelo tecido locular. Os lóculos são envolvidos pelo pericarpo e incluem as sementes, que são cercadas por membranas gelatinosas. O exocarpo conhecido como a pele, e o mesocarpo é uma estrutura unicelular que divide os lóculos e formam o pericarpo (CLEMENTE; BOITEUX, 2012).

A produção de tomate no Brasil para o processamento industrial, teve início em Pernambuco, no final do século XVIII, a partir da década de 1950, alavancado pela industrialização e processo de implantação das agroindústrias, a cultura de tomate passou a se desenvolver no Estado de São Paulo. Atualmente, a produção agrícola de tomate no Brasil tem maior importância nas regiões do Sudeste e Centro-Oeste. Em 2008 o Estado de Goiás detinha a maior participação na produção nacional (29,7%), seguido por São Paulo (19,9%) e Minas Gerais (12,0%), que juntos concentram cerca de 60% do total produzido no país. Hoje o Estado de Goiás é líder na produção de tomate no país, responsável por mais de 70% do volume nacional e tendo a maior área plantada do país, cerca de 23% e com uma produção superior a 1 milhão de toneladas (SILVA; GIORDANO, 2000; BRITO; CASTRO, 2010; DIEESE, 2010; IBGE, 2011; MUNHOZ, 2016).

A produção de tomates para processamentos industriais na América do Sul é liderada pelo Brasil, sendo, também, o maior consumidor de seus derivados (BRITO; MELO, 2010), o que implica na geração de uma grande quantidade de resíduos, que consiste em casca, sementes e pequena parte da celulose, que são conhecidos como polpa de tomate. O rendimento da transformação industrial de tomate para produção de polpa pode variar entre 95 e 98%, o que significa que cerca de 3% de resíduos são gerados e parte destes é utilizado como subprodutos (DEL VALLE; et al. 2006).

O tomate produzido para fins industriais é transformado em polpa de tomate concentrada, Figura 1, que é reconstituída ao longo do ano, principalmente durante a entressafra, para a fabricação dos produtos à base de tomate. A polpa de tomate concentrada é resultado da concentração do suco de tomate após a remoção da pele e sementes, que consiste

na extração do suco através dos processos de despulpamento e refinação, ou seja, extração do suco de tomate da polpa aquecida e remoção da pele e sementes em extratores com peneiras metálicas rotativas (KOH; CHAROENPRASERT, 2011; SÁNCHEZ et al., 2012). A escolha do tamanho das peneiras de refinação está associada à textura desejada à polpa concentrada final (MUNHOZ, 2016). A processo continua e a polpa passa por um novo tratamento térmico e resfriada para ser envasada (HAYES; SMITH; MORRIS, 1998; BRASIL, 2015; MUNHOZ, 2016).

Atualmente os subprodutos que são gerados a do processamento industrial de tomate são destinados principalmente à alimentação animal, porém as altas demandas da produção podem gerar acúmulo de resíduos, representando um problema econômico e ambiental para as indústrias. Estudos têm sido realizados sobre o potencial da utilização de subprodutos de origem vegetal para a sua inclusão na dieta humana, o que poderia reduzir os custos industriais com o descarte e justificar novos investimentos em equipamentos (LARIO et al., 2004). Estes novos ingredientes podem ser de grande interesse para a indústria alimentar, farmacêutica, química e indústrias de cosméticos.

O material derivado do processamento industrial de tomate está a aumentar anualmente, estima-se que a Itália, que é um dos maiores produtores mundiais, produz cerca de 200.000 toneladas de resíduos de processamento de tomate por ano, enquanto a produção mundial é mais do que 1.200.000 toneladas (ZUORRO; FIDALEO; LAVECCHIA, 2011).

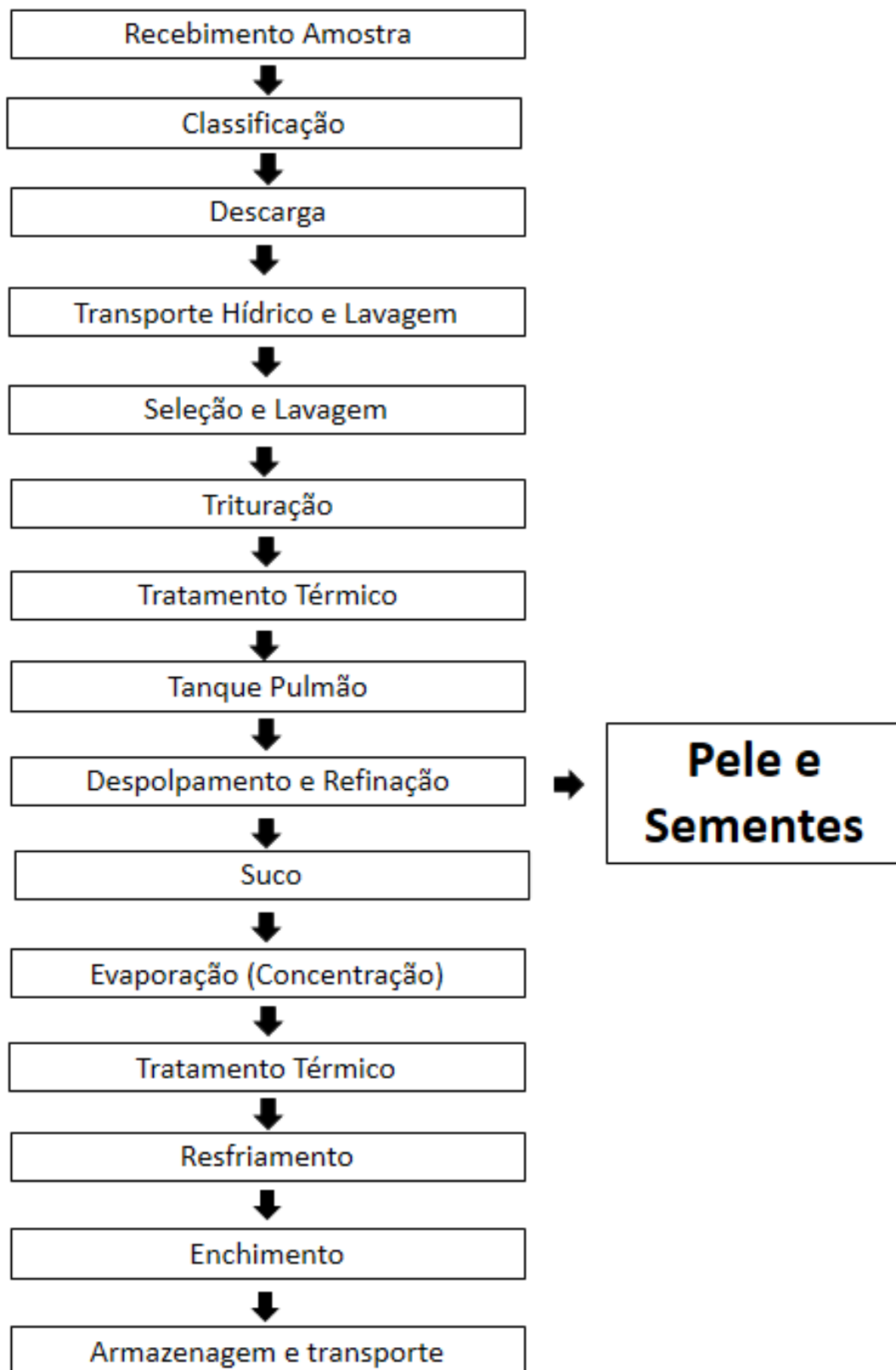


Figura 1. Fluxograma geral do processamento da polpa concentrada e da geração de peles e sementes (MUNHOZ, 2016).

2. COMPOSTOS BIOATIVOS DE TOMATES

A diferença entre estes compostos bioativos e os nutrientes é que estes compostos não são essenciais para a saúde, mas melhoram a saúde e proteção quando estão presentes no nosso organismo. Os compostos bioativos importantes presentes no tomate são os carotenoides, flavonoides, fenóis, ácido ascórbico (vitamina C) e tocoferol (vitamina E) (FERNÁNDEZ-GARCÍA, 2014), estes compostos em sinergia exercem efeitos positivos para a saúde humana através de diferentes mecanismos. Consequentemente frutos de tomate são cada vez mais considerados como "alimentos funcionais". Além da polpa do tomate, as cascas e as sementes são caracterizadas por elevados teores de licopeno e fenólicos (ILAHY, 2016).

O tomate é a principal fonte de licopeno na dieta humana, sua composição em carotenoides é de cerca de 80-90% de licopeno e 7-10% de β -caroteno. Além disso, resíduos do processamento de tomate também apresentam altos teores de carotenoides, compostos fenólicos e elevada capacidade antioxidante. Os polifenóis presentes no tomate são principalmente ácidos fenólicos, como o ácido gálico e flavonoides como a rutina e a naringenina (FRUSCIANTE et al., 2007).

2.1. CAROTENOIDES -LICOPENO

Os carotenoides são pigmentos naturais responsáveis pelas cores de muitos alimentos, variando do amarelo até o vermelho. Esses compostos são formados basicamente por oito unidades isoprênicas, totalizando 40 carbonos, com algumas exceções. Podem ser divididos em dois grupos de acordo com a estrutura, sendo denominados carotenos quando apresenta apenas carbono e hidrogênio em sua estrutura e xantofilas quando há a presença de oxigênio na estrutura.

Os carotenoides possuem um sistema de ligações duplas, essas ocorrem na forma trans ou cis, de maneira geral a isomerização trans-cis é a primeira reação que ocorre para a degradação dos carotenoides. São compostos notáveis por possuírem grande distribuição na natureza, estruturas químicas e funções diversas (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

O licopeno ($C_{40}H_{56}$) pertence ao subgrupo dos carotenoides não oxigenados, sendo caracterizado por uma estrutura acíclica e simétrica contendo onze ligações duplas conjugadas, arranjada linearmente (figura 2). Além das ligações duplas conjugadas, possui duas ligações duplas não conjugadas, o que lhe oferece maior reatividade (RAO, 2002). Devido a sua

estrutura química, o licopeno figura como um dos melhores supressores biológicos de radicais livres, especialmente aqueles derivados do oxigênio (ARIAS et al., 2000; RAO; AGARWAL, 1999).

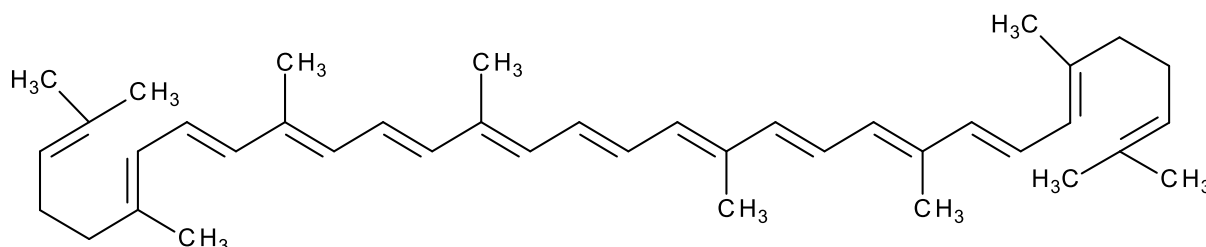


Figura 2. Estrutura química do licopeno.

O licopeno no tomate, em média, constitui cerca de 80-90% do teor total em carotenoide (SHI; LE MAGUER, 2000). O teor de licopeno presente na fração de pele de tomate encontrada em resíduo é cerca de 5 vezes maior do que na polpa (PAPAIOANNOU; KARABELAS, 2012). A grande variação no teor de licopeno das cultivares é atribuída principalmente a fatores como a própria cultivar, a nutrição das plantas, e o meio ambiente, que juntos podem afetar significativamente a biossíntese de carotenoides (FRUSCIANTE et al., 2007).

Os benefícios do tomate e seus produtos têm sido atribuídos principalmente ao conteúdo de licopeno, o qual embora desprovido de atividade pró-vitamina A possui uma excelente capacidade antioxidante (ABUSHITA et al., 2000). Sua função antioxidante está associada com a redução do risco de câncer de pâncreas, mama e próstata, tanto *in vitro* como *in vivo*. Estudos epidemiológico sugere que o licopeno pode ter efeitos anticancerígenos e antiaterogênicos (OMONI; ALUKO, 2005). Há evidências que o licopeno tem um papel significativo na prevenção de doenças cardiovasculares (ARAB; STECK, 2000; CUEVAS-RAMOS et al., 2013) e nas doenças coronárias (CLINTON, 1998). Ele também exibe uma potente atividade anti-inflamatória (RAFI; et al. 2007).

Segundo Rao e Shen (2006), um consumo entre 5mg e 10mg de licopeno por dia é suficiente para a obtenção dos benefícios dessa substância. Outros autores sugerem a ingestão de 4mg/dia de carotenoides, não excedendo 10mg/dia. Já para Rao e Agarwal (1999), o consumo médio desse antioxidante deveria ser de 35mg/dia. Ressalta-se que essas dosagens são sugeridas para a população sadia. Rao e Shen (2006), sugerem que a necessidade desse antioxidante esteja aumentada em algumas doenças, sendo necessário um estudo detalhado para

determinar sua quantidade e seus efeitos. Há discordância no que diz respeito às recomendações nutricionais de ingestão de licopeno; dessa forma, necessita-se de mais estudos para que essa recomendação atenda às necessidades humanas. Rodriguez -Amaya, 1999, encontrou em tomates, cultivado em São Paulo, licopeno na concentração de $31 \pm 20 \mu\text{g.g}^{-1}$ de produto fresco, enquanto Brawley, 2000, verificaram a presença de 4,20mg de licopeno por 100g do tomate fresco.

Durante o processamento térmico de tomate há o aumento nos teores medidos de licopeno, isso se deve ao fato de a maior parte de licopeno estar localizada no pericarpo externo e na pele, junto à porção de fibra insolúvel do tomate. E durante o tratamento térmico, o rompimento das membranas e paredes celulares libera o licopeno solubilizando-o e tornando-o mais acessível para extração (ALVES, 2009; DEWANTO; et al., 2002).

Os carotenoides presentes no tomate durante o processamento estão sujeitos à degradação e a isomerização, originalmente o licopeno está na forma trans e quando são isomerizadas vão para a estrutura cis, que apresenta uma coloração vermelha menos intensa. Estes processos dependem de alguns fatores como: disponibilidade de oxigênio, baixa atividade de água, alta temperatura, presença de íons metálicos, presença de antioxidantes e exposição ao calor, luz e ácidos (SHI; MAGUER, 2000; HAYES; SMITH; MORRIS, 1998; MOTAMEDZADEGAN; TABARESTANI, 2011).

O licopeno é normalmente extraído usando solventes orgânicos tais como o hexano, acetona, etanol, clorofórmio, éter de petróleo, tetra-hidrofurano (NAVIGLIO, CARUSO et al., 2008, SADLER et al., 1990, VAN DEN BERG et al., 2000, XU & PAN, 2013). A mistura de solventes como hexano/acetona ou a mistura de solventes hexano/acetona/etanol são as mais frequentemente utilizadas (LIN; CHEN, 2003, TAUNGBODHITHAM et al., 1998), porque a recuperação e estabilidade do licopeno extraído utilizando estas misturas é superior em comparação à outros solventes (BARBA et al., 2006, TAUNGBODHITHAM et al., 1998).

Estudos também vêm demonstrando, que o licopeno pode ser extraído usando métodos alternativos de extração, tais como a extração assistida por ultras-som, extração assistida por micro-ondas, extração com fluido supercrítico ou a extração enzimática, (EH; TEOH, 2012, FANTIN et al., 2007, LIANFU; ZELONG, 2008, ZUKNIK et al., 2012).

A utilização de solventes orgânicos inviabiliza a incorporação do licopeno em produtos alimentícios ou farmacêuticos, pelo risco da presença de resíduos de solventes, mesmo após a eliminação do mesmo, apresentando assim apenas finalidade analítica. Por isso, propõe-se tratar os resíduos com métodos de extração menos poluentes e mais baratos, o que permitirá reduzir os gastos e permitir o emprego do material.

2.2.COMPOSTOS FENÓLICOS

Os compostos fenólicos são substâncias encontradas na natureza, sendo que mais de 8000 compostos fenólicos já foram detectados em plantas. Podem ser pigmentos ou produtos do metabolismo secundário, normalmente derivado de reações de defesa das plantas. De acordo com Soares (2008) os compostos fenólicos podem ser definidos como um conjunto de substâncias heterogêneas, que apresentam na sua estrutura vários grupos benzênicos característicos, tendo como substituintes grupamentos hidroxilas.

O conteúdo de fenólicos dos vegetais está diretamente relacionado à sua capacidade antioxidante, pois maior parte destes compostos podem atuar na neutralização ou sequestro de radicais livres, gerando intermediários estáveis devido à a estrutura molecular (SOUSA et al. 2007). Atuam como antioxidantes, não somente pela sua habilidade em doar hidrogênio ou elétrons, mas também por seus radicais intermediários estáveis, que impedem a oxidação de vários ingredientes do alimento e ação de radicais livres no organismo, (BRANDWILLIAMS, et al., 1995; TREMOCOLDE, 2011).

A presença de flavonóides no tomate são importantes para conferir benefícios à saúde, como a atividade antioxidante (TAKEOKA et al., 2001). Algumas variedades de tomates contêm grandes quantidades de flavonóis, principalmente a quercetina (CROZIER et al., 1997). Flavonóis e flavonas são de particular interesse como potenciais antioxidantes e verificou-se que possuem capacidade antioxidante e de eliminação de radicais livres em alimentos e o seu consumo é associado com um risco reduzido de câncer (GEORGE et al., 2004).

2.3. FIBRAS

De acordo com o CODEX (2008) fibra alimentar é constituída de polímeros de carboidratos com dez ou mais unidades monoméricas, que não são hidrolisados pelas enzimas endógenas no intestino delgado e que podem pertencer a três categorias: polímeros de carboidratos comestíveis, que ocorrem naturalmente nos alimentos na forma como são consumidos; os obtidos de material cru por meio físico, químico ou enzimático; e polímeros sintéticos com efeito fisiológico comprovado. A fibra pode ser classificada também em fibras insolúveis (lignina, celulose e hemiceluloses) e fibras solúveis (pectinas, beta-glucanas, gomas de galactomanano, e oligossacáridos não digeríveis, incluindo inulina).

O interesse pela fibra na alimentação humana surgiu do trabalho de Burkitt (1974), que estudou a relação entre a ingestão inadequada de fibra e o aumento progressivo de doenças degenerativas, nas sociedades desenvolvidas. A ingestão de quantidades adequadas de fibra alimentar produz efeitos benéficos no trato digestivo, tais como a regulação da função intestinal, melhoria da tolerância à glicose em pacientes diabéticos, ou prevenção de doenças crônicas como o câncer do cólon (TEIXEIRA; PICOLLI; HELENA, 2016; MONGEAU, 2003; PÉREZ JIMÉNEZ et al., 2008).

Além disso, as fibras solúveis influenciam no nível de gordura e arteriosclerose em humanos e animais (YAMADA, 1996; KACZMARCZYK et al., 2012). Diversos estudos *in vivo* têm demonstrado que a ingestão de fibra insolúvel de frutas e vegetais pode produzir a diminuição significativa da concentração plasmática de colesterol, o que implica na diminuição do risco de sofrer doença cardiovascular, diabetes e obesidade. Também, uma atividade de regulação do sistema imunológico tem sido atribuída ao consumo da fibra dietética (TEIXEIRA; PICOLLI; HELENA, 2016).

Quando se avalia fibras em resíduos industriais de tomate temos a faixa de 60 a 70% do peso seco, estes resíduos contêm outros compostos nutricionais valiosas, como proteínas e lipídeos. Nas cascas de tomate a composição de fibras é aproximadamente 80% de fibra dietética total, sendo a fibra insolúvel o componente principal, os autores também demonstram que a fibra de tomate, obtida das cascas de tomate, são consideradas fonte de fibra, de acordo com regulamento 1924/2006, pois o conteúdo de fibras ultrapassa a quantidade de $3\text{g}.100\text{g}^{-1}$ de produto (HERRERA; CÁMARA, 2010).

Para suprir a demanda por compostos naturais e alimentos funcionais para o consumo, faz-se necessário explorar novas matérias-primas, com uma composição equilibrada de fibras e contendo compostos bioativos. Os resíduos de tomate gerados podem ser utilizados como um ingrediente alimentar para ser usado em alimentos funcionais, uma alternativa para o enriquecimento de fibras e manutenção da coloração em produtos alimentares comerciais.

2.4. Óleo de Tomate

Os lipídios são os macronutrientes importantes para a dieta humana, as quantidades elevadas podem ser encontradas em sementes de plantas distribuídas em muitas regiões do mundo. Eles podem proporcionar óleos com uma elevada concentração de ácidos graxos

poliinsaturados, que apresentam prevenção de doenças cardiovasculares através de vários mecanismos (LÓPEZ-MIRANDA ET AL., 2006).

De acordo com George, 2004, o óleo proveniente de sementes de tomates é uma boa fonte de compostos fenólicos. Os compostos fenólicos estão associados aos benefícios à saúde, que são promovidos pelo seu consumo frequente, incluindo a proteção das membranas celulares e das lipoproteínas (HECK; MEJIA, 2007). Apresentam ácidos graxos que também pode oferecer uma proteção indireta ativando sistemas de defesa endógenos, modular os processos de sinalização celular e o seu uso está relacionado à prevenção de doenças. Esteróis são outros componentes importantes de óleos de sementes de plantas, que exibem propriedades para baixar o colesterol do soro e podem ser potentes antioxidantes (CHEN et al., 2000; YANG et al.2003).

As sementes de tomate geradas como um subproduto da indústria de processamento de tomate contêm grandes quantidades de óleo, com um potencial de produzir mais de 14 milhões de toneladas de óleo de semente de tomate a cada ano no mundo (SHAO et al., 2012). Óleo de semente de tomate são constituídos por ácidos graxos insaturados, com elevado teor de ácido linoleico e ácido oleico (SHAO et al., 2013), estes compostos foram comprovados na prevenção de trombose e aterosclerose, do colesterol elevado, e na dilatação dos vasos sanguíneos (ROCHE, 1999). O óleo de semente de tomate apresentou maior atividade antioxidante do que os óleos comestíveis comerciais comuns, como azeite de oliva e o óleo de soja (SHAO et al., 2012).

De acordo com Shao (2015) o óleo de semente de tomate tem um excelente perfil lipídico, estabilidade térmica, comparado com o óleo de amêndoas e óleo de soja. A presença de compostos com capacidade antioxidante foi provavelmente o componente mais importante para a alta estabilidade térmica do óleo de semente de tomate. E o trabalho também comprova que o óleo de tomate pode ser utilizado como óleo comestível, pois todos os valores das propriedades físico-químicas do óleo estiveram dentro do intervalo apresentado na norma do CODEX para óleos vegetais (chamados CAC, 1999), que demonstraram que o óleo de sementes de tomate pode ser utilizado como óleo comestível e ingredientes para novos produtos.

De acordo com Shao (2015), as sementes de tomate geradas como um subproduto da indústria de processamento de tomate contêm cerca de 20,0 a 36,9g de óleo por 100g de semente (em base seca). E existe um potencial de produzir mais de 14 milhões de toneladas de óleo de semente de tomate a cada ano no mundo (SHAO et al., 2012), uma vez que as sementes representam metade do material gerado com produção de polpa de tomate que possuem um rendimento na faixa de 95 a 97% (KNOBLICH; ANDERSON; LATSHAW, 2005).

3. RESÍDUOS E SUBPRODUTOS

Agroindústrias estão experimentando um aumento no seu crescimento em todo o mundo e a produção de resíduos agroindustriais por diferentes partes do mundo está aumentando. No Brasil, no ano de 2012, foram gerados 350 bilhões de toneladas de resíduos agroindustriais (VIRMOND et.al, 2013).

Os resíduos industriais são os produtos finais da produção primária que não foram reutilizados, reciclados ou reaproveitados, com os valores econômicos menores do que o custo do produto, e por isso são descartados. Estes poderiam ser considerados como produtos secundários, ou subprodutos, havendo tecnologia para a conversão em matérias utilizáveis, e com custo final maior do que os do processamento. Nesse caso se tornam um recurso adicional para aumentar disponibilidade de matérias-primas naturais existentes e diminuir a descarga para o meio ambiente (HAMZA, 1989).

3.1. POTENCIAL DOS RESÍDUOS DE TOMATE E APLICAÇÕES DOS SUBPRODUTOS

A gestão dos subprodutos de tomate é considerada um problema enfrentado pelas empresas de processamento, devido ao custo para o descarte correto, ou na utilização de produtos com baixo valor agregado, principalmente para a alimentação animal, verificando-se consumo da ordem de 4 a 5 kg/animal/dia e inexistência de casos ligados a problemas sanitários (CAMPOS, 2005; LIMA; LIMA, 1995) ou como fertilizante (KNOBLICH; ANDERSON; LATSHAW, 2005). Estes constituem uma fonte promissora de compostos que podem ser utilizados pelas suas propriedades nutricionais e potencial biológico; atualmente, os resíduos de processamento de tomate são usados como subprodutos, mas a abundância de licopeno destes resíduos indica a possibilidade de utilizá-la como fonte sustentável, alternativa e de baixo custo deste pigmento (POOJARY; PASSAMONTI, 2015a).

Resíduos de polpa de tomate é um subproduto obtido durante o processamento da polpa de tomate, e são considerados como uma fonte rica em licopeno (CHIU et al., 2007; WANG; CHEN, 2005). Os tomates contêm cerca de 30-400mg.kg⁻¹ de licopeno na polpa e cerca de 20-30mg.kg⁻¹ nas cascas (NAVIGLIO; CARUSO et al., 2008). A quantidade de subprodutos pode variar, dependendo da variedade do tomate e das técnicas de processamento

industrial. A concentração de licopeno sendo mais alta no pericarpo de tomate, é vantajoso utilizá-lo como fonte deste pigmento (WANG; CHEN, 2005).

Uma das alternativas para a exploração do resíduo industrial de polpa de tomate é a separação de peles e sementes para sua posterior utilização (figura 3). Sementes de tomate podem ser processadas para a extração de óleo e recuperação de proteína (SOGI, 2005). Pele de tomate é considerada como uma fonte útil de licopeno, além de servir fonte de micronutrientes com benefícios para a saúde, e podemos utilizar o licopeno extraído como um aditivo e antioxidante alimentar natural (VITA, 2007). Na indústria de alimentos, o licopeno é utilizado como um aditivo alimentar para conferir cor, aumentar a estabilidade de armazenamento (efeito antioxidante) e benefícios nutricionais. Devido à sua cor forte, não toxicidade e solubilidade em gordura, ele também é usado como um corante alimentar natural (NAVIGLIO et al., 2008).

Mesmo com a discordância sobre a ingestão de licopeno e carotenoides sabemos que a incorporação de partes dos resíduos industrial da polpa de tomate em produtos aumentaria a oferta de carotenoides, proporcionando todos os benefícios que esse composto fornece (REBOUL et al., 2005). Por isso a aplicabilidade desses compostos vem sendo cada vez mais investigada.

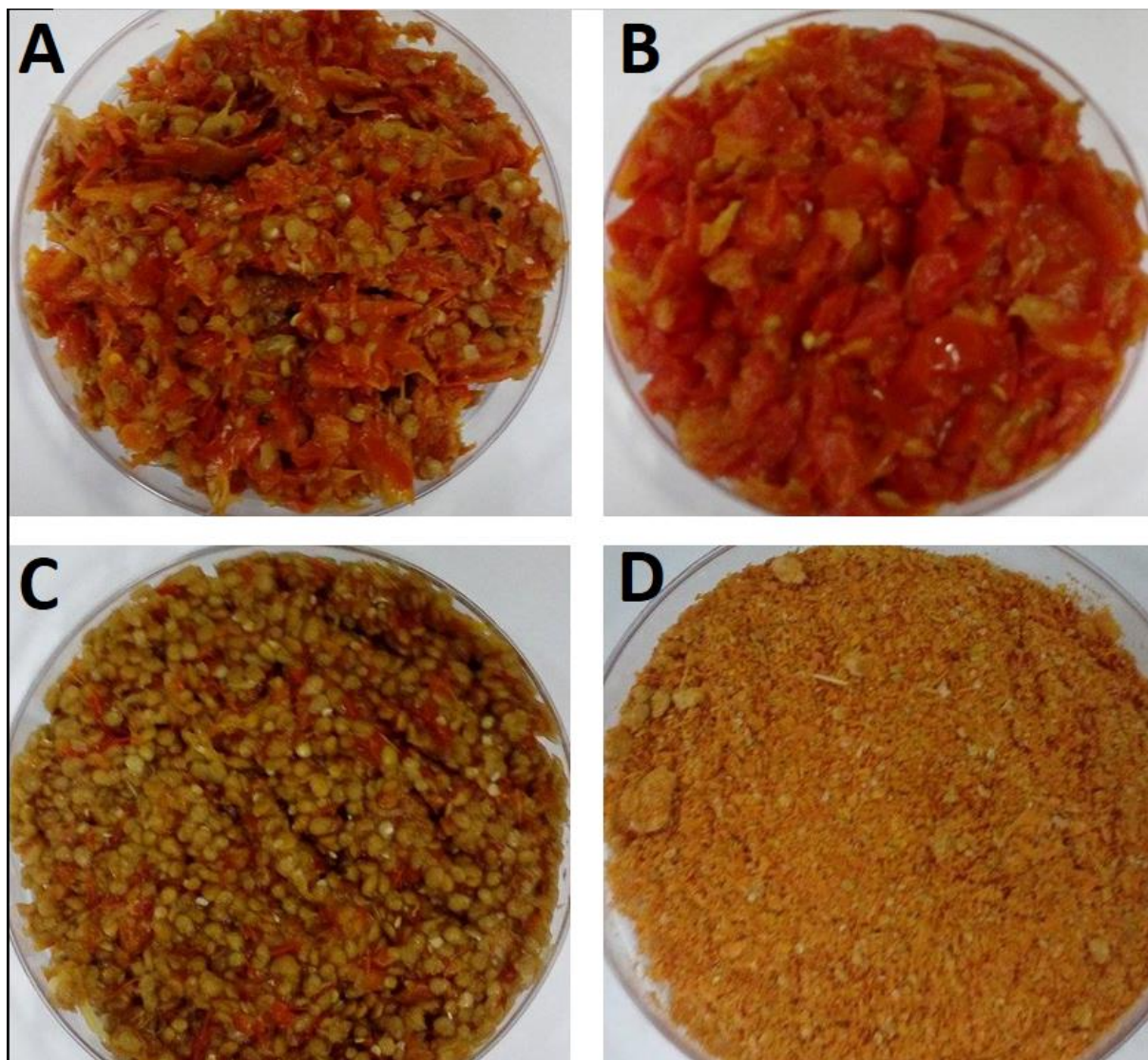


Figura 3. Amostras: A - Resíduo Industrial de tomate, B- Casca de tomate após o processo de separação, C- Semente de tomate após processo de separação; D - Casca de tomate liofilizada e moída.

Enriquecimento do molho de tomate com a casca do tomate é uma opção interessante para o aumento da ingestão de carotenoides, licopeno e β -caroteno (REBOUL et al., 2005). Uma abordagem alternativa é a utilização de pele de tomate em pó integral. Farahnaky (2008) relatou que o pó da pele também proporciona proteínas, celulose e pectinas, representando, assim, um bom candidato a ser usado para modular a absorção de água e propriedades reológicas dos alimentos, com efeito benéfico à utilização de pó de pele na formulação de ketchup, melhorando assim as suas propriedades texturais.

Doménech- Asensi (2013) realizou testes usando licopeno ou matrizes de licopeno enriquecido como aditivo na carne e produtos de carne crua, como mortadela, salsichas, salsichas frescas, salsichas fermentadas, hambúrgueres, carne picada, carne picantes. Este estudo demonstrou que a presença de licopeno leva a uma melhor cor em produtos alimentares, uma melhor qualidade nutricional, a oxidação de lipídios reduzida e maior estabilidade durante o período de vida de prateleira.

A aplicação de resíduos de tomates para a extração e produção de pectina tem sido estudo por Nin et al. (2016) que visa a aplicação para processamento de alimentos e indústrias de conservas, uma vez que o perfil químico, propriedades reológicas e caracterização estrutural de pectinas extraídas, apresentam características para o desenvolvimento de uma nova geração de inibidores de corrosão, e os resíduos de tomates são uma fonte adequada para o isolamento dessas pectinas.

Barros, Grimaldi e Cabral (2017), utilizaram resíduos industriais do processamento de tomate junto com a polpa de abacate para desenvolveram óleo do fruto rico em licopeno, obtido por extração supercrítica simultânea, onde óleo extraído do abacate foi usado como um co-solvente na extração de carotenoides, obtendo um produto enriquecido com licopeno e com potencial de valor comercial.

Portanto, atualmente a maior parte do resíduo gerado é utilizado como subproduto para a alimentação animal, porém o estudo de aplicabilidade desses compostos vem sendo cada vez mais estudada para realizar a utilização desses que apresentam grande potencial para ser utilizados como produtos com maior valor agregado e aumentar a alegação à saúde desses ao consumidor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUSHITA, A.A.; DAOOD, H.G.; BIACS, P.A. Changes in carotenoids and antioxidant vitamins in tomato as a function of varietal and technological factors **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 48 , pp. 2075–2081, 2000.

ALVES, P. M. M.; CARRONDO, M. J. T.; CRUZ, P. E. Introdução à Tecnologia de Cultivo de Células Animais, In: **Tecnologia do Cultivo de Células Animais de Biofármacos a Terapia Gênica**, Moraes, A.M.; Augusto, E.F.P.; Castilho, L.R., Editora Roca Ltda., 03, 2008.

ARAB, L., & STECK, S. Lycopene and cardiovascular disease. **The American Journal of Clinical Nutrition**, 71(Suppl. 6), 1691S–1695S, 2000.

ARIAS, R., LEE, T. C., LOGENDRA, L., & JANES, H. Correlation of lycopene measured by HPLC with the L*, a*, b* color readings of a hydroponic tomato and the relationship of maturity with color and lycopene content. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 5, p. 1697–1702, 2000.

BARBA, A. I. O., HURTADO, M. C., MATA, M. C. S., RUIZ, V. F., & DE TEJADA, M. L. S. Application of a UV–vis detection-HPLC method for a rapid determination of lycopene and b-carotene in vegetables. **Food Chemistry**, 95, 328–336, 2006.

BARROS, H. D. F. Q.; GRIMALDI, R.; CABRAL, F. A. Lycopene-rich avocado oil obtained by simultaneous supercritical extraction from avocado pulp and tomato pomace. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 120, p. 1–6, 2017.

BRAMLEY, P. M. Is lycopene beneficial human helth. **Phytochemistry**, 54 (3), 233-239, 2000.

BRITO, L.; CASTRO, S. D. Expansão da produção de tomate industrial no Brasil e em Goiás. **Conjuntura Econômica Goiana: Secretaria do Planejamento e Desenvolvimento do Estado de Goiás**, Goiânia, n. 16, p.43-52, Dez. 2010.Boletim Trimestral.

BRITO, L.; MELO, L. A Produção Mundial e Brasileira de Tomate. **Dieese**, p. 19, 2010.

BURKITT, D.P., WALKER, A.R.P., & PAINTER, N.S. Dietary fiber and disease. **JAMA: The Journal of the American Medical Association**, 229, 1068–1074, 1974.

CAC Codex Alimentarius Commission, 1999. Standard for named vegetable oils. Alinorm 99/17, FAO/WHO, Rome, Italy. From (<http://www.smartjd.org/pdf/180/11294206.pdf>) acessado 04.2016.

CAMARGO, A.M.M.P. Desenvolvimento do sistema agroindustrial de tomate. **Informações Econômicas**, p. 53–65, 2006.

CAMPOS, W. E. **Avaliação do resíduo industrial de tomate na alimentação de ruminantes**. Belo Horizonte: Escola de Veterinária da UFMG. (Tese de Doutorado). 123p; 2005.

CHIU, Y. T., CHIU, C. P., CHIEN, J. T., HO, G. H., YANG, J., CHEN, B. H. Encapsulation of lycopene extract from tomato pulp waste with gelatin and poly(gamma-glutamic acid) as carrier. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 55, n. 13, p. 5123–30, 2007

CLEMENTE, F.M.V.T.; BOITEUX, L.S. (Ed.). Produção de tomate para processamento industrial. Brasília: **Embrapa**, 344 p. 2012.

CLINTON, S. K. Lycopene: Chemistry, biology, and implications for human health and disease. **Nutrition Reviews**, 56, 35–51, 1998.

CODEX ALIMENTARIUS 2008. **Report of the 30th session of the codex committee on nutrition and foods for special dietary uses**. Cape Town, South Africa, 3-7 November 2008.

CROZIER, A.; LEAN, M.E.J., MS MCDONALD, C. BLACK Quantitative analysis of the flavonoid content of commercial tomatoes, onions, lettuce, and celery. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 45, pp. 590-595, 1997.

DEL VALLE, M, CAMARA, M. &TORIJA,M.E. Chemical characterization of tomato pomace. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 86, 1232-1236.2006.

DEWANTO, V.; WU, X.; ADOM, K.K.; LIU, R.H. Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 50, 3010-3014, 2002.

DOMÉNECH-ASENSI, G., GARCÍA-ALONSO, F. J., MARTÍNEZ, E., SANTAELLA, M., MARTÍN- POZUELO, G., BRAVO, S., ET AL. Effect of the addition of tomato paste on the nutritional and sensory properties of mortadella. **Meat Science**, 93, 213–219, 2013.

EH, A. L.-S., TEOH, S.-G. Novel modified ultrasonication technique for the extraction of lycopene from tomatoes. **Ultrasonics Sonochemistry**, 19, 151–159, 2012.

FANTIN, G., FOGAGNOLO, M., MEDICI, A., PERRONE, D. Isolation of lycopene from crude tomato extract via selective inclusion in deoxycholic acid. **Tetrahedron Letters**, 48, 9148–9150, 2007.

FARAHNAKY, A., ABBASI, A., JAMALIAN, J., & MESBAHI, G. The use of tomato pulp powder as a thickening agent in the formulation of tomato ketchup. **Journal of Texture Studies**, v. 39, n. 2, p. 169–182, abr. 2008.

FRUSCIANTE, L.; CARLI, P.; ERCOLANO, M.R.; PERNICE, R; DI MATTEO, A.; FOGLIANO,V.; PELLEGRINI, N. Antioxidant nutrional quality of tomato. **Molecular Nutrition & Food Research**. Weinheim, v. 51, p. 609-617, April., 2007.

GEORGE, B.; KAUR, C., KHURDIYA, D. S., & KAPOOR, H. C. Antioxidants in tomato (*Lycopersium esculentum*) as a function of genotype. **Food Chemistry**, v. 84, n. 1, p. 45–51, 2004.

HAMZA, A. Utilization of Agro-industrial residues in Alexandria: Experience and prospects. **Biological Wastes**, v.29, p. 107-121, 1989.

HAYES, W. A.; SMITH, P. G.; MORRIS, A. E. J. The Production and Quality of Tomato Concentrates. Critical Reviews in **Food Science and Nutrition**, Grimsby, p. 537-564. 1998.

HECK, C. I., & MEJIA, E. G.; Yerba mate tea (*Ilex paraguariensis*): A comprehensive review on chemistry, health implications, and technological considerations. **Journal of Food Science**, 72, 9; 2007.

HERRERA, P. G.; CÁMARA, M. Nutritional characterization of tomato fiber as a useful ingredient for food industry. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, n. 4, p. 707–711, 2010.

IBGE. Levantamento Sistemático da produção Agrícola: pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil. **Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Rio de Janeiro v.24 n.02 p.1-82, 2011.

ILAHY, R., RIAHI, A., TLILI, I., HDIDER, C., LENUCCI, M.S. AND. DALESSANDRO, G. Fractional analysis of the phytochemical composition and antioxidant actives in advanced breeding lines of high-lycopeno tomatoes. **Food & Function**, 7(1), 574–583, 2016.

KACZMARCZYK, M. M., MILLER, M. J., & FREUND, G. G. The health benefits of dietary fiber: Beyond the usual suspects of type 2 diabetes mellitus, cardiovascular disease and colon cancer. **Metabolism: Clinical and Experimental**, 61(8), 1058–1066, 2012.

KOH, E.; CHAROENPRASERT, S.; MITCHELL, A.E. Effects of industrial tomato paste processing on ascorbic acid, flavonoids and carotenoids and their stability over one-year storage. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Davis, p. 23-28. 30 ago. 2011.

KNOBLICH, M.; ANDERSON, B.; LATSHAW, D. Analyses of tomato peel and seed byproducts and their use as a source of carotenoids †. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 1170, n. October 2004, p. 1166–1170, 2005.

LARIO, Y.; SENDRA, E.; GARCÍA-PÉREZ, J.; FUENTES, C.; SAYAS –BARBERÁ, E; FÉRNANDEZ-LÓPEZ, J. Preparation of high dietary fiber powder from lemon juice by-products. **Innovative Food Science & Emerging Technologies** 5 ,113-117, 2004.

LIANFU, Z., & ZELONG, L. Optimization and comparison of ultrasound/ microwave assisted extraction (UMAE) and ultrasonic assisted extraction (UAE) of lycopene from tomatoes. **Ultrasonics Sonochemistry**, 15, 731–737, 2008.

LIMA, F.A.P.; LIMA, M.L.P. Tomate e outros hortifrutigranjeiros. In: **Simpósio Sobre Nutrição De Bovinos**, 6., Piracicaba, 1995. Anais... Piracicaba: FEALQ, 1995. p.281-291. Norberto et al., (2000).

LIN, C. H., & CHEN, B. H. Determination of carotenoids in tomato juice by liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, 1012, 103–109, 2003.

MONGEAU, R. Dietary fibre. In R. Macrae, R. K. Robinson, & M. J. Sadler (Eds.), **Encyclopedia of food science and nutrition** (pp. 1362–1387). New York: Academic Press, 2003.

MOTAMEDZADEGAN, Ali; TABARESTANI, Hoda Shahiri. Tomato Processing, Quality, and Nutrition In: SINHA, Nirmal K. (Ed.). **Handbook of Vegetables and Vegetables Processing**. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltda., 2011. Cap. 37, p. 739-757.

MUNHOZ, K.; SCHMIDT., F.L. **Estudo da cinética de degradação da cor, ácido ascórbico e consistência ao longo da cadeia de processamento industrial de polpa concentrada de tomate**. 99 f. Dissertação (mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2016.

NAVIGLIO, D., CARUSO, T., IANNECE, P., ARAGÒN, A., SANTINI, A. Characterization of high purity lycopene from tomato wastes using a new pressurized extraction approach. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 56, 6227–6231, 2008.

NIN, A., HALAMBEK, J., DJAKOVI, S., BRN, S. R., DENT, M., & GRABARI, Z. Utilization of tomato peel waste from canning factory as a potential source for pectin production and application as tin corrosion inhibitor, **Food Hydrocolloids**. v. 52, 115-123, 2016.

OMONI, A. O., ALUKO, R. E. The anti-carcinogenic and anti-atherogenic effects of lycopene: A review. **Trends in Food Science & Technology**, 16, 344–350, 2005.

PAPAIIOANNOU, E. H.; KARABELAS, A. J. Lycopene recovery from tomato peel under mild conditions assisted by enzymatic pre-treatment and non-ionic surfactants. **Acta Biochimica Polonica**, v. 59, n. 1, 2012.

POOJARY, M. M.; PASSAMONTI, P. Optimization of extraction of high purity all-trans-lycopene from tomato pulp waste. **Food Chemistry**, v. 188, p. 84–91, 2015.

RAFI, M. M., YADAV, P. N., REYES, M. Lycopene inhibits LPS-induced proinflammatory mediator inducible nitric oxide synthase in mouse macrophage cells. **Journal of Food Science**, 72, S69–S74, 2007.

RAO, A. V. Tomatoes, lycopene and human health. Scotland: **Caledonian Science Press**.2006

RAO, A. V.; AGARWAL, S. Role of lycopene as antioxidant carotenoid in the prevention of chronic diseases: A review. **Nutrition Research**, v. 19, n. 2, p. 305–323, 1999.

RAO, A.V. Lycopene, tomatoes, and the prevention of coronary heart disease. **Experimental Biology and Medicine**, v.227, p. 908-913, 2002.

REBOUL, E.; BOREL, P.; MIKAIL, C.; ABOU, L.; CHARBONNIER, M.;CARIS-VEYRAT, C., *et al.* Enrichment of tomato paste with 6% tomato peel increases lycopene and β -carotene bioavailability in men. **The Journal of Nutrition**, 135 , pp. 790–794, 2005.

ROCHE, H. M. Unsaturated fatty acids. **Proceedings of the Nutrition Society**, 58, 397e401, 1999.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in foods**. ILSI Press, Washington DC, USA, 2001.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Latin American food sources of carotenoids. **Arch Latinoamerican Nutrition**, 49, 74 -84 S1, 1999.

SADLER, G., DAVIS, J., & DEZMAN, D. Rapid extraction of lycopene and b- carotene from reconstituted tomato paste and pink grapefruit homogenates. **Journal of Food Science**, 55, 1460–1461, 1990.

SÁNCHEZ, M.C.; VALENCIA, C.; GALLEGOS, C.; CIRUELOS, A.; LATORRE, A. Influence of processing on the rheological properties of tomato paste. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 82, n. 9, p. 990-997, 2002.

SHAO, D., ATUNGULU, G., PAN, Z., YUE, T., ZHANG, A., & CHEN, X. Separation Methods and Chemical and Nutritional Characteristics of Tomato Pomace. **Northwest A& F University**, v. 56, n. 1, p. 260–268, 2013.

SHAO, D. et al. Thermal and storage characteristics of tomato seed oil. **LWT - Food Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 191–197, 2015.

SHAO, D., ATUNGULU, G.G., PAN, Z., YUE, T.,ZHANG,A. & LI,X. Study of optimal extraction conditions for achieving high yield and antioxidant activity of tomato seed oil. **Journal of Food Science**, 77, E202-E208, 2012.

SHI, J., LE MAGUER, M. Lycopene in tomatoes. Chemical and physical properties affected by food processing. **Reviews Food Science and Nutrition**, 110, pp. 1–42, 2000.

SILVA, J.B.C.; GIORDANO, L DE B. Tomate para processamento industrial. Brasília: **EMBRAPA/Comunicação para transferência de tecnologia**, 168 p, 2000.

SOARES, M.; WELTER, L.; KUSKOSKI, E.M.; GONZAGA, L.; FETT, R.; Compostos fenólicos e atividade antioxidante da casca de uvas Niagára e Isabel. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.30, n.1, p.59-64, 2008.

SOGI, D. S., BATHIA, R., GARG, S. K., & BAWA, A. S. Biological evaluation of tomato waste seed meals and protein concentrate. **Food Chemistry**, 89, 53–56, 2005.

SOUSA, CMM., SILVA, HR., VIEIRA-JR, GM., et al.; Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, 30:351-355. 2007.

TAKEOKA, G.R.; L. DAO, S. FLESSA, D.M. GILLESPIE, W.T. JEWELL, B. HEUPNER, D. BERTOW, S.E. EBELER. Processing effects on lycopene content and antioxidant activity of tomatoes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 49 (3), pp. 3713–3717, 2001.

TAUNGBODHITHAM, A. K., JONES, G. P., WAHLQVIST, M. L., & BRIGGS, D. R. Evaluation of extraction method for the analysis of carotenoids in fruits and vegetables. **Food Chemistry**, 63, 577–584; 1998.

TEIXEIRA, F.; PICOLLI, L.; HELENA, L. Dietary fibre : The scientific search for an ideal definition and methodology of analysis , and its physiological importance as a carrier of bioactive compounds. **Food Research International**, v. 85, p. 144–154, 2016.

VAN DEN BERG, H., FAULKS, R., GRANADO, H. F., HIRSCHBERG, J., OLMEDILLA, B., SANDMANN, G., et al. The potential for the improvement of carotenoid levels in foods and the likely systemic effects. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 80, 880–912, 2000.

VIRMOND, E.; ROCHA, J.; MOREIRA, R.; JOSÉ, H. Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical conversion: a review, citing Brazil as a case study. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 30, pp. 197–23, 2013.

WANG, C. Y., & CHEN, B. H. Tomato pulp as source for the production of lycopene powder containing high proportion of cis-isomers. **European Food Research and Technology**, 222, 347–353, 2005.

XU, Y., & PAN, S. Effects of various factors of ultrasonic treatment on the extraction yield of all-trans-lycopene from red grapefruit (*Citrus paradise* Macf.). **Ultrasonics Sonochemistry**, 20, 1026–1032, 2013.

YANG, H., HOLCROFT, J., GLICKMAN, W., BOER, J. G. Conjugated linoleic acids inhibits mutagenesis by 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine in the prostate of Big Blue® rats. **Mutagenesis**, 18:195-200; 2003.

YAMADA, H. Contributions of pectins on health care. Pectins and pectinases. **Progress in Biotechnology**, 14, 173–190, 1996.

ZUKNIK, M. H., NIK NORULAINI, N. A., MOHD OMAR, A. K. Supercritical carbon dioxide extraction of lycopene: A review. **Journal of Food Engineering**, 112, 253–262, 2012.

ZUORRO, A.; FIDALEO, M.; LAVECCHIA, R. Enzyme-assisted extraction of lycopene from tomato processing waste. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 49, n. 6–7, p. 567–573, 2011.

CAPÍTULO II

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DE TOMATE (*Solanum lycopersicum* L.) DE INDÚSTRIAS BRASILEIRAS

Leticia Cardoso da Silva^{1*}; Márcio Schmiele ²; Maria Teresa Pedroso², Helena Teixeira
Godoy ¹

¹ Departamento de Ciência de Alimentos – FEA, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

² Departamento de Tecnologia de Alimentos – FEA, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

* Autor para correspondência: Rua Monteiro Lobato, 80, Lab Análise, FEA-DCA, CEP: 13083-862, Cidade Universitária, Campinas-SP.

E-mail: leticiacardosodasilva@hotmail.com

Manuscrito em preparo para ser submetido ao periódico Innovative Food Science & Emerging Technologies

RESUMO

O processamento de tomate gera uma grande quantidade de resíduo de tomate, esse é comercializado como um subproduto de baixo valor que é usado principalmente para alimentação animal, fertilizantes ou descartado. Esse material consiste em cascas e sementes que apresentam um alto teor de compostos bioativos. Neste trabalho, foram caracterizadas fibras totais, insolúveis e solúveis, macronutrientes (proteínas, cinzas, lipídeos), a quantificação de licopeno, o perfil de ácidos graxos e o teor de compostos fenólicos. Os resultados obtidos neste estudo revelam que o resíduo, tanto as cascas quanto as sementes são ricos em compostos bioativos e estes podem ser utilizados como fonte de nutrientes e como ingrediente alimentar de novos alimentos funcionais, aumentando a ingestão de fibra insolúvel na população e de compostos bioativos, que promovem à saúde.

Palavras-chave: Compostos bioativos; Licopeno; Fibras dietéticas; Compostos fenólicos; Ácidos graxos.

1. INTRODUÇÃO

O processamento industrial de frutas e legumes gera grandes quantidades de subprodutos que podem ser reciclados ou reutilizados pela indústria de alimentos, cosméticos, ou farmacêutica, pois servem como fonte de compostos bioativos valiosos. Dentro de todos os legumes, o tomate (*Solanum lycopersicum* L.), é consumido tanto como uma fruta crua ou como um produto transformado, é a segunda hortaliça mais importante do mundo e um dos mais importantes componentes da dieta mediterrânea (FAOSTAT, 2005).

Os resíduos industriais são os produtos finais da produção primária que não foram reutilizados, reciclados ou reaproveitados, com os valores econômicos menores do que o custo do produto, e por isso são descartados. Estes poderiam ser considerados como produtos secundários, ou subprodutos, havendo tecnologia para a conversão em matérias utilizáveis, e com custo final maior do que os do processamento. Nesse caso se tornam um recurso adicional para aumentar disponibilidade de matérias-primas naturais existentes e diminuir a descarga para o meio ambiente (HAMZA, 1989). A gestão de resíduos de tomate é considerada um problema importante enfrentado por empresas de processamento, pois geram grandes custos para o descarte adequado, uma vez que os resíduos não podem ser descarregados para o meio ambiente, pois a eliminação direta do material representa uma causa de poluição ambiental e também uma importante perda de biomassa que poderia ser utilizada para a produção de diferentes produtos de elevado valor. Uma parte desse material é usada como subprodutos, principalmente para a alimentação animal ou fertilizante (KNOBLICH; ANDERSON; LATSHAW, 2005).

Os compostos bioativos presentes no tomate, nos produtos industriais e nos subprodutos incluem polifenóis, carotenoides, esteroides, ácidos graxos e produtos com capacidade antioxidante como relatado por Kalogeropoulos (2012), e estes são capazes de suportar os métodos de processamento industrial, no entanto, este conteúdo pode variar, dependendo principalmente da variedade do tomate, método de processamento industrial.

Estudos em geral, têm mostrado que a presença de licopeno em produtos alimentares proporciona melhor cor, qualidade nutricional, oxidação de lipídios reduzida e maior estabilidade durante o período de vida de prateleira (DOMENECH-ASENSI et al. de 2013). Além de licopeno, o pó da pele de tomate também proporciona proteínas, celulose e pectinas, representando, assim, um bom candidato a ser usado para modular a absorção de água e propriedades reológicas dos alimentos (HERRERA; CÁMARA, 2010). Já as sementes de

tomate podem ser processadas para extração de óleo e recuperação de proteína (SOGI, 2005). De acordo com Shao (2015), há um potencial para produção de cerca de 0,14 milhões de toneladas de óleo de semente de tomate a cada ano no mundo, esse possui um alto teor de ácidos graxos, principalmente o ácido linoleico e ácido oleico, compostos estes, que podem trazer benefícios para a saúde e que apresenta um potencial para ser produzido na indústria como óleo comestível.

Os resíduos de processamento de tomate que atualmente são descartados ou comercializados com baixo valor agregado, apresentam um alto teor de compostos bioativos, o que torna uma perspectiva promissora e uma fonte alternativa e de baixo custo de ingredientes alimentares e nutracêuticos naturais. Diante disso o trabalho tem o objetivo de identificar e quantificar os compostos bioativos presentes no resíduo industrial proveniente do processamento de tomate.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. OBTENÇÃO E PREPARO DE MATÉRIA-PRIMA

Os resíduos de tomates utilizados para o trabalho foram fornecidos por duas indústrias brasileiras, uma localizada no Estado de São Paulo, resultado de dois processamentos, realizados no mês de agosto de 2015 e de setembro de 2016, onde a variedade H9553 representa o maior volume colhido do tomate, e outra no Estado de Goiás, proveniente de dois processamentos realizados no mês de outubro de 2015 e de 2016, utilizado na sua maioria o tomate de variedade N-901. O resíduo industrial proveniente do processamento de tomate foi separado em cascas e sementes, através de um sistema separador de sementes e peles de frutos em geral, que ocorre por decantação e flotação em água e interligado à dispositivos de filtragem (patente 0400613-5 A, Gumerato et al, 2001). As cascas e as sementes separadas, foram liofilizadas, moídas e mantidas a -80°C até o momento das análises. Para a análise centesimal foi utilizado o resíduo, as cascas, e as sementes de tomates; o teor de licopeno foi realizado no resíduo e as cascas de tomate, a quantificação de ácidos graxos nas sementes e a determinação de compostos fenólicos totais nas cascas e sementes de tomates. Para extração e isolamento do padrão de licopeno foi utilizada melancia (*Citrullus lanatus*), adquirida no mercado local de Campinas-SP.

2.2. ANÁLISE CENTESIMAL

Após a secagem por liofilização o material foi caracterizado em termos da sua composição centesimal, sendo os resultados foram expressos em porcentagem em base seca. O teor de fase etérea foi determinado de acordo com o método 948.22 (AOAC, 2012), extração em Soxhlet com éter de petróleo por 8h. A proteína foi determinada de acordo com método oficial publicado pela Associação de Químicos Analíticos Oficiais 920.152 (AOAC, 2012), micro Kjeldahl. O teor de cinzas foi determinado de acordo com o método 940.26 (AOAC, 2012), incineração em mufla a 550°C até peso constante. Para a estimativa da fibra dietética, as amostras foram moídas finamente, o conteúdo de fibra dietética total (TDF), fibra insolúvel dietética (IDF) e fibra dietética solúvel (SDF) foram determinados pela metodologia da AACC n° 32-07.01 (AOAC, 2012).

2.3. ANÁLISE DO TEOR DE LICOPENO

2.3.1. PREPARO DE AMOSTRA E PROCESSO DE EXTRAÇÃO

O resíduo industrial de tomate e as cascas, após a separação, foram utilizados para a extração de licopeno, o processo foi realizado com 15 mL da mistura de éter etílico: éter de petróleo (50:50) (v/v), pesado 0,3 g amostra liofilizada, em tubos de 50 ml, submetidos ao banho com a temperatura controlada em 30°C, e agitação de 225 rpm, o processo foi realizado com 4 extrações de 30 minutos cada. Os extratos foram combinados e aferidos para 100 mL, para a posterior análise de identificação e quantificação por HPLC.

2.3.1. EXTRAÇÃO, ISOLAMENTO E IDENTIFICAÇÃO DO PADRÃO DE LICOPENO

Para o isolamento do padrão de licopeno, foi pesado cerca de 10 g de melancia (*in natura*), a mesma foi extraída exaustivamente com a acetona e celite seguindo, de acordo com o procedimento descrito por Rodriguez-Amaya (2001), onde o extrato foi particionado em 100 mL de uma mistura de éter de petróleo e éter etílico (1:1) (v/v), e a mistura foi lavada com excesso de água. A fração aquosa foi descartada e à fração etérea foi adicionado 100 mL de uma solução 10% de KOH em metanol e essa mistura foi mantida por 16 h (*overnight*) ao abrigo de luz, a temperatura ambiente (25 °C). Após esse período, os extratos foram particionados em

50 mL de mistura de éter de petróleo e éter etílico (1:1) (v/v), e lavados com água para a retirada do KOH. A fração aquosa foi descartada e a fração etérea foi concentrada em evaporador rotativo com uma temperatura de 30 °C e pressão reduzida. O extrato seco foi dissolvido com o mínimo possível de éter de petróleo e adicionado em coluna aberta (2 cm de diâmetro interno x 15 cm de altura), contendo uma mistura de óxido de magnésio/celite (6:4) com uma camada cerca de 2 g de sulfato de sódio anidro. A partir desse ponto o extrato oriundo da amostra foi eluído para isolar e purificar o licopeno.

Para a identificação e quantificação do padrão de licopeno, a fração foi submetida a espectroscopia de UV-visível, FLUOstar Omega (BMG LABTECH, Germany), 472 nm, para a confirmação do espectro característico e injetada em um instrumento UPLC-DAD para análise da pureza e quantificação. O padrão de licopeno foi utilizado para construir a curva de calibração e de validação cromatográfica.

2.3.2. VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Os parâmetros linearidade, repetibilidade, precisão intermediária, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) e exatidão foram verificados para validação do método cromatográfico. A repetibilidade foi analisada através do desvio padrão relativo da área de dez injeções de três pontos da curva, de uma solução padrão, em um mesmo dia. A precisão intermediária foi analisada através do desvio padrão relativo da área de cinco injeções por dia, durante três dias, totalizando 15 injeções do licopeno. O limite de detecção foi determinado como sendo a concentração de padrão que resultou em um sinal no cromatograma três vezes maior que o ruído do sistema cromatográfico, enquanto que o limite de quantificação foi considerado como sendo a menor quantidade do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis.

A construção da curva analítica foi realizada seis pontos na curva, todos em triplicata, para a curva gerada, foi estimado os parâmetros de regressão, para avaliar a linearidade (Guia Analítico de Validação ANVISA, 2003).

2.3.3. ANÁLISE – UPLC-DAD

A separação cromatográfica das amostras e do licopeno foi efetuada por cromatografia líquida de ultra-alta eficiência (UPLC Acquity-Waters), com sistema binário de bombas, injetor automático (25 °C), forno de coluna (40 °C), detecção por arranjo de diodos (472 nm) e coluna cromatográfica Hypersil Gold C18 (100 mm x 2,1 mm, 1,9 µm) (Thermo). A fase móvel foi composta de água e acetonitrila (80/20; v/v), com gradiente linear alterando a fase móvel para 100% de acetonitrila em 4,2 min, seguindo a metodologia de Cardenas-Toro (2015). O volume de injeção foi de 10 µL. O software utilizado para controle de equipamentos e aquisição de dados foi Empower Pro. A identificação do licopeno foi realizada comparando-se os tempos de retenção e os espectros de absorção (UV-vis) com padrão.

A curva de calibração foi realizada por padronização externa, a faixa linear variou da concentração de 0,459 a 2,754 ng.mL⁻¹ contra a área do pico em uma curva de seis pontos equidistantes. A equação de regressão e os coeficientes de correlação (r^2) foram calculados usando o software Statistica® (versão 8.0, EUA). Os resultados foram expressos em mg de licopeno por 100g de amostra.

2.4. PERFIL QUANTITATIVO DE ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS

2.4.1. PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS POR BLIGH-DYER

Para realizar o perfil quantitativo de ésteres metílicos de ácidos graxos foram utilizadas as sementes, que foram separadas a partir do material industrial, antes da extração do óleo, as sementes foram liofilizadas e trituradas. A extração de lipídeos foi realizada pela metodologia de Bligh & Dyer (1959), a qual é uma das mais versáteis e efetivas, utiliza-se uma mistura de água, metanol e clorofórmio que tem a capacidade de extrair tanto os lipídeos neutros quanto os lipídeos polares de forma eficiente.

Aproximadamente, 1 g de amostra foi pesada em tubo de ensaio com tampa, foram adicionado 5 mL de clorofórmio, 10 mL de metanol e 4 mL de água. Os tubos foram agitados por 15 minutos e posteriormente foi adicionado 5 mL de clorofórmio e 5 mL de solução aquosa de sulfato de sódio (1,5%). Novamente os tubos foram agitados por 2 min e centrifugados a 1592 g por 5 minutos a 4°C. O sobrenadante foi descartado e a fase inferior foi filtrada em papel tipo Whatman nº1, com 1 g de Na₂SO₄ anidro. O filtrado foi evaporado até a secura com N₂. O óleo obtido foi armazenado a -80°C até o momento da análise.

2.4.2. MÉTODOS DE VALIDAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

A precisão do método para separação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi avaliada por meio da precisão instrumental intra-dia ($n=10$) e a precisão intermediária foi analisada através de cinco injeções por dia, durante três dias, totalizando 15 injeções do padrão ésteres metílicos de ácidos graxos analisado.

2.4.3. ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS

Foi adicionado 1 mg.mL^{-1} do padrão interno ácido tricosanoico (23:0) aos tubos de ensaio com tampa, posteriormente, cerca de 25 mg de óleo extraído da semente foi pesado em tubos de ensaio e adicionados 4 mL de NaOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em solução com metanol. Os tubos foram aquecidos em banho a uma temperatura de 100°C por 10 minutos. Posteriormente foram adicionados aos tubos, 3 mL de BF_3 12% em solução com metanol e levados novamente ao aquecimento por 5 minutos. Em temperatura ambiente foi adicionado 4 mL de uma solução saturada de NaCl, agitado e depois foi adicionado 4 mL de hexano e submeteu toda a mistura a agitação vigorosa em vórtex. Os tubos foram repousados até a obtenção da separação de fases. As fases recolhidas foram misturadas e concentradas até a secura em evaporador rotativo e ressuspensa em 2 mL de hexano. O extrato foi armazenado a -80°C até o momento da análise. Todo o experimento foi preparado em triplicata ($n = 3$). O procedimento foi realizado de acordo com o método proposto por Joseph & Ackman (1992) e adaptações de Souza e Teixeira (2015)

2.4.4. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO POR GC-FID

A determinação de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) presentes em óleo de semente de tomate, foi realizado de acordo com a metodologia de Souza e Godoy (2015) utilizando um cromatógrafo a gás, modelo 7890A (Agilent, Alemanha), com detector por ionização em chama (FID), injetor tipo split/splitless no modo split (1:50) e coluna capilar de sílica fundida com 50% de cianopropil metil polisiloxano modificado (60 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 μm de espessura do filme) (Part number: 122-2362, Agilent, Alemanha). As condições cromatográficas foram fixadas em: temperatura do injetor (250°C); temperatura do detector (280°C); H_2 como gás de arraste, $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$; taxa do fluxo

de gás no detector ($H_2:N_2:ar$ sintético – 30:30:300 mL.min⁻¹); a programação de temperatura do forno inicial foi de 50°C por 1 min, aquecendo para 175°C a uma taxa de 25°C.min⁻¹ e posteriormente aumentando para 230°C a uma taxa de 4°C.min⁻¹, totalizando 35,5 min de corrida (SOUZA; GODOY, 2015).

A quantificação e identificação foram realizadas seguindo a metodologia de Visentainer (2012), onde para a quantificação dos ácidos graxos foi utilizando o método da padronização interna, com padrão de ácido tricosanoico (23:0) (Sigma, USA). A determinação das concentrações de cada éster metílico, foi realizada por meio dos valores médios do fator de correção experimental (FCE) para o detector por ionização em chamas (FID), calculada a partir de 10 injeções dos padrões de ácidos graxos FAME mix C4-C24, Supelco - Alemanha, (Sigma-Aldrich, USA).

O fator de correção experimental foi calculado de acordo a Equação 1. Onde: A_p = área do padrão interno; M_p = massa do padrão interno; A_x = área do éster metílico de ácido graxo; M_x = massa do éster metílico de ácido graxo.

$$F_{CE} = \frac{A \cdot M_x}{M_p \cdot A_x} \quad \text{Equação 1.}$$

O teor de ácidos graxos (AG) foi calculado em mg.g⁻¹ de lipídeos totais pela Equação 2 e convertidos em sólidos secos (mg.g⁻¹) da semente. Em que: AG = concentração de ácidos graxos (mg.g⁻¹) de lipídeos totais; A_x = área do do pico para cada composto; A_p = área do pico do padrão interno (C:23); M_p = massa do padrão interno (C:23) e mg; M_x = massa do óleo (mg); FCE = fator de correção experimental e FCAE é o fator de conversão éster metílico para ácido graxo.

$$AG = \frac{A_x \cdot M_p \cdot F_{CE}}{A_p \cdot M_x \cdot F_{CAE}} \quad \text{Equação 2.}$$

2.5. DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS

Os extratos para a avaliação de fenólicos totais foram realizados de acordo com a metodologia descrita por Souza e Godoy (2015), o extrato foi preparado à partir de 0,2 g de

amostra e 20 mL de uma mistura de metanol:água (65:35, v/v) como solvente extrator, submetido a um banho de ultrassom por 10 min.

A metodologia de quantificação de compostos fenólicos totais foi realizada seguindo a metodologia proposta por Singleton & Rossi (1965), em que a reação se baseou na mistura de um extrato metanólico dos resíduos, separadamente as cascas e sementes de tomate, com 100 µL de reagente de Folin-Ciocalteu e uma de solução 7,5% de carbonato de sódio. Essa mistura foi mantida em temperatura ambiente por um período de 2 horas, ao abrigo da luz e em seguida analisada em leitora de microplacas no comprimento de onda de 760 nm.

Para a quantificação foi realizada uma curva analítica de ácido gálico com sete pontos equidistantes, todos em triplicata e com concentração variando de 10 a 80 µg.mL⁻¹, a regressão linear dessa curva foi submetida a análise de variância (ANOVA $p < 0,05$) e os resultados das amostras foram expressos em equivalente em ácido gálico.

2.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todos os experimentos foram realizados em triplicata e os resultados foram apresentados como média e seu desvio padrão (DP), análise de Variância (ANOVA) foi aplicada usando o software Statistica® versão 10.0 (Statsoft, USA).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da Matéria-Prima

Os resultados das amostras estão expressos na tabela 1, os dados relacionados a análise centesimal estão expressos em porcentagem do peso seco. A umidade do resíduo industrial de tomate, safra 2015, variou de 60 a 85% quando analisados das duas indústrias, isso deve se a diferenças de processos. Após o processo de separação das cascas e sementes, por decantação e flotação, a umidade aumenta e fica em torno de 90%, por isso para melhor discussão dos dados, os resultados foram calculados e estão expressos em base seca (b.s.).

O conteúdo de fibras totais no resíduo do processamento industrial ficou entre 64,7 e 66,1 % em b.s. o conteúdo de fibras nas cascas após o processo de separação ficou em torno de 85% expresso em base seca, indicando que ambas apresentam alto teor de fibras totais.

As cascas de tomate contêm baixas frações de gordura (2,06 e 3,06%), proteína (10,51 e 11,01%) e cinzas (2,07 e 2,28%), esses resultados estão em conformidade com os apresentados por Navarro-González et al. (2011), os quais relatam que na casca do tomate tem uma maior porcentagem de fibras bruta (86,2%). De acordo com a tabela 1, a maior parte da fração de fibras da casca do tomate é formada por fibras insolúveis, que nas indústrias variaram entre 66,72 e 75,77%. E as fibras solúveis presentes nas cascas de tomate apresentaram uma variação de 10,27 a 18,68%.

De acordo com os dados de Herrera (2010), o alto teor de fibras encontrados nas cascas secas de tomate, provenientes do processamento industrial, possibilitam a utilização desses, sob a denominação de "Fonte de Fibra", já que seu conteúdo ultrapassa $3\text{g.}100\text{g}^{-1}$. E a utilização desse material adicionados em outros produtos também possibilitaria a utilização da alegação fonte de fibras, além de adicionar aos produtos compostos bioativos e corantes naturais. A composição de casca de tomate é interessante, a partir do ponto de vista nutricional, uma vez que pode ser utilizado como suplemento tornando os alimentos ricos em fibras.

Tabela 1 – Dados da análise centesimal realizada no resíduo, casca e semente de tomate.

	Lipídeos (g.100g⁻¹)	Proteínas (g.100g⁻¹)	Cinzas (g.100g⁻¹)	Fibras Totais (g.100g⁻¹)	Fibras Insolúveis (g.100g⁻¹)	Fibras Solúveis (g.100g⁻¹)
Resíduo de Tomate						
Indústria I	15,17±0,14	18,71±0,01	3,07±0,02	66,10±1,88	54,92±4,91	10,27± 0,54
Indústria II	16,43±0,13	17,49±0,53	3,89±0,04	64,77±1,79	47,59±0,98	17,18±1,01
Cascas						
Indústria I	3,06±3,14	11,01±0,21	2,07±0,21	85,39±0,74	66,72±1,30	18,68±1,49
Indústria II	2,16±0,02	10,51±1,01	2,28±0,06	86,04±0,41	75,77±0,23	10,27±0,47
Sementes						
Indústria I	25,29±0,51	29,59±0,28	6,58±0,58			
Indústria II	22,38±2,01	30,25±1,45	7,23±0,81			

Os resultados de concentração expressam a média de triplicatas.

As sementes de tomate além de gerar o óleo, também podem ser utilizadas como fonte de proteínas (POOJARY; PASSAMONTI, 2015a), a fração etérea encontrada nas sementes ficou entre 22,38 e 25,29, tabela 1. O teor de lipídeos está de acordo com o descrito por Shao (2015), que encontrou valores de 20,0-36,9g de óleo.100g⁻¹ de semente (em base seca), em sementes de tomate geradas como um subproduto da indústria. O teor de lipídeos encontradas nas sementes de outros frutos também apresentam-se nessa faixa, sementes de mostarda possui cerca de 28% de lipídeos e sementes de coentros 20% de lipídios utilizando o método de extração de Soxhlet (KOZŁOWSKA et al., 2016).

3.2. TEOR DE LICOPENO

Está apresentado na tabela 2, o resultado da quantificação de licopeno realizada no resíduo industrial de processamento de tomate, que é constituído por cascas, sementes de tomate e uma pequena fração de polpa; e nas cascas separadas das sementes, provenientes do processamento de duas safras (2015 e 2016), de duas indústrias.

De acordo com Poojary e Passamonti (2015b) os resíduos do processamento de tomate desprovido de sementes apresenta uma vantagem na análise de licopeno, pois a porção de semente por apresentar uma maior porcentagem de lipídeos e ácidos graxos pode atrapalhar o processo de quantificação do licopeno.

O teor de licopeno encontrado no resíduo de tomate foi menor do que encontrado nas cascas, os valores ficaram entre 12,04 e 21,01mg.100g⁻¹. O processo de separação das cascas e sementes utiliza uma quantidade elevada de água, e pode ocorrer a retirada de uma pequena fração de licopeno que estava aderida as cascas, porém com as cascas, isentas de sementes apresentaram uma maior concentração de licopeno, os valores encontrados do composto nas cascas foram de 23,99 a 34,49 mg.100g⁻¹. A diferença entre os valores encontrado nos resíduos e nas cascas foi em média de 12,25 mg, tendo uma maior concentração de licopeno na fração que há apenas cascas.

Os valores encontrados de licopeno está de acordo com outros trabalhos que relatam uma faixa de 30-40 mg.100g⁻¹ de cascas provenientes de subprodutos industriais (KNOBLICH; ANDERSON; LATSHAW, 2005; POOJARY; PASSAMONTI, 2015b). A quantidade de licopeno em subprodutos de tomate pode variar, dependendo da variedade do tomate, das técnicas de processamento industrial, as condições climáticas do plantio, e também a região que ocorre o cultivo (WANG; CHEN, 2005).

Tabela 2. Quantificação de licopeno nos resíduos e cascas de tomate.

Resíduo de Tomate	Licopeno mg.100g ⁻¹	
	Safra 2015	Safra 2016
Indústria I	21,01±0,02	20,85±0,96
Indústria II	12,04±1,11	16,58±0,51
Cascas		
Indústria I	34,18±1,08	34,49±0,97
Indústria II	23,99±0,25	26,85±0,68

Os resultados de concentração expressam a média de triplicatas.

3.3.COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

3.3.1. VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Na Figura 1 está apresentado o perfil cromatográfico da separação de ácidos graxos por GC-FID obtidos do óleo da semente de tomate. Além do padrão interno (PI) ácido tricosanóico adicionado, foi possível separar e identificar 12 diferentes ésteres metílicos de ácidos graxos saturados e insaturados por comparação com tempo de retenção de padrões.

A precisão do método para separação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi avaliada por meio da precisão instrumental intra-dia (n=10) e a precisão intermediária foi analisada através de cinco injeções por dia, durante três dias, totalizando 15 injeções do padrão de ésteres metílicos de ácidos graxos. Em termos de porcentagem de coeficiente de variação (%) para o método de separação apresentou 9,33% para a repetibilidade e 5,64% para a precisão intermediária (tabela 3) e estão de acordo com os limites estabelecidos pela ANVISA (2003), o que demonstra que o método aplicado apresentou resultados satisfatórios e pode ser utilizado para realizar análises quantitativas com segurança analítica adequada.

Tabela 3. Precisão intra e inter dia dos ésteres metílicos de ácidos graxos.

FAME	Concentração (%)	1º dia	2º dia	3º dia	Inter dia
C6	0,04	2,37	3,54	1,66	2,56
C8	0,04	2,45	3,83	1,74	2,74
C10	0,04	2,66	3,72	1,64	2,75
C11	0,02	2,69	3,80	1,61	2,89
C12	0,04	2,29	3,64	1,51	2,61
C13	0,02	2,01	3,46	1,79	2,41
C14	0,04	2,27	3,45	1,65	2,61
C14:1	0,02	2,22	2,78	1,44	2,31
C15	0,02	2,26	3,03	1,62	2,48
C15:1	0,02	1,42	3,20	1,95	1,99
C16	0,06	2,39	2,97	1,62	2,26
C16:1	0,02	1,22	4,15	1,73	2,29
C17	0,02	2,39	4,32	1,59	2,73
C17:1	0,02	1,96	3,74	2,03	2,49
C18	0,04	2,08	3,74	1,47	2,43
C18:1n9t	0,02	2,15	3,82	1,60	2,50
C18:1n9c	0,04	1,89	3,09	1,46	2,03
C18:2n6t	0,02	1,93	4,25	2,22	2,54
C18:2n6c	0,02	1,55	1,48	2,51	4,06
C18:3n6	0,02	1,54	4,27	2,08	2,41
C18:3n3	0,02	1,66	1,90	2,64	3,23
C20	0,04	1,83	4,04	2,27	2,51
C20:1n9	0,02	2,31	3,80	2,40	2,66
C20:2	0,02	1,32	4,75	3,12	2,63
C21	0,02	1,59	4,28	2,06	2,37
C20:3n6	0,02	1,88	3,88	2,88	2,54
C20:4n6	0,02	2,21	3,90	4,40	3,00
C20:3n3	0,02	3,43	3,12	3,19	3,17
C22	0,04	1,67	4,09	2,40	2,47
C20:5n3	0,02	3,17	3,17	4,76	3,38
C22:1n9	0,02	1,93	3,25	3,27	2,75
C22:2	0,02	2,34	1,37	1,97	2,38
C23	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
C24	0,04	2,85	5,15	2,69	3,27
C24:1	0,02	3,05	7,82	4,06	4,39
C22:6n3	0,02	4,17	9,33	5,53	5,64

FAMEs: ésteres metílicos de ácidos graxos. Os valores de precisão estão expressos em desvio padrão relativo.

3.3.2. QUANTIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

Os resultados da quantificação de ácidos graxos presentes no óleo da semente tomate provenientes do processamento industrial, de empresas brasileiras de 2 diferentes estados do Brasil, estão apresentados na tabela 4. Dentre os ácidos graxos pesquisados foram

identificados e quantificados doze, pelo método de GC-FID, dentre eles estão: ácido mirístico (14:0), ácido palmítico (16:0), (16:1) ácido palmitoléico, ácido cis-10-Heptadecenoico (17:1); ácido esteárico (18:0), ácido oleico (18:1n-9, cis), ácido linoleico (18:2n-6cis), ácido α -linolênico (18:3n-3cis), ácido araquídico (20:0), ácido 11-eicosenoico (20:1n-9cis), ácido beênico (22:0) e ácido lignocérico (24:0).

O ácido linoleico (18:1n-6, cis) apresentou as maiores concentrações nas amostras entre todos estudados, variando de 88,25 a 103,55 mg.g⁻¹, seguido pelo ácido oleico que variou de 29,95 até 37,86 mg.g⁻¹ e ácido palmítico, onde foram encontradas concentrações de 19,98 a 25,65 mg.g⁻¹. Os dados estão em conformidades com os descritos por Shao et. al (2013), que também encontrou se o ácido linoleico e oleico em maior concentração, entre outros 13 encontrados na semente de tomate.

De acordo com Souza et al (1998), ácidos graxos saturados e insaturados com número ímpar de carbonos são raros, ocorrendo em pequenas quantidades em plantas, isso justifica pequena a baixa concentração encontrada do ácido cis-10-heptadecenoico (17:1), este também foi identificado em pequenas concentrações no trabalho de Shao et al. (2013) com a porcentagem de 0,10% do total de ácido graxos encontrados.

Tabela 4. Perfil de ácidos graxos presentes na fração lipídica da semente de tomate.

Ácidos Graxos	Teor de ácidos graxos (mg.g ⁻¹)		
	Industria I		Industria II
	Safra 2015	Safra 2016	Safra 2015
C14:0	0,21 ±0,02	0,17±0,02	0,22±0,05
C16:0	25,65±2,42	20,92±3,10	19,98±0,54
C16:1	0,40±0,04	0,34±0,05	0,32±0,07
C17:1	0,72±0,07	0,07±0,01	0,67±0,55
C18:0	8,47±0,76	7,35±1,02	6,92±1,87
C18:1n9c	37,86±3,66	33,81±3,77	29,95±7,85
C18:2n6c	103,55±9,85	88,25±2,67	91,23±9,05
C18:3n3	5,02±0,52	5,14±0,84	4,42±0,45
C20:0	0,65±0,06	0,59±0,08	0,54±0,14
C20:1n9	0,18±0,02	0,18±0,03	0,17±0,04
C22:0	0,21±0,06	0,18±0,03	0,19±0,01
C24:0	0,36±0,10	0,26±0,02	8,90±0,87
Insaturados (%)	80,59	81,25	79,08
Saturados (%)	19,41	18,75	20,92

Os resultados de concentração expressam a média de triplicatas.

Dentre os ácidos graxos com número par de carbonos os ácidos mirístico (14:0), o 11-eicosenoico (20:1n-9cis), o beênico (22:0) e o lignocérico (24:0) foram os que tiveram as menores proporções em relação aos outros encontrados no óleo de semente de tomate.

Estudos da composição de ácidos graxos extraídos de óleos de sementes de plantas (KOZŁOWSKA et al., 2016), indicou que os ácidos palmítico, oleico e linoleico são os ácidos graxos predominantes, e foram encontrados dez tipos de ácidos graxos diferentes. Quando realizado a pesquisa em sementes de uva provenientes de subprodutos de vinificação foram identificados 13 tipos de ácidos graxos, e os ácidos graxos encontrados com maior abundância foram o linoleico, oleico, palmítico, e o esteárico (ROCKENBACH; RODRIGUES, 2010).

Em relação ao teor de ácidos graxos saturados e insaturados, a Tabela 4 mostra que o óleo presente na semente de tomate possui cerca de 80% de ácidos graxos insaturados, sendo que a maior parcela é atribuída aos ácidos graxos poli-insaturados, onde o ácido linoleico tem a maior concentração, seguida pelo e o linolênico, e os ácidos graxos monoinsaturados representam uma menor parcela. A porcentagem dos ácidos graxos insaturados encontrada é alta, na faixa de 80%, esse valor confere com valores citados por Shao et al. (2013) para sementes de tomate provenientes do processamento industrial. E o porcentagem encontrada também é maior do que encontrado em outras sementes de frutos: como tamarindo, uva e mostarda (KOZŁOWSKA et al., 2016; ROCKENBACH; RODRIGUES, 2010; SOUZA; GODOY, 2015).

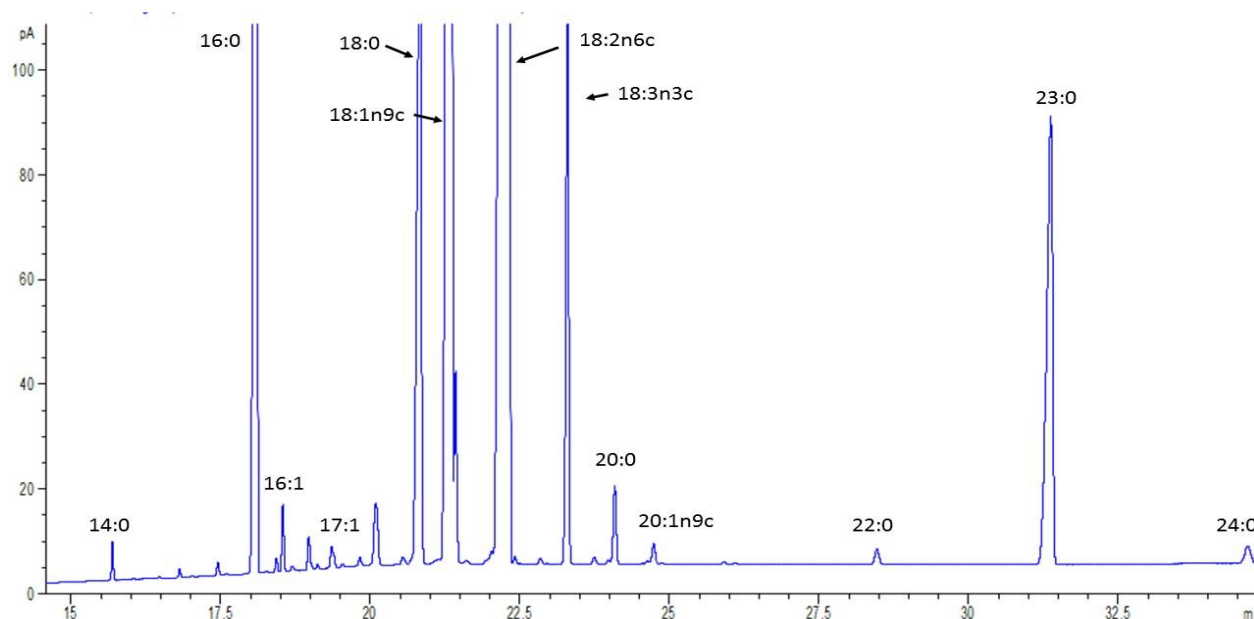


Figura 1. Cromatograma da composição de ácidos graxos por CG-FID do óleo da semente de tomate

3.4. TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS

O teor de compostos fenólicos das partes do resíduo de tomate (casca e sementes) pode ser encontrado na Tabela 5. Os extratos que obtiveram os maiores teores de compostos fenólicos totais dentre as amostras analisadas foram os das sementes, que apresentaram valores entre 212,22 e 298,54 mg_{AG.g⁻¹} de amostra liofilizada. As cascas de tomate apresentaram teores bem menores de fenólicos totais com valores variando entre 15,38 a 22,48 mg_{AG.g⁻¹} entre as amostras das indústrias. Esta relação do teor de compostos fenólicos entre sementes e cascas de tomate já foi relatada por George et al. (2004), que determina uma quantidade de maior nas sementes em relação às cascas.

O trabalho de Souza e Godoy (2015) que estudou a presença de desses compostos nas sementes e polpa do fruto tamarindo também obteve um maior teor de fenólicos totais nas sementes do fruto.

Tabela 5. Composição de compostos fenólicos totais para sementes e cascas de tomate proveniente do processamento industrial de tomate.

Semente	Equivalente de Ác. Gálico (mg.g⁻¹)	
	Safra 2015	Safra 2016
Indústria I	212,22±9,54	247,56±10,96
Indústria II	327,53±11,65	298,54±9,89
Cascas		
Indústria I	20,18±1,82	22,48±1,01
Indústria II	15,38±0,93	16,58±0,51

O conteúdo de compostos fenólicos totais é conhecido por depender do tipo e da polaridade do solvente de extração e de outros fatores, tais como o cultivar de planta, o grau de maturação das sementes, do clima e localização (DORTA et al., 2014), por isso que a extração foi padronizada, e os mesmos solventes foram utilizados para a construção da curva de calibração. Pode-se observar que a indústria I apresentou maiores teores de fenólicos totais nas cascas e a indústria II obteve maiores valores para compostos fenólicos nas sementes, com o maior teor de 298,54 mg_{AG.g⁻¹}.

4. CONCLUSÃO

A análise de amostras de resíduos industriais provenientes de duas empresas brasileiras, independentemente das diferenças na variedade de tomate e nos métodos de processamento, mostra que o material é rico em vários nutrientes, incluindo proteínas, fibras, licopeno, ácidos graxos e compostos fenólicos. Indicando que o resíduo industrial de tomate tem um grande potencial como recursos para componentes de alto valor para a indústria de alimentos, como ingredientes funcionais e naturais, o que justifica a sua utilização para a elaboração de ingredientes alimentares com potenciais efeitos de promoção da saúde.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA, **Resolução n.899, de 29 de maio de 2003**. Dispõe sobre guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos, Diário Oficial União, Brasília, 2003.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists). **Official Methods of Analysis of AOAC International**, 19th ed. Gaithersburg: AOAC, 2012.

BLIGH, E.G., DYER, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal Biochemistry Physiology**. v.37, p. 911; 1959.

CARDENAS-TORO, F., ALCÁZAR-ALAY, S., COUTINHO, J., TEIXEIRA, H.; FORSTER-CARNEIRO, T.; MEIRELES, M. A. A. Food and Bioproducts Processing Pressurized liquid extraction and low-pressure solvent extraction of carotenoids from pressed palm fiber. **Experimental and Economical Evaluation**, v. 4, p. 90–100, 2015.

DOMÉNECH-ASENSI, G., GARCÍA-ALONSO, F. J., MARTÍNEZ, E., SANTAELLA, M., MARTÍN- POZUELO, G., BRAVO, S., ET AL. Effect of the addition of tomato paste on the nutritional and sensory properties of mortadella. **Meat Science**, 93, 213–219, 2013.

DORTA, E., GONZÁLEZ, M., LOBO, M. G., SÁNCHEZ-MORENO, C., & ANCOS, B. Screening of phenolic compounds in by-product extracts from mangoes (*Mangifera indica* L .) by HPLC-ESI-QTOF-MS and multivariate analysis for use as a food ingredient. **Food Research International**, v. 57, p. 51–60, 2014.

GEORGE, C. KAUR, D.S. KHURDIYA, H.C. KAPOOR. Antioxidants in tomato (*Lycopersicon esculentum*) as a function of genotype. **Food Chemistry**, 84. pp. 45–51, 2004.

GUMERATO, H.F.; VITALI, A.A; SCHIMIDT; F.L.; Equipamento Separador de Sementes e Peles de Frutos em geral e Processo de Separação de Sementes e Peles de Frutos em Geral. GUMERATO, H.F.; VITALI, A.A; SCHIMIDT; F.L. Vilage Marcas &Patentes S/C Ltda P.I 0400613-5 A, publicada 13.09.2005.

HAMZA, A. Utilization of Agro-industrial residues in Alexandria: Experience and prospects. **Biological Wastes**, v.29, p. 107-121, 1989.

HERRERA, P. G.; CÁMARA, M. Nutritional characterization of tomato fiber as a useful ingredient for food industry. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, n. 4, p. 707–711, 2010.

KALOGEROPOULOS, N., CHIOU, A., PYRIOCHOU, V., PERISTERAKI, A., & KARATHANOS, V. T. Bioactive phytochemicals in industrial tomatoes and their processing byproducts. **LWT - Food Science and Technology**, v. 49, n. 2, p. 213–216, 2012.

KNOBLICH, M.; ANDERSON, B.; LATSHAW, D. Analyses of tomato peel and seed byproducts and their use as a source of carotenoids . v. 1170. **Journal of the Science of Food and Agriculture** n. October 2004, p. 1166–1170, 2005.

KOZLOWSKA, M.; RUDZINKA, M.; SCIBISZ, I. GRUCZYN, E. Fatty acids and sterols composition, and antioxidant activity of oils extracted from plant seeds. **Food Chemistry**, v. 213, p. 450–456, 2016.

NAVARRO-GONZÁLEZ, I., GARCÍA-VALVERDE, V.; GARCÍA-ALONSO, J; PERIAGO, M.J. Chemical profile, functional and antioxidant properties of tomato peel fiber. **Food Research International**, v. 44, p. 1528–1535, 2011.

POOJARY, M. M.; PASSAMONTI, P. Optimization of extraction of high purity all-trans-lycopene from tomato pulp waste. **Food Chemistry**, v. 188, p. 84–91, 2015a.

POOJARY, M. M.; PASSAMONTI, P. Extraction of lycopene from tomato processing waste : Kinetics and modelling. **Food Chemistry**, v. 173, p. 943–950, 2015b.

ROCKENBACH, I.; RODRIGUES, E. Fatty acid composition of grape (*Vitis vinifera* Land *Vitis labrusca* L .) seed oil. **Brazil Journal of Food Technology**, v. III, n. 3, p. 23–28, 2010.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in foods**. ILSI Press, Washington DC, USA, 2001.

SHAO, D., ATUNGULU, G., PAN, Z., YUE, T., ZHANG, A., & CHEN, X.. Separation Methods and Chemical and Nutritional Characteristics of Tomato Pomace. **Northwest A& F University**, v. 56, n. 1, p. 260–268, 2013.

SHAO, D., VENKITASAMY, C., LI, X., PAN, Z., SHI, J., WANG, B., MCHUGH, T. H. Thermal and storage characteristics of tomato seed oil. **LWT - Food Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 191–197, 2015.

SOGI, D. S., BATHIA, R., GARG, S. K., & BAWA, A. S. Biological evaluation of tomato waste seed meals and protein concentrate. **Food Chemistry**, 89, 53–56, 2005.

SINGLETON, V. L.; & ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, 16 ,144–158, 1965.

SOUZA, D.; GODOY, H. **Caracterização e avaliação da capacidade antioxidante da polpa liofilizada enriquecida com o extrato aquoso da semente de tamarindo (*Tamarindus indica*)**. 160 f. Tese (doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2015.

SOUZA, N.; MATSUSHITA, M.; VISENTAINER, J. V. ÁCIDOS GRAXOS: Estrutura, Classificação, **Nutrição e Saúde**. v. 2, n. 2, p. 102–107, 1998.

VISENTAINER, J. V. Aspectos Analíticos da resposta do detector de ionização em chama para ésteres de ácidos graxos em biodiesel e alimentos. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 274–279, 2012.

WANG, C. Y., & CHEN, B. H. Tomato pulp as source for the production of lycopene powder containing high proportion of cis-isomers. **European Food Research and Technology**, 222, 347–353, 2005.

CAPÍTULO III

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE LICOPENO EM RESÍDUO DE TOMATE (*Solanum lycopersicum* L.)

Leticia Cardoso da Silva^{1*}; Lucas Caldeirão Rodrigues Miranda¹; Maria Isabel Rodrigues²;
Helena Teixeira Godoy ¹.

¹ Departamento de Ciência de Alimentos – FEA, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

² Departamento de Engenharia de Alimentos – FEA, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

* Autor para correspondência: Rua Monteiro Lobato, 80, Lab. Análise, FEA-DCA, CEP: 13083-862, Cidade Universitária, Campinas-SP.

E-mail: leticiacardosodasilva@hotmail.com

Manuscrito em preparo para ser submetido ao periódico Food Chemistry

RESUMO

Indústrias de alimentos geram grandes quantidades de resíduos e subprodutos que são fontes nutricionalmente importantes e contêm grandes quantidades de compostos bioativos, os quais podem ser utilizados como aditivos alimentares naturais. O tomate (*Lycopersicum esculentum* L.) contém quantidade elevada de carotenoides, sendo o principal constituinte o licopeno, que é responsável pela coloração vermelha do fruto. A quantidade de licopeno é cerca de três vezes maior na pele do tomate, e cinco vezes maior em resíduos de tomate do que em outros produtos à base de tomate. O objetivo deste trabalho foi otimizar a extração do licopeno a partir da casca do tomate liofilizadas utilizando água e etanol, solventes “verdes”, e comparar com extração utilizando outros solventes orgânicos (éter etílico e éter de petróleo). Para a otimização do método de extração foi realizado um delineamento Plackett-Burmann com 4 variáveis, onde a porcentagem do álcool, número de extrações e tempo apresentaram efeito positivo e a temperatura efeito negativo. A identificação e quantificação do licopeno foram realizadas por análise cromatográfica e por espectroscopia UV/Vis, para fim comparativo. A condição otimizada de extração foi realizada com etanol 100%, 4 extração, de 30 minutos, obtendo-se 24,53 mg de licopeno.100g⁻¹ de casca. Comparando o teor obtido com a extração utilizando solventes orgânicos, a extração com etanol atingiu aproximadamente 70% do rendimento do extrato com solventes orgânicos (36,7mg.100g⁻¹). A metodologia de extração foi aplicada a cascas de tomates secas em estufa e casca úmida, com o rendimento de 39,25% e 90,44% expressos em base seca, respectivamente, quando comparadas a quantidade de licopeno extraída com solvente orgânico.

Palavras chave: Licopeno; Resíduos do Processamento de Tomate; Análise Multivariada; Solvente Verde.

1. INTRODUÇÃO

O tomate (*Lycopersicum esculentum* L.) é um cultivar amplamente consumido na dieta e apresenta grande aceitação (CHANFORAN et al., 2012). O seu processamento industrial resulta no acúmulo de grandes quantidades de resíduos, que acarretam em problemas econômico e ambiental para as indústrias. Atualmente, parte desse material, que é composto em sua maioria de cascas e de sementes, são utilizados como subprodutos na alimentação animal ou como fertilizantes (KNOBLICH; ANDERSON; LATSHAW, 2005). Porém, a abundância de compostos bioativos e suas propriedades nutricionais sugere a possibilidade de utilizá-lo como uma fonte alternativa de diferentes compostos bioativos e de alto valor agregado, como o licopeno (HERRERA; CÁMARA, 2010; LAVELLI; TORRESANI, 2011).

Estratégias tem sido proposta para a exploração do resíduo de tomate. Em primeiro lugar, peles e sementes de tomate precisam ser separadas para a sua posterior utilização (LAVELLI; TORRESANI, 2011; POOJARY; PASSAMONTI, 2015a). A pele proveniente de processamento industrial apresenta cerca de 5 vezes mais licopeno do que a polpa (GEORGE et al., 2004; PAPAIOANNOU; KARABELAS, 2012), além da presença de outros compostos bioativos como fenólicos e ácido ascórbico.

Os benefícios do tomate e seus produtos são diversas vezes relacionados na literatura com o conteúdo de licopeno. De acordo com Reboul et al, (2005), e Prabhashankar et al., (2016), ensaios epidemiológicos sugeriram que a maior ingestão de alimentos que contêm licopeno está associada com a diminuição de doenças cardiovasculares e a diminuição de células cancerígenas.

O licopeno ($C_{40}H_{56}$) é um carotenoide, do grupo não oxigenado, com estrutura acíclica e simétrica, é um pigmento natural responsável pela coloração avermelhada de muitos alimentos e animais. No tomate o licopeno constitui cerca de 90% dos carotenoides presentes (SHI et al., 1999), outros carotenoides como o β - caroteno e a luteína também podem estar presentes em menor concentração (POOJARY; PASSAMONTI, 2015a).

O delineamento experimental tem sido utilizado para melhorar os métodos de análise, assim como redução do tempo e o uso de reagentes e solventes tóxicos necessários nos métodos de preparo de amostras; além de que o processo de otimização de um grande número de variáveis é um modo adequado para investigar as respostas (FERREIRA et al., 2016; PETRARCA et al., 2014). O método para selecionar as variáveis desenvolvido por Plackett e Burman (1946), fornece uma alternativa para uma avaliação preliminar dos principais efeitos

destas variáveis na resposta, bem como a possibilidade de redefinir as faixas de valores estudados, e selecionar as variáveis que podem ser fixadas ou eliminadas em esquema fatorial sequencial, para alcançar as condições ótimas de processo (Rodrigues Iemma, 2012).

A extração de licopeno a partir de fontes vegetais, assim como de outros carotenoides, é realizada utilizando solventes orgânicos, tais como hexano, acetona, metanol, tetra-hidrofurano, acetato de etila e éter de petróleo (NUNES; MERCADANTE, 2006; POOJARY; PASSAMONTI, 2015a). A utilização do etanol como solvente extrator também já foi relatada na literatura mas em geral esse apresenta-se em conjunto com os outros solventes orgânicos anteriormente citados (BERG et al., 2000; KAUR et al., 2008; LAVECCHIA; ZUORRO, 2008; SHI et al., 1999; TAN; SODERSTROM, 1989).

A utilização de solventes orgânicos inviabiliza a incorporação do licopeno em produtos alimentícios ou farmacêuticos, pelo risco da presença de resíduos tóxicos de solventes orgânicos, mesmo após a eliminação do mesmo. Por isso, visando a utilização do licopeno extraído do resíduo de tomate como aditivo alimentar, esse trabalho propôs a otimização das condições de extração de licopeno da casca de tomate utilizando etanol e água como solvente.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. MATÉRIA-PRIMA E REAGENTE

Os resíduos de tomates utilizados para o trabalho foram fornecidos por uma indústria brasileira, localizada no Estado de São Paulo, provenientes do processamento do mês de agosto de 2015 e de setembro de 2016, onde variedade H9553 representa o maior volume colhido do tomate. O material foi separado em cascas e sementes, de acordo com a patente 0400613-5 A de Gumerato et al, (2001). As cascas foram submetidas à secagem por liofilização e estufa à vácuo, e parte das cascas continuaram úmidas, essas foram moídas e mantidas em - 80°C até o momento da análise. Para extração e isolamento do padrão de licopeno foi utilizada melancia (*Citrullus lanatus*), adquirida no mercado local de Campinas-SP. Os reagentes utilizados foram éter etílico, éter de petróleo, acetona, e hidróxido de potássio da marca Synth (Diadema-SP, Brasil) grau analítico, óxido de magnésio, celite e alumina da marca Merk (Darmstadt, Germany), água ultrapura obtida por sistema Millipore de purificação (USA), etanol e acetonitrila da marca J. T. Baker grau cromatográfico.

2.2.EXTRAÇÃO DO PADRÃO DE LICOPENO

Para o isolamento do padrão de licopeno, foi pesado cerca de 10 g de melancia (*in natura*). O mesmo foi extraído exaustivamente com acetona e celite (até a perda da coloração). O extrato em acetona foi particionado em 100 mL de uma mistura de éter de petróleo e éter etílico (1:1) (v,v) e água em excesso (cerca de 400 mL). A fração aquosa foi descartada e à fração etérea foi adicionado 100 mL de uma solução 10% de KOH em metanol e essa mistura foi mantida por 16 h (*overnight*) ao abrigo de luz, a temperatura ambiente (25 °C). Depois deste período, os extratos foram novamente particionados em 50 mL de mistura de éter de petróleo e éter etílico (1:1) (v,v) e lavados com água para a retirada do KOH (3 vezes de 100 mL). A fração aquosa foi descartada e a fração etérea foi concentrada em evaporador rotativo com uma temperatura de 30 °C e pressão reduzida. O extrato seco foi dissolvido com o mínimo possível de éter de petróleo e adicionado em coluna aberta (2 cm de diâmetro interno x 15 cm de altura) contendo uma mistura de óxido de magnésio/celite (6:4) com uma camada cerca de 2 g de sulfato de sódio anidro. A partir desse ponto o extrato oriundo da amostra foi eluído para isolar e purificar o licopeno (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

Para a identificação e quantificação do padrão de licopeno, a fração foi submetida a espectroscopia de UV-visível, FLUOstar Omega (BMG LABTECH, Germany), 472 nm, para a confirmação do espectro característico e injetada em um instrumento UHPLC-PDA para análise da pureza e quantificação. O padrão de licopeno foi utilizado para construir a curva de calibração e de validação cromatográfica.

2.3.INSTRUMENTAÇÃO E CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

A separação cromatográfica das amostras e do licopeno foi efetuada por cromatografia líquida de ultra-alta eficiência (UPLC Acquity-Waters), com sistema binário de bombas, injetor automático (25 °C), forno de coluna (40 °C), detecção por arranjo de diodos (472 nm) e coluna cromatográfica Hypersil Gold C18 (100 mm x 2,1 mm, 1,9 µm) (Thermo-Estados Unidos da América). A fase móvel foi composta de água e acetonitrila (80/20) (v/v), com gradiente linear alterando a fase móvel para 100% de acetonitrila em 4,2 min, seguindo a metodologia de Cardenas-Toro et al., (2015). O volume de injeção foi de 10 µL. O software utilizado para controle de equipamentos e aquisição de dados foi Empower Pro. A identificação

do licopeno foi realizada comparando-se os tempos de retenção e os espectros de absorção (UV-vis) com padrão.

A curva de calibração externa padrão foi construída por concentrações de 0,459 a 2,754 ng.mL⁻¹ contra a área do pico. A equação de regressão e os coeficientes de correlação (r^2) foram calculados usando o software Statistica® versão 8.0, EUA). Os resultados foram expressos em mg de licopeno.100g⁻¹ de amostra.

A medida dos dados de absorção na região do UV-Vis foi realizada em leitora de microplacas FLUOstar Omega (BMG LABTECH, Germany), no modo de varredura entre os comprimentos de onda de 350 e 600 nm com resolução de 1 nm, utilizando placa modelo Greiner 96 F-Botton, com 300 µL de amostra por poço e caminho óptico de 5,28 mm; para realizar a identificação do padrão de licopeno e a estimativa do teor de licopeno.

2.4.VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Foram verificados os parâmetros linearidade, repetibilidade, precisão intermediária, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) e exatidão. A linearidade foi verificada com a construção de curva analítica com seis pontos, todos em triplicata. A repetibilidade foi analisada através do desvio padrão relativo da área de dez injeções de três pontos da curva, de uma solução padrão, em um mesmo dia. A precisão intermediária foi analisada através do desvio padrão relativo da área de cinco injeções por dia, durante três dias, totalizando 15 injeções do carotenoide analisado.

O limite de detecção foi determinado como sendo a concentração de padrão que resultou em um sinal no cromatograma três vezes maior que o ruído do sistema cromatográfico, enquanto que o limite de quantificação foi considerado como sendo a menor quantidade do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis. Para cada uma das curvas analíticas geradas foi estimado os parâmetros de regressão, análise de variância (ANOVA $p<0,05$) para verificar a linearidade do modelo (Guia Analítico de Validação ANVISA,2003).

2.5.OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO LICOPENO

A extração de licopeno foi realizada com 0,3 g de amostra (casca de tomate liofilizada) e 15 ml da mistura de etanol/água sob as condições experimentais (Tabela 1); todas

submetidos ao banho com a temperatura controlada em 30°C. Após a conclusão do processo de extração, as amostras foram submetidas a centrifugação (1592 g) por 5 minutos. Para os ensaios com mais de uma extração, as alíquotas foram combinadas e, em seguida, a absorbância foi medida utilizando leitora de microplacas FUOstar Omega (BMG LABTECH, Germany) com o comprimento de onda de 472 nm, onde o licopeno apresenta o seu pico máximo, a concentração foi calculada em 472 nm, de acordo com Rodriguez-Amaya (2001), Equação 1.

$$x(\mu g) = \frac{A \cdot y(mL) \cdot 10^6}{A_{1cm}^{1\%} \cdot 100} \quad \text{Equação 1.}$$

Onde o x é a concentração do carotenoide, y é o volume da solução que dá uma absorbância de A a um comprimento de onda especificado, $A_{1cm}^{1\%}$ é o coeficiente de absorção do carotenoide no solvente utilizado. Os ensaios também foram submetidos à análise cromatográfica realizada conforme o item 2.3.

2.5.1. AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS

Para rastrear as principais variáveis que poderiam afetar a extração de licopeno foi utilizado delineamentos experimentais de Plackett-Burmann (Rodriguez, Iemma, 2014). Os ensaios para o planejamento envolveram quatro fatores (variáveis de processo) cada um em três níveis equidistantes (-1, 0, 1), (Tabela 1), tendo o rendimento de extração do licopeno como variável resposta. A quantificação do licopeno foi realizada por UPLC (Y^1) e por espectroscopia de UV-visível (Y^2), ambos expressos em $mg \cdot 100g^{-1}$ (tabela 2).

Tabela 1. Valores dos níveis para o planejamento PB8

	Variáveis	Unidades	Níveis		
			-1	0	1
x^1	% Etanol	(%)	50	75	100
x^2	Temperatura	(°C)	30	45	60
x^3	n° de extrações		1	3	5
x^4	Tempo	(min)	20	70	120

Os níveis estudados foram selecionados com base em ensaios preliminares e dados da literatura. No total, foram realizados 8 ensaios, mais 3 ensaios com a combinação de fatores no ponto central, que foi realizada para avaliar as respostas na região central da faixa estudada bem como a repetibilidade da análise, totalizando 11 ensaios independentes.

Os ensaios foram realizados de forma aleatória. A tabela 2 mostra a matriz com os valores codificados e reais para cada variável avaliada. O efeito de cada variável sobre a extração de licopeno foi avaliado pela técnica de teste t e os efeitos de cada variável na extração de licopeno foi calculado ($\text{mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$) como é mostrada na tabela 4

Tabela 2. Delineamento Experimental Plackett & Burman (PB8) com os valores codificados e reais para 4 variáveis

Ensaio	Variáveis				Licopeno ($\text{mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$)	
	x^1	x^2	x^3	x^4	Y^1	Y^2
1	1(100)	-1(30)	-1(1)	1(120)	19,41	21,58
2	1(100)	1(60)	-1(1)	-1(20)	15,54	17,13
3	1(100)	1(60)	1(5)	-1(20)	24,21	27,88
4	-1(50)	1(60)	1(5)	1(120)	1,31	8,85
5	1(100)	-1(30)	1(5)	1(120)	29,82	29,55
6	-1(50)	1(60)	-1(1)	1(120)	0,68	3,69
7	-1(50)	-1(30)	1(5)	-1(20)	1,43	9,26
8	-1(50)	-1(30)	-1(1)	-1(20)	0,55	4,24
9	0(75)	0(45)	0(3)	0(70)	1,45	11,40
10	0(75)	0(45)	0(3)	0(70)	1,44	11,07
11	0(75)	0(45)	0(3)	0(70)	1,38	11,09

Resultados obtidos por UPLC (Y^1) e espectroscopia de UV-vis (Y^2).

A análise dos efeitos de cada variável utilizada no delineamento experimental de Plackett-Burmann foi realizada usando o software estatístico Protimiza Experimental Design (Brasil). O nível de significância definido para avaliar o efeito de cada variável para as respostas obtidas foi ajustado igual a 10% (90% de confiança), para minimizar o risco de excluir uma variável importante do método (Rodrigues & Iemma, 2012).

2.5.2. CINÉTICA E ANÁLISE ESTATÍSTICA

A partir dos efeitos de cada variável avaliado pelo planejamento Plackett-Burmann, um estudo cinético entre 30 e 180 minutos, com duas ou quatro extrações foi realizado para se obter um ponto ótimo da extração de licopeno, conforme tabela 3.

Tabela 3. Número de extrações e tempo definidos através de efeitos do Plackett - Burmann

No. De Extrações		Tempo (min)					
2	30	60	90	120	150	180	
4	30	60	90	120	150	180	

Os ensaios da cinética foram realizados em triplicata, os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey.

A condição escolhida com o melhor rendimento, analisando a maior quantidade de licopeno extraído pelo menor tempo, foi repetida três vezes e submetidos a teste t a fim de validar o resultado.

O resultado foi comparado com a extração utilizando 15 mL de éter etílico e éter de petróleo (50:50) (v/v) a fim de comparar o rendimento de extração. A mistura de éteres foi empregada como metodologia para estimar a concentração de licopeno nas cascas após o processo de separação.

2.6.APLICAÇÃO EM AMOSTRAS

Com as condições de extração otimizadas foi realizada a análise do teor de licopeno em cascas submetida a secagem em estufa a vácuo modelo TE – 395 (Tecnal, Brasil) com a temperatura controlada a 60°C, e amostra íntegra sem sofrer processo de secagem, todas as amostras foram previamente moídas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. ISOLAMENTO DO PADRÃO DE LICOPENO

A fração isolada pela coluna de cromatografia aberta foi diluída em éter de petróleo e analisadas por espectrofotometria UV-Vis (300-550 nm) para a confirmação de identidade através do espectro característico e a quantificação de acordo com a Lei de Beer. A fração apresentou comprimentos de onda máximos de 446, 472 e 503 nm, estes comprimentos de onda de absorção correspondem ao licopeno de acordo com dados da literatura e espectro característico, figura 1 (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

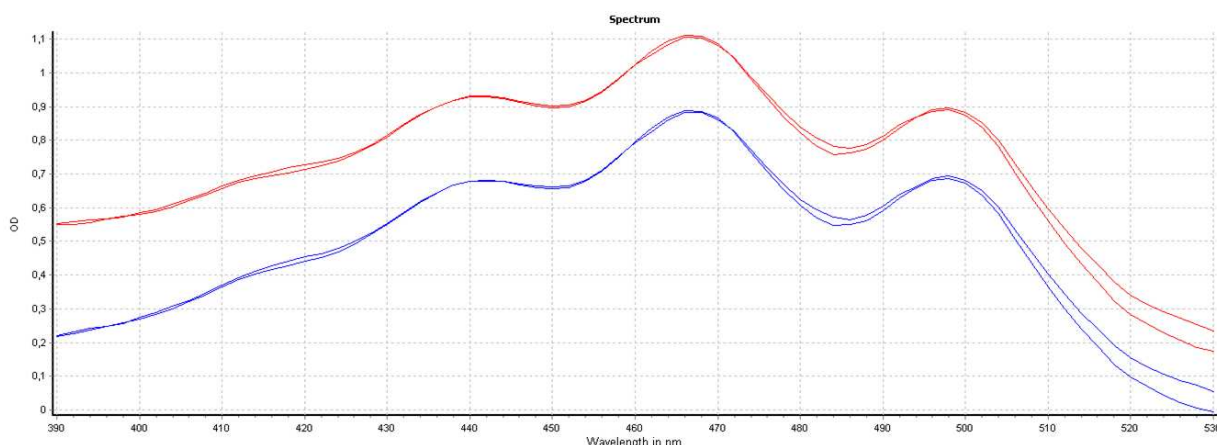


Figura 1. Espectro do padrão de licopeno isolado por cromatografia de coluna aberta.

3.2. VALIDAÇÃO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRAFICAS

Para a otimização se deu início à validação da metodologia, para definir parâmetros como: linearidade, repetibilidade (intra-dia), precisão intermediária (inter-dia) limites de detecção, quantificação e exatidão do método de análise. A curva analítica de licopeno apresentou linearidade adequada, com 95% de confiança, a faixa linear foi de 0,46 –16,52 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, com o $r^2 = 0,99$ e não encontrou valores significativos de “p” para a falta de ajuste.

Os limites de detecção e quantificação mostraram valores relativamente pequenos, sugerindo uma boa sensibilidade para os compostos analisados, o limite de detecção foi de 0,24 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ e o limite de quantificação foi de 0,46 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, os valores de precisão desses apresentaram se abaixo de 9% para todos os níveis e estão de acordo com os limites estabelecidos pela ANVISA (2003), o que demonstra que o método pode ser utilizado para

realizar análises quantitativas com segurança analítica adequada. A análise da repetibilidade e precisão intermediária mostraram que a metodologia proposta apresenta boa precisão, com um desvio padrão relativo máximo de 9 e 6%, para a repetibilidade e precisão intermediária.

3.3. OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE LICOPENO

3.3.1. SELEÇÃO DE VARIÁVEIS

Adotar uma condição de extração apropriada para a estabilidade e preservação dos compostos bioativos é muito importante, bem como a otimização do processo de extração. O rendimento do processo de extração do licopeno variou de 0,551 a 29,82 mg.100g⁻¹, de acordo com os valores avaliados pelo delineamento Placket-Burmann (tabela 2). Os resultados mostraram que dentro da faixa estudada a porcentagem de etanol na solução de extração e o número de extrações eram as variáveis mais relevantes para a extração de licopeno (Tabela 4). E que a temperatura dentro da faixa estudada de 30 a 60°C não apresentou efeito significativo indicando que dentro da faixa estudada, podemos fixar a temperatura na menor condição, uma vez que temos dados da literatura que aponta uma possível degradação. O tempo na faixa estudada também não apresentou efeito significativo, mas foi escolhido para avaliar melhor o seu efeito em uma cinética.

Tabela 4. Principais efeitos sobre a extração de licopeno (mg.100g⁻¹) calculado a partir dos resultados do Plackett-Burman.

Fatores	Licopeno mg.100g ⁻¹			
	Y ¹		Y ²	
	Efeito	p-valor	Efeito	p-valor
Média	11,6	0,000	15,273	0,000
Curvatura	-20,4	0,003	-8,178	0,010
% de álcool	21,3	0,000	17,521	0,000
Temperatura	-2,4	0,287	-1,769	0,154
No. de Extrações	5,1	0,048	7,223	0,001
Tempo	2,4	0,286	1,294	0,275

Os extratos obtidos com solventes ou misturas de solventes foram submetidos à identificação e quantificação de licopeno por análise em UPLC e comparada com a estimativa do teor de licopeno, por análise espectrofotométrica UV/vis, tabela 2, os valores estão expressos em mg.100g⁻¹, e mostram que em todos os extratos contêm licopeno, no entanto, os ensaios quando analisados por espectrofotometria UV/Vis apresentaram uma quantidade maior de

licopeno, pois tem a interferência de outros carotenoides, mesmo que seja mínima. De acordo com Carvalho et al. (2005) os métodos espectrofotométricos utilizados para a quantificação de licopeno, em tomates e seus produtos pode ser utilizada para realizar uma estimativa dos teores de licopeno, uma vez que este é o carotenoide predominante.

A análise por UPLC de todos os extratos não revelou quaisquer picos que indicariam isomerização ou degradação (figura 2). Os ensaios realizados para extração com etanol puro apresentaram os maiores picos, quando comparadas com a mistura de etanol/água, que resultaram nos menores valores de licopeno extraído. Os resultados acima são concordantes com os resultados de Hakala e Heinonen (1994) e de Poojary e Passamonti (2015a), que observaram que, quando carotenoides de produtos de tomate são extraídos com solvente relativamente apolar as quantidades e a proporção de licopeno em relação ao teor de carotenoides totais aumenta melhorando assim a extração de licopeno.

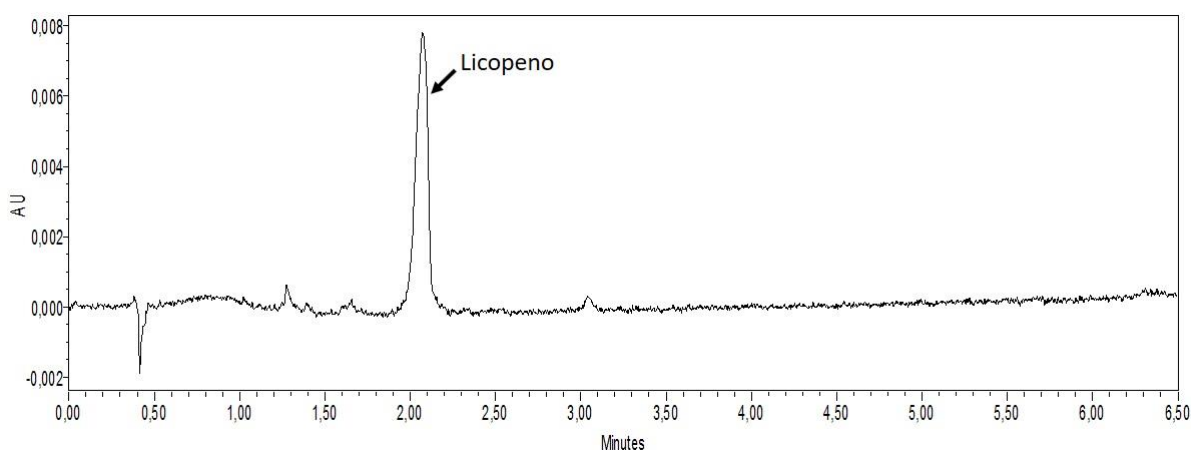


Figura 2. Perfil cromatográfico da casca de tomate proveniente do resíduo industrial de tomate, por UPLC (Acquity-Waters). Licopeno t_r = 2,09 min; condições cromatográficas: injetor automático (25 °C), forno de coluna (40 °C), detecção por arranjo de diodos (472 nm), coluna cromatográfica Hypersil Gold C18 (100 mm x 2,1 mm, 1,9 μ m), fase móvel água: acetonitrila (80/20) (v/v), com gradiente linear alterando a fase móvel para 100% de acetonitrila em 4,2 min, volume de injeção de 10 μ L.

Ao analisar os dados e os efeitos obtidos pelos ensaios realizados (Tabela 3), verifica-se que o aumento da temperatura diminuiu a extração de licopeno, sendo melhor utilizar o menor nível de temperatura de extração (30°C). Esses resultados estão de acordo com o trabalho de Poojary e Passamonti, (2015a), que demonstraram que a temperatura possui efeito negativo sobre o rendimento de licopeno, e foi observado um rendimento máximo de licopeno à temperatura experimental abaixo de 30°C. O tempo e o número de extrações apresentaram

um efeito positivo, mostrando que a faixa utilizada precisa ser melhor estudada em um planejamento sequencial, para definição de um ponto ótimo.

A porcentagem de álcool utilizada para o processo de extração apresentou um efeito positivo, e com o valor de efeito mais representativo, ou seja, o etanol, isoladamente, apresenta um rendimento mais elevado do que a sua mistura. Conforme mostra a tabela 2, no delineamento experimental o maior rendimento de extração do licopeno (29,82 mg.100g⁻¹) foi obtido quando a amostra foi extraída com etanol puro, com cinco extrações, de 120 minutos, fixada na temperatura de 30°C.

3.3.2. CINÉTICA – NÚMERO DE EXTRAÇÕES X TEMPO

Para realizar os ensaios de validação, a variável temperatura que apresentou não efeito foi fixada, no menor nível, de 30°C, apenas o etanol foi utilizado como solvente, e as variáveis (tempo e número de extrações) foram estudadas em duas cinéticas, como mostra a tabela 3. O processo de extração com duas extrações e diferentes tempo apresentou valores entre 17,1 a 22,9 mg de licopeno.100g⁻¹ de amostra, quando avaliadas por análise cromatográfica - UPLC, e a cinética com quatro extrações cada variou entre 25,5 e 27,8 mg de licopeno.100g⁻¹ de amostra, tabela 5.

Tabela 5. Cinética - resultados da quantificação de Licopeno através da análise cromatográfica – UPLC.

Tempo	2 extrações		4 extrações	
	Média	DP	Média	DP
30	17,14 ^d	0,76	25,54 ^{ae}	0,35
60	19,65 ^{bd}	0,14	27,29 ^a	0,25
90	20,92 ^{bc}	1,11	27,28 ^a	0,42
120	21,08 ^{bc}	1,01	27,36 ^a	0,13
150	21,36 ^{bc}	0,47	27,31 ^a	2,47
180	23,00 ^{ce}	1,50	27,85 ^a	1,85

*Médias seguidas por letra diferentes apresentam diferenças significativa entre si a p<0,05 pelo teste de Tukey. Resultados de Licopeno expressos em mg.100g⁻¹ de amostra.

A tabela 5 e figura 3 apresenta os resultados para a quantificação de licopeno através da análise por UPLC, provenientes de processos de extração com duas e quatro extrações, o ensaio que apresentou a maior quantidade de licopeno extraída foi o ensaio com 4 extrações de

180 minutos cada, com o valor de $27,85 \pm 1,85 \text{ mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$, e o menor valor foi encontrado na condição de duas extrações de trinta minutos cada, $17,14 \pm 0,76 \text{ mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$.

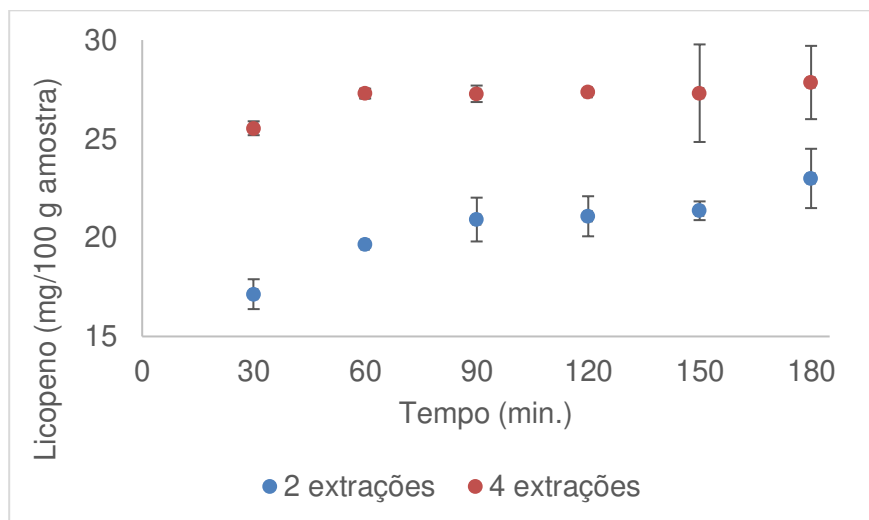


Figura 3. Resultados da Cinética de extração de licopeno com duas e quatro extrações, em diferentes tempos.

Também pode ser observado na tabela 5 que houve variações significativas ($p < 0,05$) entre as proporções da quantidade de licopeno extraída com diferentes tempo e número de extrações.

O ensaio com duas extrações de 180 minutos e o ensaio com 4 extrações de 30 minutos não apresentou diferença significativa entre as médias, todos os ensaios com 4 extrações também não apresentaram diferença estatística entre si. Já os ensaios com apenas duas extrações diferiram entre si, com os valores obtidos em diferentes tempos de extração, como mostra a tabela 5.

Quando comparamos os processos de 2 extrações de 180 com o de 4 extrações de 30 minutos devemos levar em consideração, que em um processo industrial deve-se analisar o que compensa, a economia de solvente com 2 extrações a menos ou a economia de tempo de 240 minutos.

Por isso, baseado nos valores obtidos a condição escolhida para a validação, foi a de 4 repetições de 30 minutos, por apresentar um bom valor de extração com o menor tempo, que totalizou 120 minutos, e apresentou a extração de licopeno no valor de $25,54 \pm 0,35 \text{ mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$.

O processo de extração com a condição estudada de 4 extrações de 30 minutos, foi realizado novamente em triplicata para a validação e análise de variância, o valor apresentado foi de $24,53 \pm 1,32 \text{ mg}$ de licopeno. 100g^{-1} de amostra.

3.3.3. EXTRAÇÃO DE LICOPENO COM SOLVENTES ORGÂNICOS

A metodologia de extração foi utilizada para a extração de licopeno com solventes orgânicos (éter etílico:éter de petróleo), o procedimento realizado foi o mesmo validado a partir da cinética, foi pesado 0,3 g da casca de tomate fresca, adicionados 15ml da mistura de éteres (50:50) (v:v), submetidos ao banho com a temperatura controlada em 30°C, e agitação de 225 rpm, o processo foi realizado com 4 extrações de 30 minutos cada. As alíquotas foram unidas resultando na extração de 36,71 mg de licopeno.100g⁻¹ de amostra, com o desvio padrão relativo de 4,25.

Essa concentração encontrada na casca de tomate confere com dados obtidos por Poojary e Passamonti (2015), que com uma mistura de acetona e hexano encontraram a concentração de 28,7 mg de licopeno.100g⁻¹ de casca. Este trabalho também aponta que o rendimento de extração de licopeno depende das condições de extração utilizadas (composição do solvente, razão de solvente/amostra, temperatura e número de extração, entre outros), bem como da natureza do material de partida utilizado (variedade de tomate, a composição dos resíduos e a parte do fruto).

Vários outros investigadores obtiveram diferentes quantidade de licopeno utilizando diferentes condições de extração e material de partida. Kaur et al. (2008) extraiu licopeno a partir de pele de tomate com a mistura de hexano, acetona, etanol e obtiveram um rendimento máximo de licopeno de 1,98 mg.100g⁻¹, com quatro extrações, 50°C de temperatura e 8 min de extração. Lavecchia e Zuorro (2008) realizou a extração de licopeno a partir de cascas de tomate com a mistura de hexano: acetato de etila e a de hexano, acetona, e acetato de etila, nesse estudo, o rendimento variou entre 13,6 a 104,4 mg .100g⁻¹, porém esse trabalho utilizou enzimas degradantes de parede celular.

3.3.4. APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO

A aplicação do método de extração de licopeno foi realizada, nas mesmas condições, para as cascas de tomate secas por estufa e cascas mantidas úmidas, ambas submetidas ao processo de moagem para aumentar a superfície de contato da amostra com o solvente.

A casca seca por estufa apresentou o valor de $14,41\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$, com desvio padrão relativo de 1,19. A diferença de entre o valor das cascas liofilizadas, pode estar relacionado com a degradação de carotenoides que ocorrem em temperatura elevadas, o licopeno dentro de uma matriz de tomate parece mais resistente à degradação térmica em comparação com o extraído e dissolvido em solventes. Estudo realizado por Cooperstone, Francis e Schwartz(2016), demonstra que o processamento térmico com o aumento do tempo afeta nas concentrações de licopeno em produtos de tomate, e a degradação ocorre cerca de 80% em temperaturas elevadas.

Quando as cascas de tomate não foram submetidas à um processo de retirada de água e apenas moídas, o resultado foi de $33,2\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ expresso em base seca, com o desvio padrão relativo de 6,65%, a umidade desse material ficou em torno de 90%, o rendimento de extração quando comparado com a extração de solventes orgânicos foi de 90,4%. As condições em que a amostra se encontra altera diretamente o processo de extração, uma vez que em umidade elevada há diminuição do rendimento, por isso o resultado foi expresso em base seca.

O teor de licopeno maior nas cascas úmidas é maior do que nas cascas liofilizadas, resultados similares foi encontrado em matrizes vegetais por Ramos e Rodriguez-Amaya,1991, esse comportamento pode ser explicado devido a degradação que os carotenoides podem sofrer durante o processo de desidratação a estrutura e os complexos podem ser quebrados, expondo os carotenóides a fatores adversos e nas frutas e hortaliças *in natura*, a estrutura celular e a complexação com proteínas lhes conferem certa estabilidade. A estabilidade varia largamente no processamento e na estocagem, dependendo da temperatura, disponibilidade de oxigênio, exposição à luz, presença de metais e da própria estrutura (GODOY; RODRIGUEZ-AMAYA, 1998).

4. CONCLUSÃO

O presente trabalho estabelece condições otimizadas para a extração sólido-líquido de licopeno, utilizando delineamento experimental Plackett & Burman e cinética, com as condições otimizadas utilizando etanol como solvente extrator, com quatro extrações de 30 minutos cada. O método promove a extração de 66,82% do licopeno utilizando solvente verde (etanol), quando comparado a outros solventes orgânicos. O método foi aplicado para cascas secas em estufa à vácuo (60°C), com rendimento de 39,23% e em cascas úmidas, com o rendimento de 90,44%, o que possibilita a utilização deste como ingrediente natural para indústria alimentícia e farmacêutica. Revelando que as cascas do resíduo industrial do processamento de tomate é uma fonte potencial de licopeno e fornece um método eficiente para o seu reaproveitamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA, **Resolução n.899, de 29 de maio de 2003**. Dispõe sobre guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos, Diário Oficial União, Brasília, 2003.
- BERG, H. VAN DEN, FAULKS, R., GRANADO, H. F., HIRSCHBERG, J., OLMEDILLA, B., SANDMANN, G., STAHL, W. The potential for the improvement of carotenoid levels in foods and the likely systemic effects. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, n. February, p. 880–912, 2000.
- BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., & HUNTER, J. S. Statistics for experimenters: An introduction to design, data analysis, and model building. New York: Wiley, 1978.
- CARVALHO, W., FONSECA, M. E. D. N., SILVA, H. R., BOITEUX, L. S., & GIORDANO, D. B. Estimativa indireta de teores de licopeno em frutos de genótipos de tomateiro via análise colorimétrica. **Horticultura Brasileira**, v. 232, n. 3, p. 819–825, 2005.
- CARDENAS-TORO, F.; ALCÁZAR-ALAY, S.; COUTINHO, J.; TEIXEIRA, H.; FORSTER-CARNEIRO, T.; MEIRELES, M. A. A. Food and Bioproducts Processing Pressurized liquid extraction and low-pressure solvent extraction of carotenoids from pressed palm fiber : **Experimental and Economical Evaluation**. v. 4, p. 90–100, 2015.
- CHANFORAN, C., LOONIS, M., MORA, N., CARIS-VEYRAT, C., DUFOUR, C. The impact of industrial processing on health-beneficial tomato microconstituents. **Food Chemistry**, v. 134, n. 4, p. 1786–1795, 2012.
- COOPERSTONE, J. L.; FRANCIS, D. M.; SCHWARTZ, S. J. Thermal processing differentially affects lycopene and other carotenoids in cis -lycopene containing , tangerine tomatoes. **Food Chemistry**, v. 210, p. 466–472, 2016.
- FERREIRA, T., DILLENBURG, A., CRISTINA, T., SOUZA, L. DE, TEIXEIRA, J., TEIXEIRA, H. Phenolic compounds from yerba mate based beverages – A multivariate optimisation. **Food Chemistry**, v. 190, p. 1159–1167, 2016.
- GEORGE, B., KAUR, C., KHURDIYA, D. S., KAPOOR, H. C. Antioxidants in tomato (*Lycopersium esculentum*) as a function of genotype. **Food Chemistry**, v. 84, n. 1, p. 45–51, 2004.
- GODOY, H. T.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition of Brazilian nectarine (*Prunus persica*). *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, n. 57, v. 1, p. 73-79, 1998

GUMERATO, H.F.; VITALI, A.A; SCHIMIDT; F.L.; Equipamento Separador de Sementes e Peles de Frutos em geral e Processo de Separação de Sementes e Peles de Frutos em Geral. GUMERATO, H.F.; VITALI, A.A; SCHIMIDT; F.L. Vilage Marcas &Patentes S/C Ltda P.I 0400613-5 A, publicada 13.09.2005.

HAKALA, S. H.; HEINONEN, I. M. Chromatographic purification of natural lycopene. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, p. 1314–1316, 1994.

HERRERA, P. G.; CÁMARA, M. Nutritional characterization of tomato fi ber as a useful ingredient for food industry. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, n. 4, p. 707–711, 2010.

KAUR, D., WANI, A. A., OBEROI, D. P. S., SOGI, D. S. Effect of extraction conditions on lycopene extractions from tomato processing waste skin using response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 108, n. 2, p. 711–718, 2008.

KNOBLICH, M.; ANDERSON, B.; LATSHAW, D. Analyses of tomato peel and seed byproducts and their use as a source of carotenoids. **Journal of the Science of Food and Agriculture** v. 1170, n. October 2004, p. 1166–1170, 2005.

LAVECCHIA, R.; ZUORRO, A. Improved lycopene extraction from tomato peels using cell-wall degrading enzymes. **European Food Research and Technology**, v. 228, n. 1, p. 153–158, 2008.

LAVELLI, V.; TORRESANI, M. C. Modelling the stability of lycopene-rich by-products of tomato processing. **Food Chemistry**, v. 125, n. 2, p. 529–535, 2011.

NUNES, I. L.; MERCADANTE, A. Z. Vantagens e desvantagens das colunas C 18 e C 30 para a separação de carotenóides por CLAE. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, 2006.

PAPAIIOANNOU, E. H.; KARABELAS, A. J. Lycopene recovery from tomato peel under mild conditions assisted by enzymatic pre-treatment and non-ionic surfactants. **Acta Biochimica Polonica**, v. 59, n. 1, 2012.

PETRARCA, H. M., ISABEL, R. M., ANTONIO, E., MARIA, C., SYLOS, D. Optimisation of a sample preparation method for the determination of fumonisin B 1 in rice. **Food Chemistry**, v. 158, p. 270–277, 2014.

PLACKETT, R. L., BURMAN, J. P. (1946). The design of optimum multifactorial experiments. **Biometrika**, 33(4), 305–325.

POOJARY, M. M.; PASSAMONTI, P. Optimization of extraction of high purity all-trans-lycopene from tomato pulp waste. **Food Chemistry**, v. 188, p. 84–91, 2015.

PRABHASHANKAR, B. et al. Enhanced cytotoxic and apoptosis inducing activity of lycopene oxidation products in different cancer cell lines. **Food and Chemical Toxicology**, v. 97, p. 265–276, 2016.

RAMOS, D.M.R.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. **Avaliação das perdas de carotenoides e valor de vitamina A durante a desidratação e a liofilização industrial de cenoura e espinafre**. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1991.

REBOUL, E.; BOREL, P.; MIKAIL, C.; ABOU, L.; CHARBONNIER, M.; CARIS-VEYRAT, C., *et al.* Enrichment of tomato paste with 6% tomato peel increases lycopene and beta-carotene bioavailability in men. **The Journal of Nutrition**, v. 135, n. 4, p. 790–4, abr. 2005.

RODRIGUES, M. I., IEMMA, A. F. Experimental design and process optimization. 1st edition; CRC Press: Boca Raton FL., 2014.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in foods**. ILSI Press, Washington DC, USA, 2001.

SHI, J., MAGUER, M. LE, KAKUDA, Y., LIPTAY, A., & NIEKAMP, F. Lycopene degradation and isomerization in tomato dehydration. **Food Research International**, v. 32, n. 1, p. 15–21, 1999.

TAN, B.; SODERSTROM, D. N. Qualitative aspects of UV-vis spectrophotometry of beta-carotene and lycopene. **Journal of Chemical Education**, v. 66, n. 3, p. 258, 1989.

DISCUSSÃO GERAL

O processamento industrial de tomate (*Lycopersicum esculentum* L.) para a produção de polpa, molhos e sucos de tomate geram resíduos, esses atualmente são utilizados como subprodutos para produção de fertilizantes e alimentação animal, porém parte desse material é descartado, uma vez que estes resíduos acumulam em grandes quantidades durante a época de maturação do tomate, provocam problemas de grande investimento no descarte correto para a empresa, por isso há a necessidade de uma estratégia de recuperação de compostos que proporciona vários benefícios à saúde (KNOBLICH; ANDERSON; LATSHAW, 2005).

Os subprodutos de tomate, consistem em casca, semente e uma pequena fração de polpa. Esses são ricos em nutrientes e compostos bioativos: proteínas, óleos, fibras, ácidos orgânicos, carotenoides, antioxidantes e vitaminas (DEL VALLE et al. 2005). Além de licopeno a de casca tomate proporciona proteínas e fibras (celulose e pectinas) (HERRERA; CÁMARA, 2010) e as sementes de tomate podem ser processadas para recuperação de proteína e extração de óleo, que apresentam na sua composição esteróis e ácidos graxos (SOGI, 2005). De acordo com Shao (2015) o óleo da semente de tomate apresenta um potencial para ser produzido na indústria e comercializado como um óleo comestível.

No presente estudo foram realizados a análises de composição centesimal de resíduos, cascas e sementes de tomate provenientes do processamento industrial, mostrando que esses são ricos em nutrientes, com destaques para a porcentagem de fibras que quando avaliado nas cascas apresentou cerca de 80%, e com baixo teor de gordura. O teor de licopeno foi avaliado nos resíduos e nas cascas, mostrando uma quantidade elevada de licopeno que se apresentou maior na casca, que estava isenta de sementes. O teor de fenólicos foi verificado nas cascas e sementes, onde as sementes apresentaram maior concentração de fenólicos totais quando comparada as cascas. No óleo extraído das sementes foi realizado a composição de ácidos graxos, onde foram identificados 12 ácidos graxos, com a maior porcentagem do linoleico e oleico.

O licopeno é o carotenoide predominante encontrado no tomate, em seus produtos e no resíduo industrial, podendo ser utilizado com ingrediente natural para a pigmentação em alimentos (MOTILVA et al., 2014; POOJARY; PASSAMONTI, 2015b). Porém a recuperação de carotenoides a partir de resíduos industriais normalmente é realizada com solventes orgânicos que deixam resquícios tóxicos, mesmo após a eliminação, como: hexano, acetona,

metanol, tetra-hidrofurano (NUNES; MERCADANTE, 2006; POOJARY; PASSAMONTI, 2015b; STRATI; OREOPOULOU, 2015).

Nesse estudo foi realizado a otimização da extração do licopeno com solventes verdes (água e etanol) e foi realizada a comparação da extração padrão utilizando solventes orgânicos (mistura de éter de petróleo e éter etílico). A melhor condição de extração foi realizada com etanol puro, temperatura mais baixa e 4 extrações, e o rendimento de extração foi de quase 70%, quando comparada com o processo utilizando solventes orgânicos. Vale ressaltar que o licopeno extraído não apresenta resíduo proveniente de solventes orgânicos utilizados no processo de extração do licopeno, pois o etanol é um solvente verde.

CONCLUSÃO GERAL

Os resultados obtidos nesse estudo contribuíram para provar o potencial da utilização de resíduos de tomate como subprodutos alimentícios, podendo ser utilizado para aumentar a concentração de compostos bioativos em produtos alimentares. As cascas de tomates podem ser utilizadas como fonte de licopeno e de fibras, e transformadas em pó como aditivo alimentar natural, e assim aumentar o valor agregado e o efeito nutritivo de outros alimentos industriais. Da mesma forma as sementes apresentam alto teor de compostos fenólicos e são uma fonte viável para ácidos graxos, mostrando potencial em relação a matéria graxa. Além disso, o estudo viabilizou a extração de licopeno utilizando etanol “solvente verde”, possibilitando a utilização deste como novo ingrediente para a indústria alimentar, farmacêutica, química e indústrias de cosméticos, sem a presença de solventes residuais.

TRABALHOS FUTUROS

Posteriormente, a fração das cascas de tomates, proveniente do processamento industrial, será aplicado em diferentes porcentagens em molhos de tomates comerciais. Serão avaliados atributos sensoriais e químicos, como a melhora da coloração, o teor de licopeno, de compostos fenólicos totais e fibras, como também o aumento da capacidade antioxidante.

A partir do óleo extraído das sementes de tomate provenientes do processamento industrial será realizado a identificação e quantificação dos principais tocoferóis e fitosteróis presentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS GERAIS

ABUSHITA, A.A.; DAOOD, H.G.; BIACS, P.A. Changes in carotenoids and antioxidant vitamins in tomato as a function of varietal and technological factors **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 48 , pp. 2075–2081, 2000.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA, **Resolução n.899, de 29 de maio de 2003**. Dispõe sobre guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos, Diário Oficial União, Brasília, 2003.

ALVES, P. M. M.; CARRONDO, M. J. T.; CRUZ, P. E. Introdução à Tecnologia de Cultivo de Células Animais, In: **Tecnologia do Cultivo de Células Animais de Biofármacos a Terapia Gênica**, Moraes, A.M.; Augusto, E.F.P.; Castilho, L.R., Editora Roca Ltda., 03, 2008.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists). **Official Methods of Analysis of AOAC International**, 19th ed. Gaithersburg: AOAC, 2012.

ARAB, L., & STECK, S. Lycopene and cardiovascular disease. **The American Journal of Clinical Nutrition**, 71(Suppl. 6), 1691S–1695S, 2000.

ARIAS, R., LEE, T. C., LOGENDRA, L., & JANES, H. Correlation of lycopene measured by HPLC with the L*, a*, b* color readings of a hydroponic tomato and the relationship of maturity with color and lycopene content. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 5, p. 1697–1702, 2000.

BARBA, A. I. O., HURTADO, M. C., MATA, M. C. S., RUIZ, V. F., & DE TEJADA, M. L. S. Application of a UV–vis detection-HPLC method for a rapid determination of lycopene and b-carotene in vegetables. **Food Chemistry**, 95, 328–336, 2006.

BARROS, H. D. F. Q.; GRIMALDI, R.; CABRAL, F. A. Lycopene-rich avocado oil obtained by simultaneous supercritical extraction from avocado pulp and tomato pomace. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 120, p. 1–6, 2017.

BERG, H. VAN DEN, FAULKS, R., GRANADO, H. F., HIRSCHBERG, J., OLMEDILLA, B., SANDMANN, G., STAHL, W. The potential for the improvement of carotenoid levels in

foods and the likely systemic effects. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, n. February, p. 880–912, 2000.

BLIGH, E.G., DYER, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal Biochemistry Physiology**. v.37, p. 911; 1959.

BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., & HUNTER, J. S. Statistics for experimenters: An introduction to design, data analysis, and model building. New York: Wiley, 1978.

BRAMLEY, P. M. Is lycopene beneficial human helth. **Phytochemistry**, 54 (3), 233-239, 2000.

BRITO, L.; CASTRO, S. D. Expansão da produção de tomate industrial no Brasil e em Goiás. **Conjuntura Econômica Goiana: Secretaria do Planejamento e Desenvolvimento do Estado de Goiás**, Goiânia, n. 16, p.43-52, Dez. 2010. Boletim Trimestral.

BRITO, L.; MELO, L. A Produção Mundial e Brasileira de Tomate. **Dieese**, p. 19, 2010.

BURKITT, D.P., WALKER, A.R.P., & PAINTER, N.S. Dietary fiber and disease. **JAMA: The Journal of the American Medical Association**, 229, 1068–1074, 1974.

CAC Codex Alimentarius Commission, 1999. Standard for named vegetable oils. Alinorm 99/17, FAO/WHO, Rome, Italy. From (<http://www.smartjd.org/pdf/180/11294206.pdf>) acessado 04.2016.

CADONI, E.; GIORGI, M.R.; MEDDA, E.; POMA, G. Supercritical CO₂ extraction of lycopene and b-carotene from ripe tomatoes. **Dyes and Pigments**, v. 44, n. 1, p. 27–32, 1999.

CAMARGO, A.M.M.P. Desenvolvimento do sistema agroindustrial de tomate. **Informações Econômicas**, p. 53–65, 2006.

CAMPOS, W. E. **Avaliação do resíduo industrial de tomate na alimentação de ruminantes**. Belo Horizonte: Escola de Veterinária da UFMG. (Tese de Doutorado). 123p; 2005.

CARDENAS-TORO, F.; ALCÁZAR-ALAY, S.; COUTINHO, J.; TEIXEIRA, H.; FORSTER-CARNEIRO, T.; MEIRELES, M. A. A. Food and Bioproducts Processing Pressurized liquid extraction and low-pressure solvent extraction of carotenoids from pressed palm fiber. **Experimental and Economical Evaluation**. v. 4, p. 90–100, 2015.

CARVALHO, W., FONSECA, M. E. D. N., SILVA, H. R., BOITEUX, L. S., & GIORDANO, D. B. Estimativa indireta de teores de licopeno em frutos de genótipos de tomateiro via análise colorimétrica. **Horticultura Brasileira**, v. 232, n. 3, p. 819–825, 2005.

CERVANTES-PAZ, B., YAHIA, E. M., ORNELAS-PAZ, J. D. J., VICTORIA-CAMPOS, C. I., IBARRA-JUNQUERA, V., PÉREZ-MARTÍNEZ, J. D., & ESCALANTE-MINAKATA, P. Antioxidant activity and content of chlorophylls and carotenoids in raw and heat-processed Jalapeño peppers at intermediate stages of ripening. **Food Chemistry**, v. 146, p. 188–196, 2014.

CLEMENTE, F.M.V.T.; BOITEUX, L.S. (Ed.). Produção de tomate para processamento industrial. Brasília: **Embrapa**, 344 p. 2012.

CLINTON, S. K. Lycopene: Chemistry, biology, and implications for human health and disease. **Nutrition Reviews**, 56, 35–51, 1998.

CODEX ALIMENTARIUS 2008. **Report of the 30th session of the codex committee on nutrition and foods for special dietary uses**. Cape Town, South Africa, 3-7 November 2008.

COOPERSTONE, J. L.; FRANCIS, D. M.; SCHWARTZ, S. J. Thermal processing differentially affects lycopene and other carotenoids in cis -lycopene containing, tangerine tomatoes. **Food Chemistry**, v. 210, p. 466–472, 2016.

CROZIER, A.; LEAN., M.E.J., MS MCDONALD, C. BLACK Quantitative analysis of the flavonoid content of commercial tomatoes, onions, lettuce, and celery. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 45, pp. 590-595, 1997.

CHANFORAN, C., LOONIS, M., MORA, N., CARIS-VEYRAT, C., DUFOUR, C. The impact of industrial processing on health-beneficial tomato microconstituents. **Food Chemistry**, v. 134, n. 4, p. 1786–1795, 2012.

CHIU, Y. T., CHIU, C. P., CHIEN, J. T., HO, G. H., YANG, J., CHEN, B. H. Encapsulation of lycopene extract from tomato pulp waste with gelatin and poly(gamma-glutamic acid) as carrier. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 55, n. 13, p. 5123–30, 2007

DEL VALLE, M, CAMARA, M. &TORIJA,M.E. Chemical characterization of tomato pomace. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 86, 1232-1236.2006.

DEWANTO, V.; WU, X.; ADOM, K.K.; LIU, R.H. Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 50, 3010-3014, 2002.

DOMÉNECH-ASENSI, G., GARCÍA-ALONSO, F. J., MARTÍNEZ, E., SANTAELLA, M., MARTÍN- POZUELO, G., BRAVO, S., ET AL. Effect of the addition of tomato paste on the nutritional and sensory properties of mortadella. **Meat Science**, 93, 213–219, 2013.

DORTA, E., GONZÁLEZ, M., LOBO, M. G., SÁNCHEZ-MORENO, C., & ANCOS, B. Screening of phenolic compounds in by-product extracts from mangoes (*Mangifera indica* L .) by HPLC-ESI-QTOF-MS and multivariate analysis for use as a food ingredient. **Food Research International**, v. 57, p. 51–60, 2014.

EH, A. L.-S., TEOH, S.-G. Novel modified ultrasonication technique for the extraction of lycopene from tomatoes. **Ultrasonics Sonochemistry**, 19, 151–159, 2012.

FANTIN, G., FOGAGNOLO, M., MEDICI, A., PERRONE, D. Isolation of lycopene from crude tomato extract via selective inclusion in deoxycholic acid. **Tetrahedron Letters**, 48, 9148–9150, 2007.

FARAHNAKY, A., ABBASI, A., JAMALIAN, J., & MESBAHI, G. The use of tomato pulp powder as a thickening agent in the formulation of tomato ketchup. **Journal of Texture Studies**, v. 39, n. 2, p. 169–182, abr. 2008.

FERREIRA, T., DILLENBURG, A., CRISTINA, T., SOUZA, L. DE, TEIXEIRA, J., TEIXEIRA, H. Phenolic compounds from yerba mate based beverages – A multivariate optimisation. **Food Chemistry**, v. 190, p. 1159–1167, 2016.

FRUSCIANTE, L.; CARLI, P.; ERCOLANO, M.R.; PERNICE, R; DI MATTEO, A.; FOGLIANO,V.; PELLEGRINI, N. Antioxidant nutrional quality of tomato. **Molecular Nutrition & Food Reseanch**. Weinhem, v. 51, p. 609-617, April., 2007.

GEORGE, B.; KAUR, C., KHURDIYA, D. S., & KAPOOR, H. C.Antioxidants in tomato (*Lycopersium esculentum*) as a function of genotype. **Food Chemistry**, v. 84, n. 1, p. 45–51, 2004.

GODOY, H. T.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition of Brazilian nectarine (*Prunus persica*). *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, n. 57, v. 1, p. 73-79, 1998

GUMERATO, H.F.; VITALI, A.A; SCHIMIDT; F.L.; Equipamento Separador de Sementes e Peles de Frutos em geral e Processo de Separação de Sementes e Peles de Frutos em Geral. GUMERATO, H.F.; VITALI, A.A; SCHIMIDT; F.L. Vilage Marcas &Patentes S/C Ltda P.I 0400613-5 A, publicada 13.09.2005.

HAKALA, S. H.; HEINONEN, I. M. Chromatographic purification of natural lycopene. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, p. 1314–1316, 1994.

HAMZA, A. Utilization of Agro-industrial residues in Alexandria: Experience and prospects.**Biological Wastes**, v.29, p. 107-121, 1989.

HAYES, W. A.; SMITH, P. G.; MORRIS, A. E. J. The Production and Quality of Tomato Concentrates. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, Grimsby, p. 537-564. 1998.

HECK, C. I., & MEJIA, E. G.; Yerba mate tea (*Ilex paraguariensis*): A comprehensive review on chemistry, health implications, and technological considerations. **Journal of Food Science**, 72, 9; 2007.

HERRERA, P. G.; CÁMARA, M. Nutritional characterization of tomato fi ber as a useful ingredient for food industry. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, n. 4, p. 707–711, 2010.

IBGE. Levantamento Sistemático da produção Agrícola: pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil. **Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Rio de Janeiro v.24 n.02 p.1-82, 2011.

ILAHY, R., RIAHI, A., TLILI, I., HDIDER, C., LENUCCI, M.S. AND. DALESSANDRO, G. Fractionale analysis of the phytochemical composition and antioxidant activies in advanced breeding lines of high-lycopeno tomatoes. **Food & Function**, 7(1), 574–583, 2016.

KABIR, F., TOW, W. W., HAMAUZU, Y., KATAYAMA, S., TANAKA, S., & NAKAMURA, S. Antioxidant and cytoprotective activities of extracts prepared from fruit and vegetable wastes and by-products. **Food Chemistry**, v. 167, p. 358–62, 15 jan. 2015.

KACZMARCZYK, M. M., MILLER, M. J., & FREUND, G. G. The health benefits of dietary fiber: Beyond the usual suspects of type 2 diabetes mellitus, cardiovascular disease and colon cancer. **Metabolism: Clinical and Experimental**, 61(8), 1058–1066, 2012.

KALOGEROPOULOS, N., CHIOU, A., PYRIOCHOU, V., PERISTERAKI, A., & KARATHANOS, V. T. LWT - Food Science and Technology Bioactive phytochemicals in industrial tomatoes and their processing byproducts. **LWT - Food Science and Technology**, v. 49, n. 2, p. 213–216, 2012.

KAUR, D., WANI, A. A., OBEROI, D. P. S., SOGI, D. S. Effect of extraction conditions on lycopene extractions from tomato processing waste skin using response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 108, n. 2, p. 711–718, 2008.

KNOBLICH, M.; ANDERSON, B.; LATSHAW, D. Analyses of tomato peel and seed byproducts and their use as a source of carotenoids . **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 1170, n. October 2004, p. 1166–1170, 2005.

KOH, E.; CHAROENPRASERT, S.; MITCHELL, A.E. Effects of industrial tomato paste processing on ascorbic acid, flavonoids and carotenoids and their stability over one-year storage. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Davis, p. 23-28. 30 ago. 2011.

KOZLOWSKA, M.; RUDZINKA, M.; SCIBISZ, I. GRUCZYN, E. Fatty acids and sterols composition, and antioxidant activity of oils extracted from plant seeds. **Food Chemistry**, v. 213, p. 450–456, 2016.

LARIO, Y.; SENDRA, E.; GARCÍA-PÉREZ, J.; FUENTES, C.; SAYAS –BARBERÁ, E.; FÉRNANDEZ-LÓPEZ, J. Preparation of high dietary fiber powder from lemon juice by-products. **Innovative Food Science & Emerging Technologies** 5, 113–117, 2004.

LAVECCHIA, R.; ZUORRO, A. Improved lycopene extraction from tomato peels using cell-wall degrading enzymes. **European Food Research and Technology**, v. 228, n. 1, p. 153–158, 2008.

LAVELLI, V.; TORRESANI, M. C. Modelling the stability of lycopene-rich by-products of tomato processing. **Food Chemistry**, v. 125, n. 2, p. 529–535, 2011.

LIANFU, Z., & ZELONG, L. Optimization and comparison of ultrasound/ microwave assisted extraction (UMAE) and ultrasonic assisted extraction (UAE) of lycopene from tomatoes. **Ultrasonics Sonochemistry**, 15, 731–737, 2008.

LIMA, F.A.P.; LIMA, M.L.P. Tomate e outros hortifrutigranjeiros. In: **Simpósio Sobre Nutrição De Bovinos**, 6., Piracicaba, 1995. Anais... Piracicaba: FEALQ, 1995. p.281–291. Norberto et al., (2000).

LIN, C. H., & CHEN, B. H. Determination of carotenoids in tomato juice by liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, 1012, 103–109, 2003.

MONGEAU, R. Dietary fibre. In R. Macrae, R. K. Robinson, & M. J. Sadler (Eds.), **Encyclopedia of food science and nutrition** (pp. 1362–1387). New York: Academic Press, 2003.

MOTAMEDZADEGAN, Ali; TABARESTANI, Hoda Shahiri. Tomato Processing, Quality, and Nutrition In: SINHA, Nirmal K. (Ed.). **Handbook of Vegetables and Vegetables Processing**. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltda., 2011. Cap. 37, p. 739–757.

MOTILVA, M. J., MACIÀ, A., ROMERO, M. P., LABRADOR, A., DOMÍNGUEZ, A., & PEIRÓ, L. Optimisation and validation of analytical methods for the simultaneous extraction of antioxidants: Application to the analysis of tomato sauces. **Food Chemistry**, v. 163, p. 234–243, 2014.

MUNHOZ, K.; SCHMIDT, F.L. **Estudo da cinética de degradação da cor, ácido ascórbico e consistência ao longo da cadeia de processamento industrial de polpa concentrada de tomate**. 99 f. Dissertação (mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2016.

NAVARRO-GONZÁLEZ, I., GARCÍA-VALVERDE, V.; GARCÍA-ALONSO, J; PERIAGO, M.J. Chemical profile, functional and antioxidant properties of tomato peel fiber. **Food Research International**, v. 44, p. 1528–1535, 2011.

NAVIGLIO, D., CARUSO, T., IANNECE, P., ARAGÒN, A., SANTINI, A. Characterization of high purity lycopene from tomato wastes using a new pressurized extraction approach. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 56, 6227–6231, 2008.

NIN, A., HALAMBEK, J., DJAKOVI, S., BRN, S. R., DENT, M., & GRABARI, Z. Utilization of tomato peel waste from canning factory as a potential source for pectin production and application as tin corrosion inhibitor, **Food Hydrocolloids**. v. 52, 115-123, 2016.

NUNES, I. L.; MERCADANTE, A. Z. Vantagens e desvantagens das colunas C 18 e C 30 para a separação de carotenóides por CLAE. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, 2006.

OMONI, A. O., ALUKO, R. E. The anti-carcinogenic and anti-atherogenic effects of lycopene: A review. **Trends in Food Science & Technology**, 16, 344–350, 2005.

ØSTERLIE, M.; LERFALL, J. Lycopene from tomato products added minced meat: Effect on storage quality and colour. **Food Research International**, v. 38, n. 8–9, p. 925–929, 2005.

PAPAIIOANNOU, E. H.; KARABELAS, A. J. Lycopene recovery from tomato peel under mild conditions assisted by enzymatic pre-treatment and non-ionic surfactants. **Acta Biochimica Polonica**, v. 59, n. 1, 2012.

PETRARCA, H. M., ISABEL, R. M., ANTONIO, E., MARIA, C., SYLOS, D. Optimisation of a sample preparation method for the determination of fumonisin B 1 in rice. **Food Chemistry**, v. 158, p. 270–277, 2014.

PLACKETT, R. L., BURMAN, J. P. (1946). The design of optimum multifactorial experiments. **Biometrika**, 33(4), 305–325.

POOJARY, M. M.; PASSAMONTI, P. Extraction of lycopene from tomato processing waste : Kinetics and modelling. **Food Chemistry**, v. 173, p. 943–950, 2015b.

POOJARY, M. M.; PASSAMONTI, P. Optimization of extraction of high purity all-trans-lycopene from tomato pulp waste. **Food Chemistry**, v. 188, p. 84–91, 2015a.

PRABHASHANKAR, B. et al. Enhanced cytotoxic and apoptosis inducing activity of lycopene oxidation products in different cancer cell lines. **Food and Chemical Toxicology**, v. 97, p. 265–276, 2016.

RAFI, M. M., YADAV, P. N., REYES, M. Lycopene inhibits LPS-induced proinflammatory mediator inducible nitric oxide synthase in mouse macrophage cells. **Journal of Food Science**, 72, S69–S74, 2007.

RAMOS, D.M.R.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. **Avaliação das perdas de carotenoides e valor de vitamina A durante a desidratação e a liofilização industrial de cenoura e espinafre**. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1991.

RAO, A. V. Tomatoes, lycopene and human health. Scotland: **Caledonian Science Press**. 2006

RAO, A. V.; AGARWAL, S. Role of lycopene as antioxidant carotenoid in the prevention of chronic diseases: A review. **Nutrition Research**, v. 19, n. 2, p. 305–323, 1999.

RAO, A.V. Lycopene, tomatoes, and the prevention of coronary heart disease. **Experimental Biology and Medicine**, v. 227, p. 908-913, 2002.

REBOUL, E.; BOREL, P.; MIKAIL, C.; ABOU, L.; CHARBONNIER, M.; CARIS-VEYRAT, C., *et al.* Enrichment of tomato paste with 6% tomato peel increases lycopene and β -carotene bioavailability in men. **The Journal of Nutrition**, 135, pp. 790–794, 2005.

ROCKENBACH, I.; RODRIGUES, E. Fatty acid composition of grape (*Vitis vinifera* L. and *Vitis labrusca* L.) seed oil. **Brazil Journal of Food Technology**, v. III, n. 3, p. 23–28, 2010.

ROCHE, H. M. Unsaturated fatty acids. **Proceedings of the Nutrition Society**, 58, 397e401, 1999.

RODRIGUES, M. I., IEMMA, A. F. Experimental design and process optimization. 1st edition; CRC Press: Boca Raton FL., 2014.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in foods**. ILSI Press, Washington DC, USA, 2001.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Latin American food sources of carotenoids. **Arch Latinoamerican Nutrition**, 49, 74–84 S1, 1999.

SADLER, G., DAVIS, J., & DEZMAN, D. Rapid extraction of lycopene and β -carotene from reconstituted tomato paste and pink grapefruit homogenates. **Journal of Food Science**, 55, 1460–1461, 1990.

SÁNCHEZ, M.C.; VALENCIA, C.; GALLEGOS, C.; CIRUELOS, A.; LATORRE, A. Influence of processing on the rheological properties of tomato paste. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 82, n. 9, p. 990–997, 2002.

SEADE. Fundação Sistema Estadual Análise de Dados. Estatísticas vitais. Disponível em: <<http://www.seade.gov.br/>>.

SHAO, D., ATUNGULU, G., PAN, Z., YUE, T., ZHANG, A., & CHEN, X. Separation Methods and Chemical and Nutritional Characteristics of Tomato Pomace. **Northwest A&F University**, v. 56, n. 1, p. 260–268, 2013.

SHAO, D., ATUNGULU, G.G., PAN, Z., YUE, T.,ZHANG,A. & LI,X. Study of optimal extraction conditions for achieving high yield and antioxidant activity of tomato seed oil. **Journal of Food Science**, 77, E202-E208, 2012.

SHAO, D., VENKITASAMY, C., LI, X., PAN, Z., SHI, J., WANG, B., MCHUGH, T. H. Thermal and storage characteristics of tomato seed oil. **LWT - Food Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 191–197, 2015.

SHI, J., LE MAGUER, M. Lycopene in tomatoes. Chemical and physical properties affected by food processing. **Reviews Food Science and Nutrition**, 110, pp. 1–42, 2000.

SHI, J., MAGUER, M. LE, KAKUDA, Y., LIPTAY, A., & NIEKAMP, F. Lycopene degradation and isomerization in tomato dehydration. **Food Research International**, v. 32, n. 1, p. 15–21, 1999.

SILVA, J.B.C.; GIORDANO, L DE B. Tomate para processamento industrial. Brasília: **EMBRAPA/Comunicação para transferência de tecnologia**, 168 p, 2000.

SINGLETON, V. L.; & ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, 16 ,144–158, 1965.

SOARES, M.; WELTER, L.; KUSKOSKI, E.M.; GONZAGA, L.; FETT, R.; Compostos fenólicos e atividade antioxidante da casca de uvas Niagára e Isabel. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.30, n.1, p.59-64, 2008.

SOGI, D. S., BATHIA, R., GARG, S. K., & BAWA, A. S. Biological evaluation of tomato waste seed meals and protein concentrate. **Food Chemistry**, 89, 53–56, 2005.

SOUSA, CMM., SILVA, HR., VIEIRA-JR, GM., et al.; Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, 30:351-355. 2007.

SOUZA, D.; GODOY, H. **Caracterização e avaliação da capacidade antioxidante da polpa liofilizada enriquecida com o extrato aquoso da semente de tamarindo (*Tamarindus***

indica). 160 f. Tese (doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2015.

SOUZA, N.; MATSUSHITA, M.; VISENTAINER, J. V. ÁCIDOS GRAXOS: Estrutura, Classificação, **Nutrição e Saúde**. v. 2, n. 2, p. 102–107, 1998.

STRATI, I. F.; OREOPOULOU, V. Recovery of carotenoids from tomato processing by-products – a review. **Food Research International**, v. 65, n. 2014, p. 311–321, 2015.

TAKEOKA, G.R.; L. DAO, S. FLESSA, D.M. GILLESPIE, W.T. JEWELL, B. HEUPNER, D. BERTOW, S.E. EBELER. Processing effects on lycopene content and antioxidant activity of tomatoes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 49 (3), pp. 3713–3717, 2001.

TAN, B.; SODERSTROM, D. N. Qualitative aspects of UV-vis spectrophotometry of beta-carotene and lycopene. **Journal of Chemical Education**, v. 66, n. 3, p. 258, 1989.

TAUNGBODHITHAM, A. K., JONES, G. P., WAHLQVIST, M. L., & BRIGGS, D. R. Evaluation of extraction method for the analysis of carotenoids in fruits and vegetables. **Food Chemistry**, 63, 577–584; 1998.

TEIXEIRA, F.; PICOLLI, L.; HELENA, L. Dietary fibre : The scientific search for an ideal definition and methodology of analysis , and its physiological importance as a carrier of bioactive compounds. **Food Research International**, v. 85, p. 144–154, 2016.

VAN DEN BERG, H., FAULKS, R., GRANADO, H. F., HIRSCHBERG, J., OLMEDILLA, B., SANDMANN, G., et al. The potential for the improvement of carotenoid levels in foods and the likely systemic effects. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 80, 880–912, 2000.

VIRMOND, E.; ROCHA, J.; MOREIRA, R.; JOSÉ, H. Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical conversion: a review, citing Brazil as a case study. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 30, pp. 197–23, 2013.

VISENTAINER, J. V. Aspectos Analíticos da resposta do detector de ionização em chama para ésteres de ácidos graxos em biodiesel e alimentos. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 274–279, 2012.

WANG, C. Y., & CHEN, B. H. Tomato pulp as source for the production of lycopene powder containing high proportion of cis-isomers. **European Food Research and Technology**, 222, 347–353, 2005.

WPTC (World Processing Tomato Council). **World production estimate as of 18 February 2015**. Avignon, France.

XU, Y., & PAN, S. Effects of various factors of ultrasonic treatment on the extraction yield of all-trans-lycopene from red grapefruit (*Citrus paradise* Macf.). **Ultrasonics Sonochemistry**, 20, 1026–1032, 2013.

YAMADA, H. Contributions of pectins on health care. Pectins and pectinases. **Progress in Biotechnology**, 14, 173–190, 1996.

YANG, H., HOLCROFT, J., GLICKMAN, W., BOER, J. G. Conjugated linoleic acids inhibits mutagenesis by 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine in the prostate of Big Blue® rats. **Mutagenesis**, 18:195-200; 2003.

ZUKNIK, M. H., NIK NORULAINI, N. A., MOHD OMAR, A. K. Supercritical carbon dioxide extraction of lycopene: A review. **Journal of Food Engineering**, 112, 253–262, 2012.

ZUORRO, A.; FIDALEO, M.; LAVECCHIA, R. Enzyme-assisted extraction of lycopene from tomato processing waste. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 49, n. 6–7, p. 567–573, 2011.