



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

Iasnaia Maria de Carvalho Tavares

Uva BRS Violeta (BRS Rúbea x IAC 1398-21) e Jambolão
(*Syzygium cumini* (L.)): estudo de alterações químicas e
bioquímicas na produção de suco desidratado pelo processo de
secagem em leito de espuma

São José do Rio Preto
2017

Iasnaia Maria de Carvalho Tavares

Uva BRS Violeta (BRS Rúbea x IAC 1398-21) e Jambolão
(*Syzygium cumini* (L.)): estudo de alterações químicas e
bioquímicas na produção de suco desidratado pelo processo de
secagem em leite de espuma

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: FAPESP – Proc. 2013/19057-2;
Capes demanda social BEX e PDSE

Orientador: Prof. Dr. Roberto da Silva
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Ellen Silva Lago
Vanzela
Co-orientador: Prof. Dr. Isidro Herмосín
Gutiérrez

São José do Rio Preto
2017

Tavares, Iasnaia Maria de Carvalho.

Uva BRS Violeta (BRS Rúbea x IAC 1398-21) e Jambolão (*Syzygium cumini* (L.)): estudo de alterações químicas e bioquímicas na produção de suco desidratado pelo processo de secagem em leito de espuma / Iasnaia Maria de Carvalho Tavares. -- São José do Rio Preto, 2017
201 f. : il., tabs.

Orientador: Roberto da Silva

Coorientador: Ellen Silva Lago Vanzela

Coorientador: Isidro Hermosín Gutiérrez

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Engenharia de alimentos. 2. Suco de uva – Indústria. 3. Uva. 4. Fenóis. 5. Antioxidantes. 6. Jambolão. I. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 664.8.077

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Uva BRS Violeta (BRS Rúbea x IAC 1398-21) e Jambolão (*Syzygium cumini* (L.)): estudo de alterações químicas e bioquímicas na produção de suco desidratado pelo processo de secagem em leito de espuma

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: FAPESP – Proc. 2013/19057-2;
Capes demanda social BEX e PDSE

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Roberto da Silva
UNESP – São José do Rio Preto
Orientador

Profa. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis
UNESP – São José do Rio Preto

Prof^a. Dr^a. Natália Soares Jazantti
UNESP – São José do Rio Preto

Prof^a. Dr^a. Carolina Merhes Dinni
UFTM – Uberaba

Prof^a. Dr^a. Suzana Lucy Nixdorf
UEL - Londrina

São José do Rio Preto
31 de março de 2017

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter aberto todas as portas e ter me dado força todos os dias para transpor as barreiras e vencer todas dificuldades. Aos meus pais e meus irmãos, Goia e João, pelo amor, carinho, apoio e confiança.

Ao meu orientador Roberto, e meu coorientador Isidro, pela oportunidade dada e pela confiança depositada para a execução deste trabalho. Ao professor Sergio da UCLM que me auxiliou em todos os momentos da minha estadia na Espanha.

A Fapesp (processo n° 2013/19057-2), e Capes (demanda social BEX e PDSE processo n° 99999.012757/2013-06) pelas bolsas de estudo concedidas.

A Universidade Estadual Paulista, campus São José do Rio Preto pela formação profissional e disposição de recursos necessários para a realização dos trabalhos A Universidade de Castilla La Mancha - UCLM, Ciudad Real, Espanha pela parceria, por terem me recebido e disponibilizado os recursos necessária para a realização dos trabalhos. A Embrapa, principalmente a estação Experimental de Viticultura tropical de Jales-SP, pelo fornecimento da matéria-prima para realização do trabalho, em especial ao Reginaldo e Teodoro de Souza

As professoras Maria Aparecida e a Natália da UNESP que cederam equipamentos e espaço no laboratório para realização de parte da pesquisa também terem muita paciência, serem muito gentis, amáveis e sanaram muitas dúvidas todas as vezes que precisei. Agradeço ainda a outros professores da UNESP que de alguma forma colaboraram Vânia, Javier, Célia e Maurício Bosco.

Dedico um parágrafo separadamente a minha coorientadora Ellen pois acompanhou de perto com muita paciência e dedicação, fazendo parte de todos os conhecimentos adquiridos e descobertas realizadas.

As minhas companheiras queridas de laboratório de Frutas e Hortaliças, Taty, Lud, Bia e Karina, que pela amizade e todas as horas e trabalhos extras, e ao Ginaldo que nos apoia no laboratório. Em especial a Tuany, Paty, Yara e Carol, que estiveram mais perto na bancada e fora dela. As pessoas, amigos e funcionários da Espanha também, Mariana, Daniel, Griselda, Nathalia, Naiane, Fernanda, Flavio, Mundi e Mari e a Sueli e ao Luiz aqui no Brasil. A todos meus amigos e companheiros de Laboratório de Bioquímica e Microbiologia Aplicada e todos os amigos da pós graduação. Algumas pessoas em especial, queria muito agradecer a meu amigo brilhante Mauricio, que me guiou muitíssimas vezes que estive perdida. Ao Sidney, Gisele Fernanda, Suzani, Jenifer, Luciene e Jefferson pela amizade. E todos os outros amigos não citados mas que se sintam incluídos que ajudaram de alguma forma.

RESUMO GERAL

O jambolão (*Syzygium cumini* (L.)) e a uva BRS Violeta (BRS Rúbea x IAC 1398-21) são frutas com potencial para o desenvolvimento de produtos desidratados com elevada concentração de compostos fenólicos. Assim, este estudo constituiu-se de três objetivos principais: obter produtos desidratados a partir de sucos de jambolão e da uva BRS Violeta pelo processo de secagem em leito de espuma por ar quente a 60, 70 e 80 °C e por liofilização (controle); b) estudar as alterações químicas (compostos fenólicos totais (CFT), atividade antioxidante (AA)), físicas (cor) e bioquímicas (atividade enzimática de polifenol oxidase (PPO), peroxidase (POD) e pectinametilesterase (PME)) após processamento das frutas na forma de sucos e produtos desidratados; c) estudar as alterações qualitativas e quantitativas dos compostos fenólicos sofridas pelas frutas após processamento na forma de sucos e produtos desidratados, bem como durante armazenamento (150 dias) a 4, 25 e 35 °C dos produtos desidratados utilizando um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodo acoplado à sistema de ionização por eletronebulização e espectrômetro de massas (CLAE-DAD-SIE-EM/EMⁿ). Para obtenção dos produtos desidratados, primeiramente, obteve-se os sucos das frutas e estes foram adicionados em formulações contendo emulsificantes, estabilizantes e antiulectantes visando obtenção de espumas estáveis e aptas ao processo de secagem. Após etapa de secagem nas três temperaturas, verificou-se, para ambas as frutas, que as espumas desidrataram a 80 °C com maior rapidez e apresentaram concentração de compostos fenólicos similares as obtidas a 60 e 70 °C. Foi constatada a presença de PPO, POD e PME nas duas frutas e, após seus processamentos para obtenção dos sucos, observou-se reduções significativas nas atividades, principalmente, das PPO e POD da uva BRS Violeta. Já para os produtos desidratados contendo os sucos de ambas frutas, a inativação das três enzimas foi de 100%. Nos sucos do jambolão e da uva observou-se maior degradação das antocianinas do que dos flavonóis, todavia, houve efeito positivo sobre os derivados dos ácidos hidroxicinâmicos (DAHC) das uvas e sobre os taninos hidrolisáveis do jambolão. Nos produtos desidratados obtidos a partir das duas frutas foi observado que a secagem a 70 °C foi a mais adequada no sentido de preservação dos

compostos fenólicos e redução do tempo de processo. Também foi observado que: as antocianinas foram afetadas negativamente pela elevação da temperatura de secagem; os DAHC e os flavonóis foram mais sensíveis aos processos oxidativos; e, os taninos hidrolisáveis foram mais sensíveis ao tempo de aquecimento na etapa de desidratação. Apesar da degradação ocorrida durante o processamento das frutas, os produtos obtidos não diferiram muito em seu perfil qualitativo de compostos fenólicos e ainda apresentaram considerável concentração de CFT e boa AA. Quanto as características de cor, os produtos desidratados de suco de jambolão tiveram coloração tendendo a violeta e os de uva tendendo a vermelho. Os resultados do armazenamento dos produtos desidratados ao longo de 150 dias a 4, 25 e 35 °C demonstraram que os compostos fenólicos presentes no produto desidratado obtido a partir do suco de jambolão foram mais estáveis que os presentes no produto obtido a partir do suco de uva. Embora tenham ocorrido perdas de compostos fenólicos nos produtos desidratados, especialmente de antocianinas na temperatura de 35 °C (36-45% e 8-9% para uva e jambolão, respectivamente), ambos os produtos ainda apresentaram concentrações de compostos fenólicos finais consideráveis, encorajando os estudos de sua utilização como ingredientes saudáveis em diferentes produtos alimentícios.

Palavras-chave: Compostos fenólicos. Atividade antioxidante. HPLC-DAD-ESI-MSⁿ. Enzimas endógenas. Jambolão. Uva BRS Violeta.

ABSTRACT

Jambolan (*Syzygium cumini* (L.)) and BRS Violeta (BRS Rúbea x IAC 1398-21) cultivar grapes are fruits with the potential for the development of dehydrated products with a high concentration of phenolic compounds. And so, this study consisted of three main objectives: (a) to obtain dehydrated products from the jambolan and BRS Violeta grape juices using the foam mat drying process by hot air at 60, 70 and 80 ° C and lyophilization (control); (b) study the chemical (total phenolic compounds (TPC), antioxidant activity (AA)), physical (color) and biochemical (enzymatic activity of polyphenol oxidase (PPO), peroxidase (POD) and pectinamethylesterase (PME)) changes after processing the fruit into juice and then dehydrated products; and (c) to study the qualitative and quantitative changes in the phenolic compounds after processing the fruit into juices and then dehydrated products, as well as during storage of the dehydrated products (150 days at 4, 25 and 35 °C) using high-performance liquid chromatography with a diode array detector coupled to a mass spectrometer with an electrospray ionization system (HPLC-DAD-EIS-MS/MSⁿ). To obtain the dehydrated products, fruit juices were first obtained and these were added into formulations containing emulsifiers, stabilizers and anti-humectants in order to obtain stable foams suitable for the drying process. After drying at the three temperatures, it was found, for both fruits, that the foams dehydrated faster at 80 °C but still presented a concentration of phenolic compounds similar to those obtained at 60 and 70 °C. PPO, POD and PME were present in the two fruits and, after their processing to obtain the juices, there were significant reductions in their activities, mainly the PPO and POD of the BRS Violeta grape. For the dehydrated products of both fruits, there was total (100%) inactivation of all three enzymes. In both the jambolan and grape juices, there was a greater degradation of the anthocyanins than of the flavonols, however, there was a positive effect on the derivatives of the hydroxycinnamic acids (DAHC) of the grapes and on the hydrolysable tannins of the jambolan. In the dehydrated products obtained from the two fruits, drying at 70 ° C was the most adequate in terms of preservation of the phenolic compounds and reduction of the process time. The anthocyanins were

negatively affected by the elevation of the drying temperature and the DAHC and flavonols were more sensitive to oxidative processes and the hydrolysable tannins were more sensitive to the heating time in the dehydration step. Despite the degradation that occurred during processing, the products did not differ much in their qualitative profile of phenolic compounds and still presented a considerable TPC concentration and good AA. As for the color characteristics, the dehydrated products from jambolan juice had coloring tending to violet and those from grapes tending to red. The storage of dehydrated products over 150 days at 4, 25 and 35 °C showed that the phenolic compounds present in the dehydrated product obtained from the jambolan juice were more stable than those present in the product obtained from the grape juice. Although there were losses of phenolic compounds in the dehydrated products, especially anthocyanins at 35 °C (36-45% and 8-9% for grapes and jambolan, respectively), both products still had considerable final concentrations of phenolic compounds, which should encourage further studies of their use as healthy ingredients in different food products.

Keywords: Phenolic compounds. Endogenous enzymes. Antioxidant activity. HPLC-DAD-EIS-MSⁿ. Jambolan, BRS Violeta grape.

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 – Estrutura básica do flavonoides.....	30
Figura 1.2 – Exemplos de alguns compostos flavonoides.....	30
Figura 1.3 – Exemplos de alguns compostos não flavonoides.....	31
Figura 1.4 - Diferentes formas de equilíbrio das antocianinas em meio aquoso.....	32
Figura 1.5 - Exemplo de algumas antocianidinas (forma de cátion flavílio) mais comuns.....	33
Figura 1.6 - Estrutura de algumas antocianinas.....	33
Figura 1.7 – Exemplo da estrutura de alguns flavonóis.....	34
Figura 1.8 - Estrutura química dos principais taninos.....	35
Figura 1.9 - Estrutura química de alguns derivados do ácido hidroxicinâmico..	35
Figura 1.10 – Uva BRS Violeta.....	38
Figura 1.11 – Fruto do jambolão.....	39
Figura 1.12 – Imagens ilustrativas da panela de extração de suco a vapor.....	43
Figura 2.1 - Variação da densidade (A) e expansão (B) das espumas contendo suco de jambolão e de uva BRS Violeta em função da concentração de emulsificante Emustab (EM) (Teste 2).....	69
Figura 2.2 - Variação do percentual de estabilidade das espumas contendo suco de jambolão (A) e suco de uva BRS Violeta (B) em função da concentração de Emustab (EM) (Teste 2).	71
Figura 2.3 - Variação da densidade (A) e expansão (B) das espumas contendo suco de jambolão e de uva BRS Violeta em função da concentração de emulsificante Emustab (EM) com concentrações fixas de SLN (Teste 3).....	71
Figura 2.4 - Variação do percentual de estabilidade das espumas contendo suco de jambolão (A) e uva BRS Violeta (B) em função da concentração de	

Emustab (EM) com concentrações fixas de SLN (Teste 3).....	73
Figura 2.5 - Variação da densidade (A) e expansão (B) das espumas contendo suco de jambolão e suco da uva BRS Violeta em função da concentração de EM (2,5 a 12,5%) e das concentrações fixas de SLN e MA específicas para cada suco de fruta (T4).....	76
Figura 2.6 - Variação do percentual de estabilidade das espumas contendo suco de jambolão (A) e uva BRS Violeta (B) em função da concentração de EM (2,5 a 12,5%) e das concentrações fixas de SLN e MA específicas para cada suco de fruta (T4).....	78
Figura 2.7 - Pós e respectivas espumas obtidas a partir dos sucos de jambolão (A) e uvas BRS Violeta (B).....	79
Figura 2.8. Perda de água em porcentagem por tempo de secagem das espumas do suco de jambolão (A) e uva BRS Violeta (B).....	81
Figure 4.1 - On-line DAD spectra of compounds released after acidic hydrolysis of jambolan hydrolysable tannins: a) gallic acid (GA) and its methyl ester (GA-Me); b) ellagic acid (EA), valoneic acid dilactone methyl ester (VA-Me) and its isomer (iso-VA-Me).....	124
Figure 4.2 - MS/MS spectra in negative ionization mode of: a) gallic acid methyl ester (GA-Me); b) ellagic acid (EA); c) vanoleic acid dilactone methyl ester (VA-Me); d) isomer of valoneic acid dilactone methyl ester (iso-VA-Me; very likely, sanguisorbic acid dilactone methyl ester).....	124
Figure 4.3 - DAD-chromatogram and MS extracted ion chromatograms (EICs) corresponding to the acidic hydrolysis products obtained from the hydrolysable tannins present in jambolan juice: a) DAD-chromatogram (extracted at 280 nm); b), EIC (extracted at $m/z = 169$) showing gallic acid (GA); c) EIC (extracted at $m/z = 183$) showing gallic acid methyl ester (GA-Me); d) EIC (extracted at $m/z = 301$) showing ellagic acid (EA); e) EIC (extracted at $m/z = 483$) showing valoneic acid dilactone methyl ester (VA-Me) and its isomer (iso-VA-Me). The predominance of methyl ester derivatives among the hydrolysis products is because the reaction was carried out in a methanolic medium.....	127

Figura 6.1 - Análise de componentes principais aplicada às proporções molares das antocianinas presentes nos produtos desidratados contendo suco de uva BRS Violeta em relação ao tempo (0, 120 e 150 dias) e temperatura (4, 25 e 35 °C) de armazenamento.....	180
Figura 6.2 - Análise de componentes principais aplicada às proporções molares das antocianinas presentes no produto desidratado contendo suco de jambolão em relação ao tempo (0, 120 e 150 dias) e temperatura (4, 25 e 35 °C) de armazenamento.....	184
Figura 6.3 - Análise de componentes principais aplicada às proporções molares dos flavonóis presentes no produto desidratado contendo suco de uva em relação ao tempo (0, 120 e 150 dias) e temperatura (4, 25 e 35 °C) de armazenamento.....	186
Figura 6.4 - Análise de componentes principais aplicada às proporções molares dos flavonóis presentes no produto desidratado contendo suco de jambolão em relação ao tempo (0, 120 e 150 dias) e temperatura (4, 25 e 35 °C) de armazenamento.....	189
Figura 6.5. Análise de componentes principais aplicada às proporções molares dos derivados do ácido hidroxicinâmico no produto desidratado contendo suco de jambolão em relação ao tempo (0, 120 e 150 dias) e temperatura (4, 25 e 35 °C) de armazenamento.....	187
Figura 6.6 - Total de antocianinas nos produtos desidratados contendo suco de uva (a) e de jambolão (b) armazenados a 4, 25 e 35 °C durante 150 dias...	190
Figura 6.7 - Antocianinas poliméricas nos produtos desidratados contendo suco de uva (a) e de jambolão (b) estocados a 4, 25 e 35 °C durante 150 dias	191
Figura 6.8 - Compostos fenólicos totais e atividade antioxidante pelos métodos de DPPH e FRAP nos produtos desidratados contendo suco de uva (1a, b e c) e de jambolão (2a, b e c) armazenados a 4, 25 e 35 °C durante 150 dias.....	192

LISTA DE TABELAS

	Pág.
<p>Tabela 2.1 - Concentrações em porcentagem (% , m/m) de Emustab® (EM), Super Liga Neutra (SLN) e Maltodextrina 10 DE (MA) utilizadas no Teste 4 para os diferentes sucos de frutas.....</p>	75
<p>Tabela 2.2 - Tempos médios de secagem a 60, 70 e 80°C das espumas dos sucos de jambolão e da uva BRS Violeta.....</p>	79
<p>Tabela 2.3 - química das matérias primas e sucos de uva BRS Violeta e de jambolão.....</p>	82
<p>Tabela 2.4 - Caracterização química dos produtos desidratados a partir de suco de uva BRS Violeta e de jambolão.....</p>	85
<p>Tabela 3.1 - Atividade enzimática da polifenoloxidase (PPO), da peroxidase (POD) e da pectinametilesterase (PME) das frutas <i>in natura</i>, sucos e pós da uva BRS Violeta e do jambolão.....</p>	101
<p>Table 4.1 - MS/MS spectral characteristics of anthocyanins identified in jambolan fruit, juice and juice dried powders (by lyophilization and foam mat drying at 60, 70 and 80 °C) by HPLC-DAD-ESI-MS/MS (positive ionization mode), molar ratio (percentage of each individual anthocyanin regarding the total content) and total concentration (as equivalents of malvidin 3,5-diglucoside). Given as mean value ± standard deviation (n = 3).....</p>	118
<p>Table 4.2 - Flavonols in jambolan fruit, juice and juice dried powders (by lyophilization and foam mat drying at 60, 70 and 80 °C) by HPLC-DAD-ESI-MS/MS (negative ionization mode). Mass spectrum data, molar profiles (percentage of each individual flavonol regarding the total content), and total concentrations (as equivalents of myricetin 3-glucoside). Given as mean values ± standard deviation (n = 3).....</p>	121
<p>Table 4.3 - On-line DAD spectra of compounds released after acidic hydrolysis of jambolan hydrolysable tannins: a) gallic acid (GA) and it methyl ester (GA-Me); b) ellagic acid (EA), valoneic acid dilactone methyl ester (VA-Me) and its isomer (iso-VA-Me).....</p>	125

Table 4.4 - Concentration of total phenolics and antioxidant activity of samples of fruit, its juice, lyophilized powder and foam mat powder dried at temperatures of 60, 70 and 80 °C.....	129
Table 4.5 - Color parameters (L^* , C^* , h^*) of products derived from the jambolon (juice, and dehydrated foams by freeze-drying and foam bed drying at 60, 70 and 80 °C).....	131
Tabela 5.1 - Características espectrais EM/EM das antocianinas identificadas na uva BRS Violeta, suco e produtos desidratados (por liofilização e por secagem em leito de espuma a 60, 70 e 80 °C) por CLAE-DAD-SIE-EM/EM (modo positivo de ionização), proporção molar (porcentagem de cada antocianina individual em relação ao teor total) e concentração total (em equivalentes de malvidina 3,5-diglicosídeo). Dado como valor médio \pm desvio padrão (n = 3).....	145
Tabela 5.2 - Flavonóis na uva BRS Violeta, sucos e produtos desidratados (por liofilização e secagem em leito de espuma a 60, 70 e 80 °C) por CLAE-DAD-SIE-EM/EM (modo ionização negativo). Dados de espectro de massa, proporção molar (porcentagem de cada flavonol individual em relação ao teor total) e concentração total (em equivalentes de quercitina 3-glicosídeo). Dado como valor médio \pm desvio padrão (n = 3).....	150
Tabela 5.3 - Características espectrais EM/EM dos derivados de ácido hidroxicinâmico (DAHC) identificadas na uva BRS Violeta, suco e produtos desidratados (por liofilização e por secagem em leito de espuma a 60, 70 e 80 °C) por CLAE-DAD-SIE-EM/EM (modo positivo de ionização), proporção molar (porcentagem de cada antocianina individual em relação ao teor total) e concentração total (em equivalentes de ácido caftárico). Dado como valor médio \pm desvio padrão (n = 3).....	153
Tabela 5.4 - Concentração de CFT e AA de uva BRS Violeta, suco e produtos desidratados (por liofilização e por secagem em leito de espuma a 60, 70 e 80 °C).....	156

Tabela 5.5 - Dados de cor (L^* , C^* , h^*) das amostras de suco e produtos desidratados por secagem a 60, 70 e 80 °C e por liofilização.....	158
Tabela 6.1 - Características espectrais EM/EM das antocianinas identificadas nos produtos desidratados a partir de suco de uva BRS Violeta, por secagem em leite de espuma, analisados em 0, 120 e 150 dias de estocagem a 4, 25 e 35 °C por CLAE-DAD-SIE-EM/EM (modo positivo de ionização), proporção molar (porcentagem de cada antocianina individual em relação ao teor total) e concentração total (em equivalentes de mv35diglc). Dado como valor médio \pm desvio padrão (n = 3).....	178
Tabela 6.2 - Características espectrais EM/EM das antocianinas identificadas nos produtos desidratados a partir de suco jambolão, por secagem em leite de espuma, analisados em 0, 120 e 150 dias de estocagem a 4, 25 e 35 °C por CLAE-DAD-SIE-EM/EM (modo positivo de ionização), proporção molar (porcentagem de cada antocianina individual em relação ao teor total) e concentração total (em equivalentes de mv35diglc). Dado como valor médio \pm desvio padrão (n = 3).....	180
Tabela 6.3: Características espectrais EM/EM dos flavonóis identificados nos produtos desidratados a partir de suco de uva BRS Violeta por secagem em leite de espuma, analisados em 0, 120 e 150 dias de armazenamento a 4, 25 e 35 °C por CLAE-DAD-SIE-EM/EM (modo negativo de ionização), proporção molar (porcentagem de cada flavonol individual em relação ao teor total) e concentração total (em equivalentes de Q3glc. Dado como valor médio \pm desvio padrão (n = 3).....	181
Tabela 6.4 - Características espectrais EM/EM dos flavonóis identificados nos produtos desidratados a partir de suco de jambolão por secagem em leite de espuma, analisados em 0, 120 e 150 dias de armazenamento a 4, 25 e 35 °C por CLAE-DAD-SIE-EM/EM (modo negativo de ionização), proporção molar (porcentagem de cada flavonol individual em relação ao teor total) e concentração total (em equivalentes de M3glc). Dado como valor médio \pm desvio padrão (n = 3).....	182

Tabela 6.5 - Características espectrais EM/EM dos derivados do ácido hidroxicinâmico (DAHC) identificados nos produtos desidratados a partir de suco de uva BRS Violeta por secagem em leito de espuma, analisados em 0, 120 e 150 dias de estocagem a 4, 25 e 35 °C por CLAE-DAD-SIE-EM/EM (modo negativo de ionização), proporção molar (porcentagem de cada DAHC individual em relação ao teor total) e concentração total (em equivalentes de ácido caftárico). Dado como valor médio ± desvio padrão (n = 3).....	187
Tabela 6.6 - Parâmetros da cinética de degradação e energia de ativação (E_a) das antocianinas presentes nos produtos desidratados contendo suco de uva e de jambolão armazenados a 4, 25 e 35 °C durante 150 dias.....	191
Tabela 6.7 - Parâmetros de cor L^* , h^* e C^* das amostras de produtos desidratados contendo suco uva armazenados a 4, 25 e 35 °C durante 150 dias.....	195
Tabela 6.8 - Parâmetros de cor L^* , h^* e C^* das amostras de produtos desidratados contendo suco jambolão armazenados a 4, 25 e 35 °C durante 150 dias.....	195

LISTA DE ABREVIATURAS

35diglc	3,5-diglicosídeo/3,5-diglucosylated
3-glc	3-glicosídeo/3-glucoside
AA	Atividade antioxidante/antioxidant activity
Acglc	6"-acetil-glicosídeo
AP	Antocianinas polimerizadas
AT	Antocianinas totais
C	<i>Cis</i>
C*	Chroma
Cfglc	6"-cafeoil-glicosídeo
CFT	Compostos fenólicos totais
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
Cmglc	6"-cumaril- glicosídeo
CP	Componente principal
Cy	Cianidina/cyaniding
DAD	Detectores de arranjo de diodos/diode array detector
DAHC	Derivados do ácido hidroxicinâmico
Dp	Delfinidina/delphinidin
DPPH	2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl
EM	Emustab®
EM ⁿ	Espectrometria de massas
ESI	Electrospray ionization system
Fe ₂ SO ₄	Sulfato ferroso
FRAP	Ferric reducing antioxidant power
Gal	Galactosídeo/galactoside
Glc	Glicosídeo/glucoside
glcU	Glucurônídeo/glucuronide
GRP	2-S-glutationil- <i>trans</i> -caftárico
<i>h</i> *	Hue
H ₂ O ₂	peróxido de hidrogênio
HPLC	High-performance liquid chromatography

I	Isoramnetina
SIE	Sistema de ionização eletrospray
L	Laricitrin/laricitrin
<i>L*</i>	Luminosidade
M	Miricetina/myricetin
MA	Maltodextrina
MS ⁿ	Mass spectrometry
Mv	Malvidina/malvidin
ND	Não detectado
NQ	not quantified
Pent	Pentósídeo/pentoside
pH	Potencial hidrogeniônico
PME	Pectinametilesterase
Pn	Peonidina/peonidin
POD	Peroxidase
PPO	Polifenoloxidase
Pt	Petunidina/petunidin
PVP	Polivinilpirrolidona
Q	Quercetina
Rhm	Ramnosídeo/rhamnoside
S	Siringetina/syringetin
SLN	Super liga neutra®
SST	Sólidos solúveis totais
<i>T</i>	<i>Trans</i>
TPC	Total phenolic content
Trolox	6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchromane-2-carboxylic acid
TSS	Total Soluble solids
TTA	Titrateable total acidity

SUMÁRIO

	Pág.
RESUMO GERAL	
ABSTRACT	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE ABREVIACÕES	
1 INTRODUÇÃO GERAL	23
2 OBJETIVOS.....	25
2.1 Objetivo geral.....	25
2.2 Objetivos específicos.....	25
3 ESTRUTURA DA TESE.....	26
CAPÍTULO 1: Revisão de literatura	
1. COMPOSTOS FENÓLICOS.....	29
2. PRINCIPAIS COMPOSTOS FENÓLICOS PRESENTES NAS FRUTAS.....	29
3. FRUTAS.....	36
3.1. Uvas e uva BRS Violeta.....	36
3.2. Jambolão.....	38
4. PROCESSAMENTO DAS FRUTAS.....	40
4.1. Processamento de frutas na forma de suco.....	42
4.2. Processamento de frutas na forma de produto desidratado (pó).....	44
7. REFERÊNCIAS.....	47
CAPÍTULO 2: Desidratação de sucos de frutas pelo método de secagem em leito de espuma: testes de espuma e de secagem	
RESUMO.....	61
1. INTRODUÇÃO.....	62
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
2.1. Matérias-primas e materiais.....	63
2.2. Produção dos sucos de fruta.....	64
2.3. Determinação das formulações adequadas para obtenção de espumas estáveis aptas para processo de secagem.....	64

2.3.1. Teste de capacidade de incorporação de ar dos sucos de jambolão e uva BRS Violeta.....	64
2.3.2. Avaliação da qualidade das espumas contendo sucos de jambolão e de uva BRS Violeta e espumante.....	65
2.3.3. Avaliação da qualidade das espumas contendo sucos de jambolão e de uva BRS Violeta, espumante e estabilizante.....	66
2.3.4. Obtenção do produto desidratado.....	67
2.4. Caracterização química parcial das frutas, sucos e produtos desidratados produzidos.....	67
2.5. Análise estatística.....	68
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
3.1. Determinação das melhores formulações para obtenção de espumas estáveis de jambolão e de BRS Violeta.....	68
3.2. Caracterização química parcial das matérias-primas e dos sucos e produtos desidratados produzidos.....	82
4. CONCLUSÃO.....	86
5. BIBLIOGRAFIA.....	86

CAPÍTULO 3: Alterações bioquímicas na desidratação de sucos de uva BRS Violeta (BRS Rúbea x IAC 1398-21) e jambolão (*Syzygium cumini* (L.)) pelo processo de secagem em leito de espuma.

RESUMO.....	94
1. INTRODUÇÃO.....	95
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	97
2.1. Matérias-primas.....	97
2.2. Obtenção dos sucos.....	97
2.3. Obtenção dos produtos desidratados.....	97
2.4. Obtenção dos extratos enzimáticos das matérias-primas.....	97
2.4.1. Protocolo para extração de PPO e POD.....	97
2.4.2. Protocolo para extração de PME.....	98
2.5. Obtenção dos extratos enzimáticos obtidos dos produtos derivados.....	98
2.5.1. Sucos.....	98

2.5.2. <i>Produtos desidratados</i>	99
2.6. Determinação das atividades enzimáticas.....	99
2.6.1. <i>PPO</i>	99
2.6.2. <i>POD</i>	99
2.6.3. <i>PME</i>	100
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	100
4. CONCLUSÃO.....;	103
5. REFERÊNCIAS.....	104

CAPÍTULO 4: Dehydration of jambolan juice (*Syzygium cumini* (L.)) using the foam mat drying process: quantitative and qualitative changes in the phenolic compounds.

ABSTRACT.....	109
1. INTRODUCTION.....	110
2. MATERIALS AND METHODS.....	111
2.1. Chemical.....	111
2.2. Jambolan fruit samples.....	112
2.3. Dehydrated jambolan products preparation.....	112
2.4. Preparation of the samples for the determination of the phenolic compounds.....	113
2.5. Determination of the qualitative and quantitative profile of anthocyanins, flavonols and hydrolysable tannins using HPLC-DAD-ESI- MS ⁿ	113
2.6. Determination of the total phenolic content (TPC) and the antioxidant activity (AA).....	115
2.7. Color Parameters.....	116
2.8. Statistical Analysis.....	116
3. RESULTS AND DISCUSSION.....	116
3.1. Processing time and drying temperature.....	116
3.2. Anthocyanins.....	116
3.3. Flavonols.....	120
3.4. Hydrolysable Tannins.....	123

3.5. Determination of Total Phenolic Compounds (TPC) and Antioxidant Activity (AA).....	129
3.6. Color Parameters.....	130
4. CONCLUSIONS.....	131
5. REFERENCES.....	132

CAPÍTULO 5: Desidratação de suco de uva BRS Violeta (BRS Rúbea x IAC 1398-21) pelo processo de secagem em leito de espuma: alterações quantitativas e qualitativas dos compostos fenólicos

RESUMO.....	137
1. INTRODUÇÃO.....	138
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	139
2.1. Reagentes químicos.....	139
2.2. Uva BRS Violeta.....	139
2.3. Preparação dos sucos e produtos desidratados de uva BRS Violeta	139
2.4. Preparo das amostras para determinação dos compostos fenólicos.	140
2.5. Determinação do perfil qualitativo e quantitativo das antocianinas, flavonóis e derivados do ácido hidroxicinâmico (DAHC) por CLAE-DAD-SIE-EM ⁿ	141
2.6. Determinação de compostos fenólicos totais (CFT) e atividade antioxidante (AA).....	142
2.7. Parâmetros de cor.....	143
2.8. Análises Estatísticas.....	143
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	143
3.1. Antocianinas.....	143
3.2. Flavonóis.....	149
3.3. Derivados do ácido hidroxicinâmico (DAHC).....	152
3.4. Compostos fenólicos totais (CFT) e atividade antioxidante (AA).....	155
3.5. Parâmetros de cor.....	158
4. CONCLUSÃO.....	159
5. REFERÊNCIAS.....	159

CAPÍTULO 6: Monitoramento das alterações quantitativas e qualitativas dos compostos fenólicos em produtos desidratados a base de suco de uva BRS Violeta (BRS Rúbea x IAC 1398-21) e suco de jambolão (*Syzygium cumini* (L.)) durante o armazenamento sob diferentes temperaturas.

RESUMO.....	164
1. INTRODUÇÃO.....	165
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	166
2.1. Reagentes químicos.....	166
2.2. Frutas.....	167
2.3. Obtenção dos produtos desidratados.....	167
2.4. Monitoramento das alterações dos compostos fenólicos, atividade antioxidante e cor dos produtos desidratados contendo os sucos de BRS Violeta e de jambolão durante armazenamento em diferentes temperaturas.....	168
2.4.1. <i>Alteração do perfil qualitativo e quantitativo de antocianinas, flavonóis, e derivados do ácido hidroxicinâmico (DAHC) presentes nos produtos desidratados por CLAE-DAD-SIE-EMⁿ.....</i>	168
2.4.2. <i>Evolução dos compostos fenólicos totais (CFT), antocianinas totais (AT) e poliméricas (AP) atividade antioxidante (AA) e cor.....</i>	170
2.5. Análises Estatísticas.....	171
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	172
3.1. Alteração do perfil qualitativo e quantitativo de antocianinas, flavonóis, e derivados do ácido hidroxicinâmico (DAHC)) presentes nos produtos desidratados por CLAE-DAD-SIE-EM ⁿ	172
3.1.1. <i>Antocianinas presentes nos produtos desidratados contendo sucos de uva e de jambolão.....</i>	172
3.1.2. <i>Flavonóis presentes nos produtos desidratados de suco de uva e de jambolão.....</i>	180
3.1.3. <i>Derivados do ácido hidroxicinâmico (DAHC) para os produtos desidratados de uva.....</i>	186
3.2. Evolução dos compostos fenólicos totais (CFT), antocianinas totais (AT) e poliméricas (AP) atividade antioxidante (AA) e cor.....	189
3.2.1 <i>Antocianinas totais (AT) e polimerizadas (AP).....</i>	189

3.2.2. <i>Compostos fenólicos totais (CFT) e atividade antioxidante (AA)....</i>	191
3.2.3. <i>Parâmetros de cor.....</i>	194
4. CONCLUSÃO.....	196
5. REFERÊNCIAS.....	196
4.CONCLUSÕES GERAIS.....	200

1 INTRODUÇÃO GERAL

O consumo de frutas e produtos derivados não é apenas resultado de gosto e preferência pessoal, mas tornou-se uma preocupação de saúde devido ao seu consumo proporcionar comprovados benefícios adicionais à saúde. A demanda por estes alimentos, aliados à crescente rejeição por produtos sintéticos, que podem causar reações adversas, especialmente em crianças, são tendências importantes que vêm delineando estratégias na indústria de alimentos. Neste contexto, é grande o interesse pelo desenvolvimento tecnológico de produtos desidratados a base de polpas e sucos de frutas na forma de pó aptos para uso como ingredientes em diversos produtos. O emprego da desidratação, além de representar uma forma de estender a vida útil e de minimizar a perda do valor comercial de produtos perecíveis como as frutas *in natura*, quando adequadamente empregado. Auxilia também na preservação da qualidade nutricional e funcional contida nas matérias-primas originais.

A técnica de secagem em leito de espuma tem sido muito empregada nos últimos anos em trabalhos de desidratação de sucos e polpas de frutas. É um processo pelo qual um líquido ou semilíquido é batido para formar espuma estável, pela adição de aditivos se necessário e, subsequentemente, desidratado por meios térmicos. As principais vantagens da técnica, quando comparada com a secagem por pulverização ou utilizando tambor de secagem, são as temperaturas mais baixas e tempos mais curtos de secagem, o que mantém consideravelmente a qualidade dos produtos. Por outro lado, uma dificuldade que tem sido observada com este processo é a falta de estabilidade da espuma durante o ciclo de aquecimento, pois, se a espuma não permanece estável, ocorre coalescência, causando prejuízos à operação de secagem.

Diversos estudos têm sido conduzidos, a fim de determinar as melhores condições de processamento de frutas. Há no Brasil, ainda uma grande diversidade de frutas ricas em compostos bioativos, muitas vezes subexploradas, que apresentam potencial para esta aplicabilidade pela indústria de alimentos, podendo representar uma importante fonte de renda para a população local. Dentre as frutas ricas nestes compostos que apresentam potencial de processamento pela indústria alimentícia, se destacam o Jambolão (*Syzygium cumini*) e a uva BRS Violeta (BRS

Rúbea x IAC 1398-21). Estas frutas apresentam elevada concentração de compostos fenólicos (antocianinas, flavonóis, flavan-3-óis, ácidos fenólicos e estilbenos), compostos estes que estão entre os mais investigados e revisados devido às alegações de possíveis propriedades funcionais. Dentre estas destacam-se a atividade antioxidante, associada à prevenção de doenças como o câncer, atividade anti-inflamatória e antimicrobiana. Durante as etapas de processo para obtenção da polpa ou suco desidratado, no entanto, os compostos fenólicos presentes nas frutas podem sofrer inúmeros processos degradativos de origem química e enzimática, que podem levar à formação de novos compostos com coloração e atividade biológica diferentes dos originalmente presentes nas frutas. Dentre as técnicas analíticas empregadas para identificar estes compostos, a cromatografia líquida de alta eficiência com detectores de arranjo de diodos acoplada à espectrometria de massas por sistema de ionização eletrospray (CLAE-DAD-SIE-EM/EMⁿ) tem se destacado pela excelente reprodutibilidade, alta resolução, alta sensibilidade e alta precisão.

O conhecimento qualitativo e quantitativo das possíveis alterações dos compostos fenólicos presentes nestas frutas durante o processamento na forma de suco e produtos desidratados, bem como durante o armazenamento, é de capital importância para iniciar uma avaliação sobre sua aplicabilidade e suas possibilidades comerciais. Até o presente momento, não há relatos na literatura sobre as alterações na composição fenólica dos produtos desidratados de tais frutas sob o processo de secagem indicado. Neste trabalho foram apresentados os procedimentos para o desenvolvimento da técnica de secagem por leito de espuma destes produtos (jambolão e uva BRS Violeta), bem como a avaliação de seu efeito sobre os compostos bioquímicos (polifenol oxidase, peroxidase e pectinametilesterase) e químicos (compostos fenólicos) nos respectivos produtos desidratados obtidos.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O presente estudo teve como objetivos: a) obter produtos desidratados a partir de sucos de jambolão e da uva BRS Violeta pelo processo de secagem em leito de espuma; b) estudar as alterações químicas e bioquímicas durante a desidratação destes sucos; c) estudar a vida útil dos produtos desidratados.

2.1. Objetivos específicos

- 1) Caracterizar química e fisicamente as frutas *in natura* e os seus sucos obtidos por extração a vapor. Estas análises incluíram: umidade; sólidos solúveis totais (STT), potencial hidrogeniônico (pH), acidez total titulável, compostos fenólicos totais (CFT) e atividade antioxidante (AA).
- 2) Definir as melhores formulações contendo os sucos de frutas para obtenção de espuma estável para o processo de secagem. Nesta etapa as seguintes análises foram realizadas: densidade, expansão, estabilidade das espumas, além de ensaios preliminares de secagem nas temperaturas de 60, 70 e 80 °C;
- 3) Determinar a atividade das enzimas polifenol oxidase (PPO), peroxidase (POD) e pectinametilesterase (PME) presentes nas frutas *in natura* e monitorar suas atividades residuais após a obtenção dos sucos e produtos desidratados;
- 4) Determinar a composição fenólica detalhada das frutas (uva BRS Violeta e jambolão), bem como dos produtos derivados (sucos e produtos desidratados) utilizando CLAE-DAD-SIE-EM/EMⁿ;
- 5) Determinar o conteúdo de CFT, AA e parâmetros de cor destes produtos;
- 6) Monitorar as alterações qualitativas e quantitativas dos compostos fenólicos, cor e AA dos produtos desidratados ao longo de 150 dias de armazenamento em diferentes temperaturas (4, 25 e 35 °C).

3 ESTRUTURA DA TESE

Os resultados obtidos nesta tese foram organizados em seis capítulos visando uma melhor distribuição e entendimento dos assuntos abordados.

CAPÍTULO 1: *Revisão de literatura.*

Neste Capítulo é apresentada uma revisão sobre as características químicas e bioquímicas dos principais compostos fenólicos presentes nas frutas estudadas e nos produtos derivados, bem como, um entendimento básico sobre a tecnologia empregada para obtenção dos sucos e dos produtos desidratados.

CAPÍTULO 2: *Desidratação de sucos de frutas pelo método de secagem em leito de espuma: testes de espuma e de secagem.*

Neste Capítulo investigou-se o emprego da secagem em leito de espuma na desidratação de sucos de uva BRS Violeta e de jambolão, frutas estas com elevada concentração de compostos fenólicos e com potencial para processamento, visando elaboração de produtos na forma de pó. Para tanto, foram testadas formulações contendo os respectivos sucos das frutas e diferentes agentes emulsificantes e estabilizantes para formação de espuma estável apta para processo de secagem.

CAPÍTULO 3: *Alterações bioquímicas na desidratação de sucos de uva BRS Violeta (BRS Rúbea x IAC 1398-21) e jambolão (Syzygium cumini (L.)) pelo processo de secagem em leito de espuma.*

Neste capítulo investigou-se a presença das enzimas PPO, POD e PME no jambolão e na uva BRS Violeta na forma *in natura*, sucos e produtos desidratados.

CAPÍTULO 4: *Dehydration of jambolan juice (Syzygium cumini (L.)) using the foam mat drying process: quantitative and qualitative changes in the phenolic compounds*

Neste capítulo, os frutos do jambolão foram utilizados como matéria-prima para produzir sucos, que então foram desidratados pelo processo de secagem em leito de espuma nas diferentes temperaturas (60, 70 e 80 °C) e por liofilização (controle). As alterações quantitativas e qualitativas sofridas pelos principais

compostos fenólicos (antocianinas, flavonóis e taninos hidrolisáveis) presentes nos frutos, sucos e nos produtos desidratados foram determinadas utilizando CLAE-DAD-SIE-EM/EMⁿ, bem como os parâmetros de cor, CFT e a AA também foram avaliados.

CAPÍTULO 5: Desidratação de suco de uva BRS Violeta (BRS Rúbea x IAC 1398-21) pelo processo de secagem em leito de espuma: alterações quantitativas e qualitativas dos compostos fenólicos

Neste capítulo, as uvas foram utilizadas como matéria-prima para produzir sucos, que então foram desidratados pelo processo de secagem em leito de espuma nas diferentes temperaturas (60, 70 e 80 °C) e por liofilização (controle). As alterações quantitativas e qualitativas sofridas pelos principais compostos fenólicos (antocianinas, flavonóis e taninos hidrolisáveis) presentes nas frutas, sucos e nos produtos desidratados foram determinadas utilizando CLAE-DAD-SIE-EM/EMⁿ, bem como os parâmetros de cor, CFT e a AA AA também foram avaliados.

CAPÍTULO 6: Monitoramento das alterações quantitativas e qualitativas dos compostos fenólicos em produtos desidratados a base de suco de uva BRS Violeta (BRS Rúbea x IAC 1398-21) e suco de jambolão (Syzygium cumini (L.)) durante o armazenamento sob diferentes temperaturas.

Neste Capítulo está apresentado o resultado do monitoramento, por CLAE-DAD-SIE-EM/EMⁿ, das alterações químicas sofridas pelos compostos fenólicos presentes nos produtos desidratados contendo a uva BRS Violeta e o jambolão durante armazenamento por 150 dias em diferentes temperaturas (4, 25 e 35 °C). Além disso, os parâmetros de cor, CFT e a AA também foram avaliados.

CAPÍTULO 1

Revisão de literatura

1. COMPOSTOS FENÓLICOS

Os compostos fenólicos são uma classe de compostos naturais amplamente distribuídos em frutas e hortaliças que estão diretamente envolvidos nas características sensoriais como cor, sabor e sensação de adstringência. Estes compostos, juntamente com outros (vitaminas E e C, carotenoides, tocoferóis, fosfopeptídios de caseína, entre outros), são reconhecidos como componentes promotores da saúde humana (CARTER et al., 2010; JIMENEZ-GARCIA et al., 2013; LIU, 2013; OYEBODE et al., 2014; SZAJDEK; BOROWSKA, 2008; WANG et al., 2011).

O consumo regular de alimentos ricos nestes compostos tem sido fortemente associado com a redução do risco de câncer, doenças cardiovasculares, acidente vascular cerebral, diabetes, catarata, e alguns dos declínios funcionais associados ao envelhecimento (FU et al., 2011; DAUCHET et al., 2006). Além disso, podem proteger os sistemas de células humanas de danos oxidativos através de uma variedade de mecanismos complementares e sinérgicos (ZHANG et al., 2014; CALIXTO; GOÑI, 2006). Na presente pesquisa, serão apresentados os principais compostos fenólicos presentes nas frutas.

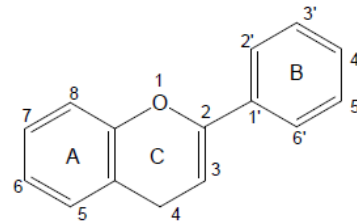
2. PRINCIPAIS COMPOSTOS FENÓLICOS PRESENTES NAS FRUTAS

Compostos fenólicos são importantes metabólitos secundários sintetizados pelas frutas durante seu desenvolvimento normal, em resposta a condições de estresse. Além disso, estes compostos contribuem para a sua qualidade sensorial (cor e sabor) e nutricional, ao conferir várias alegações de propriedades funcionais como atividade antioxidante, anticarcinogênica, e atividade antimicrobiana (SU, 2013). Estes compostos podem ser classificados em dois grandes grupos: flavonoides e não flavonoides.

Os flavonoides (**Figura 1.1**) são os que apresentam a estrutura química descrita como C₆-C₃-C₆ consistindo de dois anéis fenólicos (A e B), ligados por um centro pirano (contendo oxigênio) anel (C). Variações na substituição do anel C resultam em importantes classes de flavonoides, como flavonóis, flavanonóis (dihidroflavanóis), flavonas, flavanonas, flavan-3,4-diois, flavan-3-óis (flavanóis),

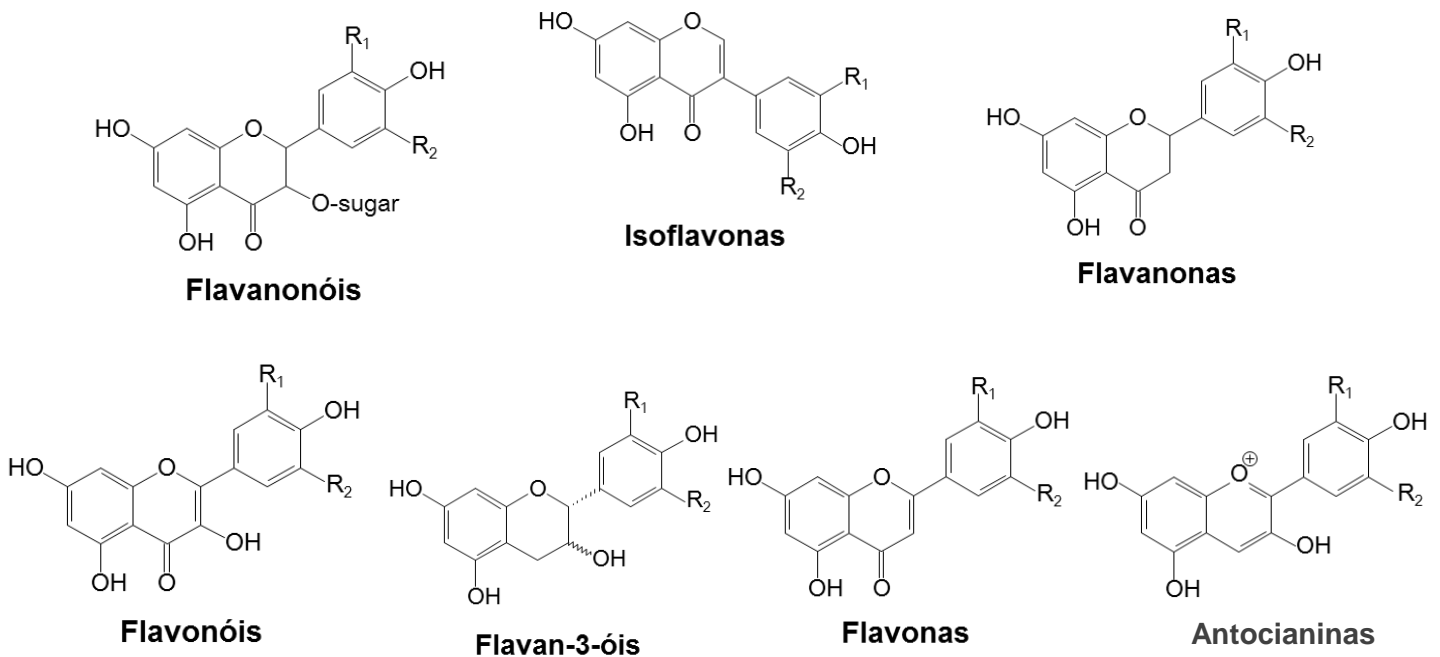
isoflavonas e antocianinas (**Figura 1.2**). Já as substituições dos anéis A e B originam diferentes compostos dentro de cada classe de flavonoides (DEL-RIO et al., 2013; MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009)

Figura 1.1 – Estrutura básica dos flavonoides



Fonte: Lago-Vanzela et al. (2015).

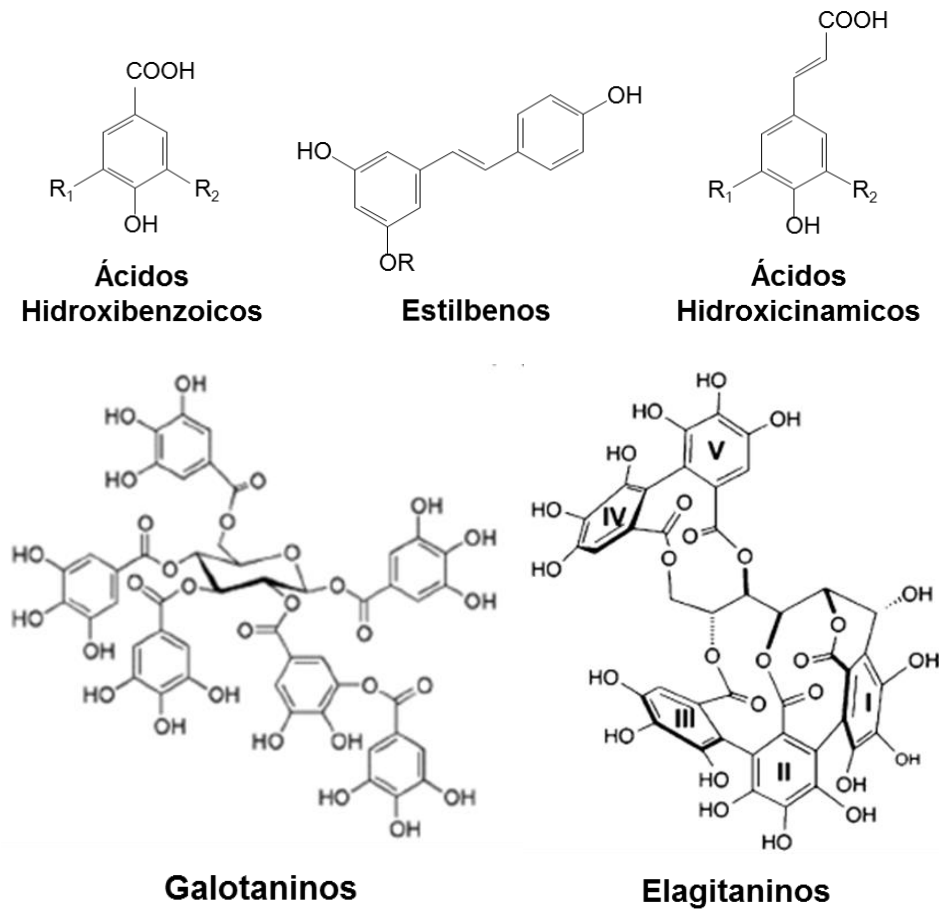
Figura 1.2 – Exemplos de alguns compostos flavonoides.



Fonte: adaptado de Moreno-Arribas e Polo (2009).

Os não flavonoides são compostos por ácidos fenólicos, taninos hidrolisáveis (galotaninos e elagitaninos), aldeídos fenólicos, cumarinas, lignanos, lignina e estilbenos (C₆-C₂-C₆) (**Figura 1.3**). Estes compostos diferenciam-se pelo grau de oxidação do anel pirano C, em que forma ele está: com –OH ou sem este na posição C₃; com grupo carbonilo ou não na posição C₄; com ligação dupla ou não entre as posições C₂ e C₃; entre outras.

Figura 1.3 - Exemplos de alguns compostos não flavonoides.

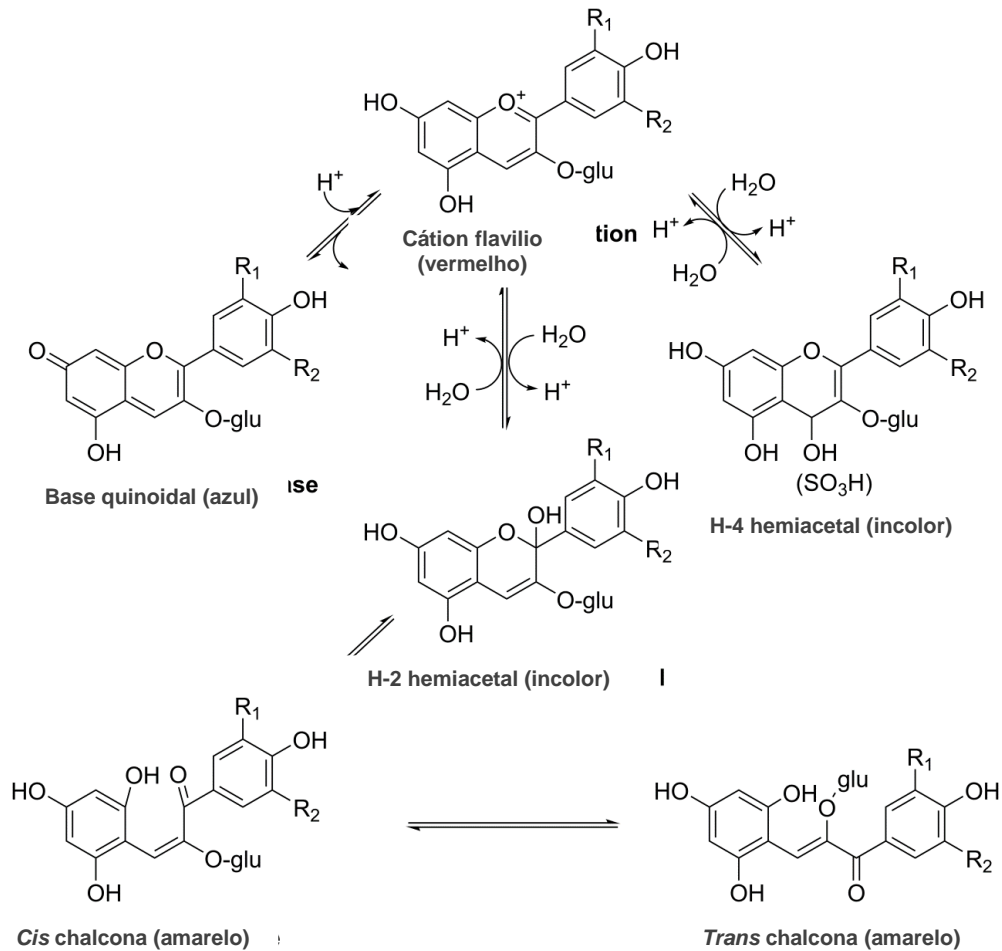


Fonte: adaptado de Moreno-Arribas e Polo (2009).

A forma de cátion flavílio é favorecida apenas em pH menor que 2, ao passo que em condições moderadamente ácidas pode ocorrer uma rápida e predominante hidratação, e ao aumentar gradativamente o valor de pH vai se sobrepondo a desprotonação da molécula para formar as bases quinoidais correspondentes (coloração azul) que coexistirão com as suas formas hidratadas, ou seja, as hemiacetais incolores (AOH), em equilíbrio com as chalconas tautoméricas correspondentes (coloração levemente amarelada) (**Figura 1.4**).

De forma geral, as antocianinas presentes em amostras de interesse para a pesquisa estão predominantemente na forma de cátion flavílio. Entre outras razões porque é a forma que apresenta coloração vermelha e, porque em estudo empregando métodos cromatográficos, se elege um meio muito ácido no analito, para que não haja uma mescla complexa de diversas formas de antocianinas no meio (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).

Figura 1.4 - Diferentes formas de equilíbrio das antocianinas em meio aquoso.



Fonte: Moreno-Arribas e Polo (2009).

Na literatura já foram mencionadas 23 antocianidinas que diferem entre si pelo número e posição dos grupos hidroxilas e/ou metoxilas, porém apenas seis delas são mais frequentemente encontradas nos alimentos: cianidina, peonidina, delphinidina, petunidina, malvidina e pelargonidina (**Figura 1.5**) (LAGO-VANZELA et al., 2015).

O núcleo flavílio da antocianina é deficiente em elétrons e, portanto, altamente reativo, sendo encontrado na natureza unido a uma ou mais moléculas de açúcar. Em muitos casos estes açúcares estão esterificados com ácidos orgânicos, os quais estão, normalmente, ligados ao carbono 6 da molécula de açúcar (**Figura 1.6**) (BROUILLARD, 1982).

Figura 1.5 - Exemplo de algumas antocianidinas (forma de cátion flavílio) mais comuns.

Estrutura básica da aglicona	Antocianidinas	Grupos substituintes
	Cianidina (Cy)	$R_1 = \text{OH}; R_2 = \text{H}$
	Delfinidina (Dp)	$R_1 = R_2 = \text{OH}$
	Malvidina (Mv)	$R_1 = \text{OCH}_3; R_2 = \text{OCH}_3$
	Pelargonidina (Pg)	$R_1 = R_2 = \text{H}$
	Peonidina (Pn)	$R_1 = \text{OCH}_3; R_2 = \text{H}$
	Petunidina (Pt)	$R_1 = \text{OH}; R_2 = \text{OCH}_3$

Fonte: Lago-Vanzela et al. (2015).

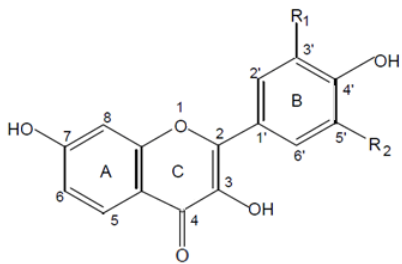
Figura 1.6 - Estrutura de algumas antocianinas.

Antocianina 3-glicosídeo	Antocianina 3,5-diglicosídeo		
A posição R₃ do açúcar pode ser substituída por:			
$R_3 = \text{H}$	$R_3 = \text{CH}_3\text{CO}$		
hidroxila	ácido acético	ácido cumárico	ácido caféico
Sendo denominadas então:			
Antocianinas não aciladas	Antocianinas acetiladas	Antocianinas cumariladas	Antocianinas cafeiladas

Fonte: Lago-Vanzela et al., (2015).

Já os flavonóis, de maneira geral, apresentam a estrutura básica semelhante às antocianinas em relação à forma em que o anel B é substituído, porém com a presença característica dos grupos carbonílico e hidroxílico no anel C (**Figura 1.7**). Estes compostos são importantes por atuarem na co-pigmentação das antocianinas e são pigmentos de cor amarela clara (VOLP et al., 2008).

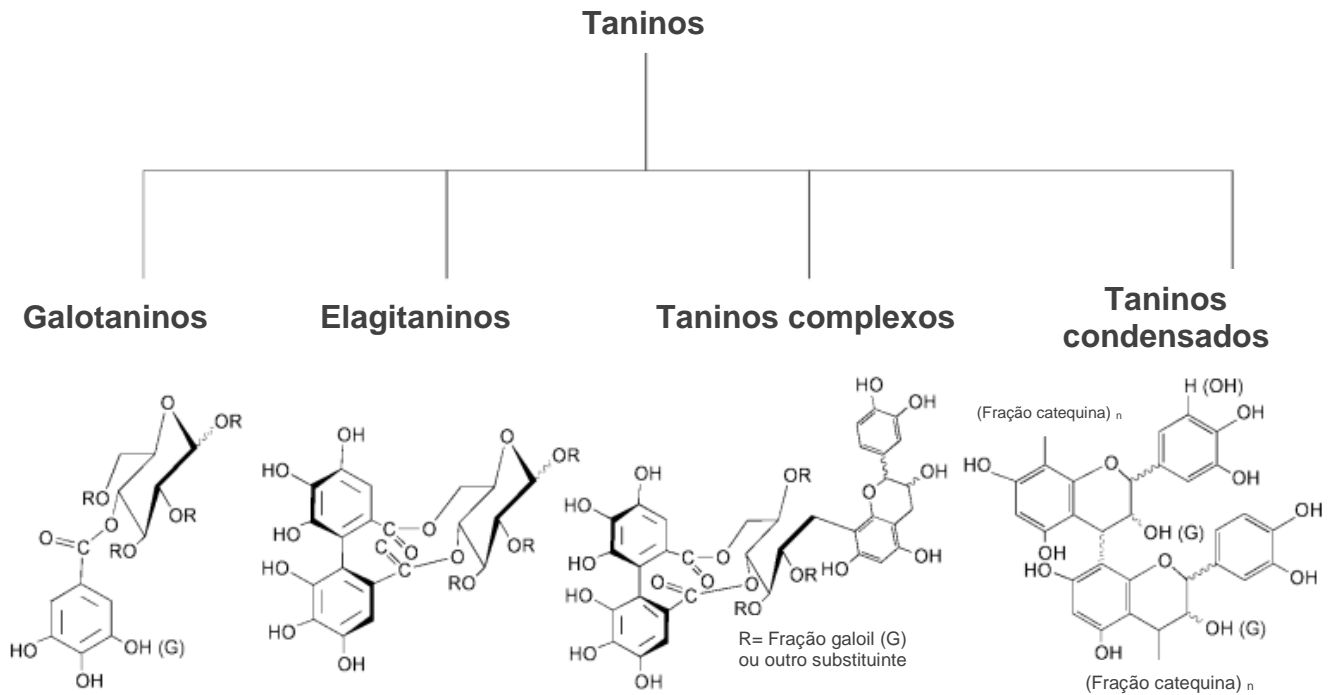
Figura 1.7 – Exemplo da estrutura de alguns flavonóis.

Estrutura básica da aglicona	Flavonóis agliconas	Grupos substituintes
	Kaempferol (K)	R1 = R2 = H
	Quercetina (Q)	R1 = OH; R2 = H
	Isoramnetina (I)	R1 = OCH ₃ ; R2 = H
	Miricetina (M)	R1 = R2 = OH
	Laricitrina (L)	R1 = OCH ₃ ; R2 = OH
	Siringetina (S)	R1 = R2 = OCH ₃

Fonte: Lago-Vanzela et al., (2015).

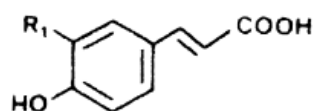
Os flavan-3-óis são compostos encontrados em maior quantidade nas partes sólidas (sementes e peles) das frutas e apresentam como unidades fundamentais as estruturas monoméricas de 2-fenilbenzopiranos (C₆-C₃-C₆). A (+)-catequina e seu isômero (-)-epicatequina são os principais flavan-3-óis monoméricos presentes nas frutas, podendo estar em parte esterificados pelo ácido gálico (C₇H₆O₅), normalmente ao nível do carbono 3. Estes compostos são responsáveis, em grande parte, pelo sabor e adstringência de frutas e sucos (LAGO-VANZELA et al., 2015). Várias unidades monoméricas de catequina ou epicatequina formam as proantocianidinas, também conhecidas como taninos condensados, podendo ser proantocianidinas dímeras, trímeras, oligoméricas, formada por até cinco unidade, ou poliméricas, que são formadas por mais de cinco unidades (ADAMS, 2006). Estes compostos são pertencentes a classe dos taninos.

Devido a estrutura complexa dos taninos, seu sistema de classificação é baseado não só nas suas características estruturais, mas em suas propriedades químicas específicas. Como alguns taninos podem ser fracionados hidroliticamente por via química ou enzimática, estes são classificados como taninos hidrolisáveis, enquanto que os que não são facilmente hidrolisáveis, são classificados como taninos condensados. Os taninos hidrolisáveis por sua vez, resultam da ligação éster de um açúcar, geralmente a glicose, a um composto fenólico, principalmente, o ácido gálico ou o ácido elágico, formando os galotaninos ou elagitaninos, respectivamente (KHANBABAEE; REE, 2001). Na **Figura 1.8** são demonstradas as estruturas químicas básicas dos taninos hidrolisáveis e dos condensados.

Figura 1.8 – Estrutura química dos principais taninos.

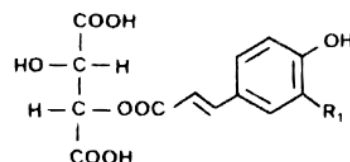
Fonte: Okuda e Ito (2011).

Destacam-se ainda, entre os ácidos fenólicos, principalmente presentes nas uvas os ácidos hidroxibenzoicos (C6-C1) e os ácidos hidroxicinâmicos (C6-C3), sendo os primeiros encontrados nas cascas e representados geralmente pelo ácido gálico, formando ésteres (galatos) com os flavan-3-óis; e os segundos, predominantemente encontrados na forma de ésteres tartáricos, tais como o ácido caftárico e ácido cutárico (**Figura 1.9**) (LAGO-VANZELA et al., (2015).

Figura 1.9 - Estrutura química de alguns derivados do ácido hidroxicinâmicos.

R1 = H : ácido *p*-cumárico

R1 = OH : ácido caféico



R1 = H : ácido *p*-cutárico

R1 = OH : ácido caftárico

R1 = OCH₃ : ácido fertárico

Fonte: Lago-Vanzela et al., (2015).

Os compostos fenólicos presentes nas frutas são muito investigados devido às alegações de possíveis propriedades funcionais. A identificação precisa dos compostos fenólicos constitui uma das análises mais complexas neste campo de estudo. Nesse contexto, a plataforma analítica instrumental que tem sido empregado para determinar o perfil químico e dos componentes fenólicos de alimentos com maior destaque é a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (VACLAVIK et al., 2011) em combinação com a espectrometria de massas por sistema de ionização por eletronebulização. A eficiência é intensificada, caso a CLAE esteja acoplada com detectores de arranjo de diodos com espectrofotometria de massas (CLAE-DAD-SIE-EM/EMⁿ). Nesta técnica, a identificação dos metabólitos é realizada por meio da combinação entre o tempo de retenção do composto e os espectros de massas dos picos do cromatograma da amostra com relação aos mesmos dados previamente analisados de um padrão puro submetido às mesmas condições instrumentais.

3. FRUTAS

Mantendo-se como terceiro maior produtor mundial de frutas, com mais de 40 milhões de toneladas anualmente (ANUÁRIO, 2016a), o Brasil conta com grande diversidade de frutas ricas em compostos fenólicos e que apresentam potencial para processamento pela indústria de alimentos (ALMEIDA et al., 2011; CLERICI; CARVALHO-SILVA, 2011; COSTA; JIMENEZ; SILVA, 2013; SOUZA et al., 2012). Dentre inúmeras frutas, destacam-se recentemente o jambolão (*Syzygium cumini*) (FARIA; MARQUES; MERCADANTE, 2011; TAVARES et al., 2016) e a uva BRS Violeta (BRS Rúbea x IAC 1398-21) (REBELLO et al., 2013; CAMARGO; MAIA; NACHTIGAL, 2005; MOSER et al., 2017; LIMA et al., 2015).

3.1. Uvas e BRS Violeta

A videira pertence ao gênero *Vitis*, família Vitaceae, sendo composta por mais de 60 espécies, cuja distribuição geográfica espontânea contempla os continentes asiático, europeu e americano. A espécie de uva mais cultivada no mundo é a *Vitis vinifera* também conhecida como uva europeia ou uva fina. A segunda espécie em importância pela área cultivada no mundo é a *Vitis labrusca* (CAMARGO, 2015). As espécies da *Vitis labrusca*, assim como todas as cultivares de uvas americanas, como as *Vitis bourquina*, e híbridas de diferentes espécies de *Vitis*, são conhecidas

no Brasil como "uvas rústicas" ou "uvas comuns". De maneira geral, estas videiras caracterizam-se por apresentar elevada produtividade e alta resistência às doenças que atacam as cultivares de *Vitis vinifera*, como o míldio e o oídio. Constituem, assim, em alternativa interessante, no Brasil, para a produção de sucos e vinhos (CAMARGO; MAIA, 2005).

As uvas e os produtos derivados, especialmente sucos e vinhos tintos, são muito consumidos em todo mundo, sendo considerados uma das mais importantes formas de incorporar compostos fenólicos (antocianinas, flavan-3-óis, flavonóis e estilbenos) na dieta (LAGO-VANZELA et al., 2011a,b; REBELLO et al., 2013; PERESTRELO et al., 2013; XIA et al., 2010). Em função disto, está entre as cinco frutas mais produzidas no mundo (69,654 milhões de toneladas) (FAO, 2015). No Brasil, a área colhida de uvas, em 2015, foi de aproximadamente 79.483 hectares, com produção de 1.499 milhão de toneladas. Dentre os Estados brasileiros, o Rio Grande do Sul é o maior produtor da fruta (876,2 mil toneladas) já a mais de duas décadas, seguido por Pernambuco (237,3 mil toneladas) e São Paulo (142 mil toneladas) (ANUÁRIO, 2016a). O Rio Grande do Sul além de ser o maior produtor da fruta, responde por cerca de 90% dos vinhos, sucos e derivados fabricados, totalizando, em 2015/2016, 550 mil toneladas (ANUÁRIO, 2016b).

A grande diversidade entre as cultivares brasileiras resulta em uvas e produtos com diferentes características, tanto de sabor quanto de coloração, o que certamente está associado com o conteúdo e o perfil dos compostos fenólicos. A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) por meio de um programa de melhoramento genético vem contribuindo para elevar o número de cultivares de uvas disponíveis no mercado, que reúnam as características de adaptação aos pólos tradicionais e emergentes de cultivo, com elevada produtividade, elevado teor de açúcares e intensa coloração, somadas às características sensoriais de aroma e sabor das tradicionais cultivares de *Vitis labrusca*.

Dentre as cultivares já lançadas pela EMBRAPA, a cultivar BRS Violeta ('BRS Rúbea' x 'IAC 1398-21') (**Figura 1.10**), apresenta tamanho médio, cor preto-azulada e uma polpa colorida, com sabor aframboezado (CAMARGO; MAIA; NACHTIGAL, 2005). Esta uva tem sido estudada nos últimos anos por nosso grupo de pesquisa e, juntamente com outros dados da literatura, mostra-se como matéria-prima

promissora para elaboração de sucos (CAMARGO; MAIA; NACHTIGAL, 2005; LIMA et al., 2014; MOSER et al., 2017) e vinhos (LAGO-VANZELA et al., 2013, 2014; CASTILHOS et al., 2016). Seu expressivo conteúdo de compostos fenólicos (BARCIA et al., 2014; REBELLO et al., 2013) incentivam novos estudos, visando seu uso como matéria-prima para elaboração de produtos desidratados na forma de pó, que podem ser incorporados a diversos alimentos.

Figura 1.10 – Uva BRS Violeta.



Fonte: Camargo, Maia e Nachtigal (2005).

3.2. Jambolão

Syzygium cumini, como também *Syzygium jambolanum*, *Eugenia jambolana* e *Syzygium jambos*, é uma árvore originária da Índia, pertencente à família das *Myrtaceae*, podendo ser encontrada em diversos estados do Brasil, incluindo Minas Gerais, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul e São Paulo, com o nome popular de jambolão (BRAGANÇA, 1996; VIZZOTTO; PEREIRA, 2008). Sua frutificação ocorre de janeiro a maio e os frutos são do tipo baga (**Figura 1.11**), assemelhando-se às azeitonas. Sua coloração, inicialmente branca, torna-se vermelha e, posteriormente, preta quando madura. Sua semente fica envolvida por uma polpa carnosa e comestível, doce, mas adstringente, sendo agradável ao paladar.

No Brasil, o fruto do jambolão é geralmente consumido *in natura*, porém pode ser processado na forma de compotas, licores, vinhos, vinagre, geleias, tortas, doces, entre outras (LAGO; GOMES; DA-SILVA, 2006; LIMA-NETO; SOUZA, 2011; VIZZOTTO; FETTER, 2009).

Figura 1.11 – Fruto do jambolão.



Fonte: Vizzotto e Fetter (2008).

Todas as partes do jambolão podem ser usadas medicinalmente e, em todo mundo, tem uma longa tradição na medicina alternativa. Os frutos têm sido utilizados no tratamento de uma vasta variedade de doenças. A casca, por exemplo, é usada para dor de garganta, bronquite, asma, disenteria, úlceras e para purificar o sangue; o fruto, para problemas estomacais, como diurético e anti-diabética, além de combater diarreia crônica e outras doenças entéricas; a semente, para problemas nos intestinos e para o controle de diabete, além de servir para melhora de tosse, febre e problemas de pele, tais como erupções cutâneas e da boca; a cinza das folhas é utilizada para reforçar os dentes e gengivas. Além disso, alguns estudos demonstram que o vinagre, preparado a partir do suco do fruto maduro, é utilizado como calmante estomacal, diurético, nos casos de aumento do baço e nos casos de diarreia crônica (AYYANAR; SUBASH-BABU, 2012; BALIGA et al., 2011).

Na medicina tradicional, vários trabalhos relatam sua ação antibacteriana, antifúngica, antiviral, antígeno-tóxico, anti-inflamatória, antiulcerogênica, cardioprotetora, antialérgica, anticancerígena, quimiopreventivo, radioprotetora, antioxidante, hepatoprotora, antidiarreica, hipoglicêmica (SAH; VERMA, 2011; SRIVASTAVA; CHANDRA, 2013; PAI et al., 2013; KOSARAJU et al., 2014; KADIR et al., 2014; RIBEIRO et al., 2014; ALMEIDA et al., 2014; AQIL et al., 2014; KORIEM, 2014; YABESH; PRABHU; VIJAYAKUMAR, 2014; RODRIGUES et al., 2015; SARI; SETIAWAN; SISWOYO, 2015) e, principalmente, efeitos antidiabéticos (HELMSTÄDTER, 2008; KUMAR et al., 2008; AYYANAR; SUBASH-BABU; IGNACIMUTHU, 2013; SHARMA et al., 2013; TONG et al., 2014; SURYA et al.,

2014; MOOTOOSAMY; MAHOMOODALLY, 2014; ELFAHMI; WOERDENBAGB; KAYSERC, 2015; TUPE et al., 2015).

Há também estudos que mostram seu potencial para utilização na elaboração de diversos produtos, como suco (SWAMI; et al., 2012), geleia (LAGO; GOMES; DA-SILVA, 2006), polpa em pó (AQIL et al., 2012), frozen de iogurte (BEZERRA et al., 2015), muffins (SINGH et al., 2015), pó de semente (SHEIKH et al., 2011), extratos de sementes seco por spray-dried (PEIXOTO; FREITAS, 2011), vinho (NUENGCHAMNONG; INGKANINAN, 2009), fruta liofilizada (SANTANA et al., 2015) e resíduo da casca e semente secos em leite de jorro (MUSSI et al., 2015).

4. PROCESSAMENTO DAS FRUTAS

A industrialização de frutas no país visa além de preservar e estender a vida útil dos produtos, melhorar a palatibilidade e a textura, aumentar a praticidade e almeja a agregação de valor. Porém, durante as etapas de processo para obtenção dos produtos derivados de frutas, os compostos fenólicos que as compõem, podem sofrer inúmeros processos degradativos de origem química e enzimática, os quais podem levar à formação de novos compostos com coloração e atividade biológica diferentes dos originalmente presentes nas frutas (FRANKEL et al., 1998).

As reações enzimáticas, geralmente, ocorrem durante as operações tecnológicas iniciais. A presença natural de enzimas oxidativas, pertencentes à classe das oxirredutases, nas frutas pode catalizar reações na etapa de desintegração, onde o tecido vegetal entra em contato com o oxigênio e o desenvolvimento de pigmentos escuros torna-se potencializado. As principais enzimas envolvidas neste processo são: a) polifenol oxidase (PPO), sendo que a estrutura e o mecanismo de catálise da PPO já foram objetivos de muitas pesquisas devido à complexidade e peculiaridade das enzimas envolvidas (tironase, catecolase e cresolase); b) peroxidase (POD), que é estruturalmente caracterizada por um grupo prostético heme (ferroprotoporfirina III) e apresenta a capacidade de oxidar uma ampla faixa de compostos orgânicos na presença de peróxido de hidrogênio. Estas enzimas promovem um grande número de reações que culminam em perdas de aroma e valor nutricional das frutas in natura e processadas (LAGO-VANZELA, et al., 2015).

Embora Fortea et al. (2009) tenham relatado que a concentração interna de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), bem como outros aceptores de elétrons, nas plantas é pequena, o que limita o espectro de ação da enzima em comparação a PPO, a POD pode atuar em sinergismo com a PPO, devido à geração de peróxido de H_2O_2 durante a oxidação de compostos fenólicos em reações catalisadas por PPO. A atividade da POD, na maioria das vezes, aumenta durante o amadurecimento das frutas juntamente com a atividade de outras enzimas, como a poligalacturonase. A POD apresenta a característica marcante de termoestabilidade. Por esta razão, e também devido à sua facilidade de detecção, esta enzima é comumente empregada como índice de efetividade do branqueamento de frutas e hortaliças, para prevenir a perda de qualidade na estocagem. No entanto, caso não seja aplicado temperaturas suficientemente altas para inativação irreversível da POD, ela pode regenerar-se e encurtar a vida de útil de frutas e hortaliças processados (LAGO-VANZELA, et al., 2015).

Com o intuito de desenvolver tecnologias sociais aplicáveis pelos produtores rurais no Noroeste Paulista, o processamento de frutas na forma de suco e de produtos desidratados torna-se uma alternativa interessante. Na região do Noroeste Paulista, a produção de uvas para consumo *in natura* e para processamento na forma de sucos e vinhos já vêm sendo incentivada há anos, por instituições ligadas à agricultura e a pesquisa como Sindicatos Rurais, Coordenadoria de Assistência Técnica Integral (CATI), EMBRAPA e Universidade Estadual Paulista (UNESP). Os produtores desta região estão interessados em investir no desenvolvimento de novos produtos derivados de frutas utilizando mão de obra familiar, sustentáveis no contexto local, para aumento da renda familiar. A elaboração de produtos desidratados, especialmente utilizando secagem convectiva, pode ser uma alternativa viável de processamento das uvas, bem como do jambolão, uma vez que esta técnica é simples e necessita de baixos investimentos e pode ser empregada por pequenos produtores rurais (MRKIĆ; UKRAINCZYK; TRIPALO, 2007; GUINÉ et al., 2009). Além disso, a desidratação de frutas apresenta vantagens adicionais como aumento da vida de útil dos produtos (LEWICKI, 2006; MUJUMDAR; LAW, 2010), redução dos custos e facilidade de transporte e armazenamento devido à diminuição do peso e volume, bem como promove maior facilidade e flexibilidade de uso das frutas em outros produtos (SAXENA et al., 2012). Dentre as opções de

produtos desidratados, neste projeto evidenciou-se a possibilidade do desenvolvimento de produtos desidratados (em pó) contendo sucos das frutas visando uso como ingredientes em outros produtos.

Estudos são relatados na literatura envolvendo desidratação de suco de uva (MOSEER et al., 2017; GURAK; CABRAL; ROCHA-LEÃO, 2013; SÁNCHEZ-SIMÓN, 2009; VASUNDHARA; KUMAR; JAYATHILAKAN, 1992), bem como de subprodutos desidratados oriundos do processamento de sucos e vinhos (SOUZA et al., 2014, 2015). No entanto, não há relatos sobre aplicabilidade da uva BRS Violeta e do jambolão como matéria-prima para elaboração de produto desidratado por secagem em leito de espuma. Vislumbrou-se o desenvolvimento desses produtos com a máxima retenção de compostos fenólicos para atender a um nicho de mercado que demanda por novos produtos utilizando frutas como ingrediente. No presente estudo será dado enfoque ao processamento de frutas na forma de sucos e produtos desidratados na forma de pó.

4.1 Processamento de frutas na forma de suco

O segmento de sucos prontos para o consumo no mercado brasileiro apresenta constante crescimento, em virtude da tendência mundial de consumo de bebidas que mais crescem entre as não alcóolicas. Isto se deve ao acompanhando a tendências mundial de consumo de bebidas saudáveis, convenientes e saborosos. Entre 2010 e 2015 a categoria de sucos prontos para consumo cresceu 218,5% no Brasil. Sucos de fruta prontos para beber são considerados bebidas refrescantes, capazes de saciar a sede, com apelo nutricional, o que contribui para sua grande aceitação (CARMO et al., 2014).

Entre os sucos produzidos no Brasil destaca-se o suco de uva, que em 2015 foram elaborados e comercializados 117,7 milhões de suco dos diferentes tipos (suco, néctar, etc.). Em 2015, foram produzidos 106,3 milhões de litros de suco de uva integral (ANUÁRIO, 2016b). O suco elaborado a partir do fruto de jambolão não é comercializado industrialmente no Brasil.

Existem diferentes métodos para processamento industrial de suco de uva, tais como prensagem a frio e prensagem a quente, sendo este último o mais utilizado em todo mundo, pelo fato de apresentar rendimento mais alto. No método de prensagem a quente, as uvas são aquecidas (até 85 °C) por cerca de 30-60 min

e arrefecidas até \pm 50-60 °C, quando as enzimas pectinolíticas ácidas (protopectinases, poligalacturonases, liases e pectina esterases) são adicionados ao mosto. A adição de enzimas auxilia no rompimento das membranas da casca de uva (acelerando a liberação de pigmentos, nomeadamente antocianinas, bem como outros presentes na fruta) bem como sua ação sobre as pectinas, hidrolisando-as, facilita o processo de filtração para obter o suco de uva. O rendimento e qualidade sensorial e nutricional do suco é significativamente afetada pelo tempo e temperatura empregada na etapa de aplicação das enzimas, bem como pela concentração e tipo de enzima empregada (GRANATO et al., 2016).

Já em escala semi-industrial e em pequenas propriedades, o método de extração do suco mais empregado é o arraste a vapor, que constitui de um conjunto extrator formado por um depósito de água, que é aquecido para geração do vapor (**Figura 1.12a**); seguido por um recipiente com abertura cônica no centro para passagem do vapor e uma abertura lateral para escoamento do suco (**Figura 1.12b**); e, sobre o qual há um recipiente perfurado onde as uvas são colocadas (**Figura 1.12c**). Este conjunto é comercializado em vários tamanhos e capacidades, que podem ou não ser utilizados em série, otimizando o tempo de processamento. O rendimento neste processo fica entre 50 e 60%, no entanto deve-se destacar que é incorporada ao suco água exógena inerente do processo (BRESOLIN; GULARTE; MANFROI, 2013).

Figura 1.12 – Imagens ilustrativas da panela de extração de suco a vapor.



Legenda: **a** - recipiente superior perfurado; **b** - recipiente com abertura cônica; **c** - recipiente inferior.

Fonte: o autor.

A extração de suco de uva pelo método de arraste a vapor representa uma alternativa ao pequeno agricultor, que utiliza seu excedente de safra para a produção de um produto com maior valor agregado, que é comumente comercializado no município para aumento da renda familiar (RIZZON et al., 1998).

4.2 Processamento de frutas na forma de produto desidratado (em pó)

A produção de produtos desidratados em pó a base de sucos e frutas é uma alternativa promissora para diminuir custos com embalagens armazenamento e transporte, bem como para reduzir perdas devido a alta estabilidade microbiológica na forma de pó em comparação com a forma convencional (líquida). Os sucos de frutas de frutas podem ser preservados de semanas a meses (ESTEVE et al., 2005; WALKLING-RIBEIRO et al., 2009) enquanto os produtos em pó produzidos a partir dos sucos podem ser preservados de meses a anos dependendo da embalagem (CHAUHAN; PATIL, 2013; HENRÍQUEZ et al., 2013). Além disso, este produto pode ser usado de forma versátil em formulações de alimentos e abre caminho para o desenvolvimento de diferenciados produtos (SHISHIR; CHEN, 2017).

Há uma variedade de tecnologias disponíveis para a elaboração destes produtos. De acordo com Chopda e Barrett (2001) os métodos mais bem sucedidos para esta finalidade são a liofilização, atomização e secagem em leito de espuma.

A liofilização é considerada a técnica mais eficiente na preservação dos nutrientes e dos compostos com alegações de de propriedades bioativas no produto, mas sua aplicação em escala semi-industrial e industrial é deficiente pelos altos custos com equipamentos, alto consumo de energia, bem como baixo rendimento (HSU et al., 2003; RATTI, 2001).

A atomização é uma técnica que mantém a qualidade nutricional do produto pela desidratação rápida, uma vez que fornece uma grande área superficial sob forma de gotas de líquido fino através da atomização realizada na câmara de secagem. As partículas de pó produzidas, normalmente, são regulares e esféricas (FAZAELI et al., 2012; TURCHIULI et al., 2011)

Já a secagem em leito de espuma (*foam-mat drying* ou *foammat*) consiste em um processo de desidratação, onde o material líquido ou semilíquido, através de batida e incorporação de ar ou outro gás, é transformado numa espuma estável, algumas vezes com o auxílio de aditivos, sendo posteriormente submetido à secagem convectiva com ar aquecido em camada fina de espuma, até o ponto de

umidade que minimize o crescimento de microrganismos, reações químicas e/ou enzimáticas (BASTOS et al., 2005). Por último, há a desintegração da massa seca em flocos ou pó (SILVA et al., 2008). Dentre as vantagens deste método, destacam-se a simplicidade e os baixos custos de execução, as menores temperaturas de desidratação, embora haja trabalhos que empregam temperaturas entre 45 a 90 °C (SANKAT; CASTAIGNE, 2004; LISBÔA; FIGUEIRÊDO; QUEIROZ, 2012), e o menor tempo de secagem, quando comparado a secagem convectiva convencional, devido à maior área de superfície exposta ao ar e à velocidade de secagem, acelerando o processo de remoção de água (KARIM; WAI, 1999) e resultando de um produto poroso e de fácil reidratação (BREDA; JUSTI; SANJINEZ-ARGANDOÑA, 2013; BASTOS et al., 2005). Deve-se ressaltar, no entanto, que a grande superfície necessária para a desidratação da espuma, muitas vezes inviabiliza seu emprego para grandes produções (FELLOWS, 2000).

A polpa ou suco que será desidratada por secagem em leito de espuma pode conter naturalmente compostos que podem produzir espumas quando submetidos à agitação, como proteínas solúveis e monoglicerídeos, porém, estes compostos podem não ser suficientes para a formação das mesmas, ou estas serem pouco estáveis, sendo necessária a adição de espumantes e estabilizantes, para manter a estabilidade pela redução da tensão superficial. Se as espumas coalescem durante a secagem, irá aumentar o tempo de secagem, reduzir a qualidade do produto final e dificultar sua remoção (SANKAT; CASTAIGNE, 2004). Deste modo, diversos estudos vêm sendo conduzidos, a fim de caracterizar os produtos obtidos e determinar as melhores condições de operação (temperatura de secagem, tipo e concentração de estabilizantes)

Os agentes formadores de espuma, comumente empregados nos trabalhos encontrados na literatura, referem-se à carboximetilcelulose, monoestearato de sorbitana (Tween 60), goma xantana, albumina, pectina cítrica, Emustab® (produto a base de monoglicerídeos destilados, monoestearato de sorbitana e polisorbato 60) e Super Liga Neutra® (produto a base de sacarose, carboximetilcelulose e goma guar) (BREDA; JUSTI; SANJINEZ-ARGANDOÑA, 2013). Também são encontrados estudos, onde se utilizam produtos à base de sacarose (BREDA; JUSTI; SANJINEZ-ARGANDOÑA, 2013), gelatina e “Dream Whip®” (mistura em pó para preparação de espuma contendo açúcar, amido de milho, monoestearato de propilenoglicol e

hidroxipropil e metilcelulose) (SANKAT; CASTAIGNE, 2004), proteína de soro de leite concentrado (THUWAPANICHAYANAN; PRACHAYAWARAKORN; SOPONRONNARIT, 2012), goma guar (GALDINO, et al., 2003) e leite (KADAM; BALASUBRAMANIAN, 2011; KADAM; WILSON; MANISHA, 2012).

Há estudos que combinam dois ou mais aditivos para obter a melhoria da qualidade das espumas. Wagner, Bissett e Berry (1964) por exemplo, utilizaram proteína modificada de soja ou albumina como emulsificantes, combinadas com metilcelulose ou monoesterato de gliceril, que vão agir como estabilizadores. Outros trabalhos utilizaram Super Liga Neutra[®] como estabilizante (LISBÔA; FIGUEIRÊDO; QUEIROZ, 2012; CHAVES et al., 2013) e maltodextrina como coadjuvante de secagem (BERISTAIN et al., 1991; SULAKSONO et al., 2013; ABBASI et al., 2016).

A secagem em leito de espuma já foi aplicada em frutas diversas como pitanga roxa (CHAVES et al., 2013), bananas (SANKAT; CASTAIGNE, 2004; THUWAPANICHAYANAN; PRACHAYAWARAKORN; SOPONRONNARIT, 2008; THUWAPANICHAYANAN; PRACHAYAWARAKORN; SOPONRONNARIT, 2012), manga (BASTOS et al., 2005; RAJKUMAR et al., 2007a; RAJKUMAR et al., 2007b), cajá-manga (BREDA; JUSTI; SANJINEZ-ARGANDOÑA, 2013), ciriguela (FURTADO et al., 2010), tamarindo (SILVA et al., 2008), mamão (KANDASAMY et al., 2012), pitanga (ALEXANDRE; FIGUEIREDO; QUEIROZ, 2007), figo-da-índia (LISBÔA; FIGUEIRÊDO; QUEIROZ, 2012), umbu (GALDINO et al., 2003), marmelo (BAG; SRIVASTAV; MISHRA, 2011), carambola (KARIM, WAI, 1999), umbu-cajá (SILVA et al., 2005), suco de maçã (RAHARITSIFA; GENOVESE; RATTI, 2006), acerola (SOARES; OLIVEIRA; MAIA, 2001), suco e polpa de abacaxi (BERISTAIN et al., 1991; KADAM et al., 2012), suco (KADAM; BALASUBRAMANIAN, 2011) e pasta de tomate (BRYGIDYR; RZEPECKA; MCCONNELL, 1977), mandarim (KADAM et al., 2011), suco de laranja (BERRY et al., 1972) e citrus (WAGNER; BISSETT; BERRY, 1964).

Outros estudos também utilizaram este método para secagem de diversos produtos como suco de yacon (FRANCO et al., 2015), iogurte (KRASAEKOOPT; BHATIA, 2012; SULAKSONO et al., 2013), espirulina (PRASETYANINGRUM; DJAENI, 2012), pimentão (ARLINDO; QUEIROZ; FIGUEIREDO, 2007), feijão-caupi (FALADE; ADEYANJU; UZO-PETERS, 2003). Estes produtos desidratados podem ser utilizados de forma bastante versátil, como na fabricação de bebidas, sorvetes,

pães, bolos biscoitos, doces, laticínios, entre outros (BASTOS et al., 2005; FURTADO et al., 2010; THUWAPANICHAYANAN; PRACHAYAWARAKORN; SOPONRONNARIT, 2012).

7. BIBLIOGRAFIA

ABBASI, E.; AZIZPOUR, M. Evaluation of physicochemical properties of foam mat dried sour cherry powder. **LWT - Food Science and Technology**, v. 68, p. 105–110, 2016.

ADAMS, D. O. Phenolics and ripening in grape berries. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 57, p. 249-256, 2006.

ALEXANDRE, H. V.; FIGUEIREDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Isotermas de adsorção de umidade da pitanga em pó. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 7, p. 11-20, 2007.

ALMEIDA, M. M. B. et al. Bioactive compounds and antioxidant activity of fresh exotic fruits from northeastern Brazil. **Food Research International**, v. 44, p. 2155-2159, 2011.

ALMEIDA, M. Z. et al. Species with medicinal and mystical-religious uses in São Francisco do Conde, Bahia, Brazil: a contribution to the selection of species for introduction into the local Unified Health System. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 24, p. 171–184, 2014.

ANUÁRIO, 2014. ANUÁRIO BRASILEIRO DA FRUTICULTURA, 2014. Disponível em: <http://www.grupogaz.com.br/editora/anuarios/lista_categoria/cat:4>. Acesso em: 1 mar. 2017.

ANUÁRIO, 2016a. ANUÁRIO BRASILEIRO DA FRUTICULTURA, 2016. Disponível em: <http://www.grupogaz.com.br/editora/anuarios/lista_categoria/cat:4>. Acesso em: 1 mar. 2017.

ANUÁRIO, 2016b. ANUÁRIO BRASILEIRO DA UVA, 2016. Disponível em: <<http://www.editoragazeta.com.br/flip/anuario-uva-2016/#2>>. Acesso em: 1 mar. 2017.

AQIL, F. et al. Antioxidant and antiproliferative activities of anthocyanins/ellagitannin-enriched extracts from *Syzygium cumini* L. (Jamun, the Indian Blackberry). **Nutrition and Cancer-an International Journal**, v. 64, p. 428-438, 2012.

- AQIL, F. et al. **Chapter 10 - The indian blackberry (Jamun), antioxidant capacity, and cancer protection.** In: PREEDY, V. R. Cancer: Oxidative stress and dietary antioxidants. London: Academic Press, 2014. p. 101–113.
- ARLINDO, D. M.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIREDO, R. M. F. Armazenamento de pimentão em pó em embalagem de polietileno. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 9, p. 111-118, 2007.
- AYYANAR, M.; SUBASH-BABU, P. *Syzygium cumini* (L.) Skeels: A review of its phytochemical constituents and traditional uses. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, v. 2, p. 240-246, 2012.
- AYYANAR, M.; SUBASH-BABU, P.; IGNACIMUTHU, P. S. *Syzygium cumini* (L.) Skeels., a novel therapeutic agent for diabetes: Folk medicinal and pharmacological evidences. **Complementary Therapies in Medicine**, v. 21, p. 232–243, 2013.
- BAG, S. K.; SRIVASTAV, P. P.; MISHRA, H. N. Optimization of process parameters for foaming of bael (*Aegle marmelos* L.) fruit pulp. **Food Bioprocess Technology**, v. 4, p. 1450–1458, 2011.
- BALIGA, M. S. et al. Phytochemistry, traditional uses and pharmacology of *Eugenia jambolana* Lam. (Black plum): a review. **Food Research International**, v. 44, p. 776–1789, 2011.
- BARCIA, M. T. et al. Bioactive compounds, antioxidant activity and percent composition of jambolão fruits (*Syzygium cumini*). **The Natural Products Journal**, v. 2, p. 129-138, 2012.
- BASTOS, D. S. et al. Desidratação da polpa de manga “Tommy Atkins” utilizando a técnica de foam mat drying - Avaliações químicas, físico-químicas e sensoriais. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, p. 283-290, 2005.
- BERISTAIN, C. I. et al. Obtainment of pineapple juice powder by foam-mat drying. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v. 42, p. 238-245, 1991.
- BERRY, R. E. et al. Preparation of instant orange juice by foam-mat drying. **Journal of food science**, v. 36, p. 803-808, 1972.
- BEZERRA, M. et al. Caprine frozen yoghurt produced with fresh and spray dried jambolan fruit pulp (*Eugenia jambolana* Lam) and Bifidobacterium animalis subsp. Lactis BI-07. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, p. 1099–1104, 2015.
- BRAGANÇA, L. A. R. **Aspectos gerais no preparo e no controle de qualidade de plantas e fitoterápicos hipoglicemiantes.** In: SIXEL, P. J. Plantas medicinas

antidiabéticas: uma abordagem multidisciplinar. Cap. 5. ed. Rio Janeiro: Universidade Federal Fluminense, 1996. p. 105-122.

BREDA, C. A.; JUSTI, P. N.; SANJINEZ-ARGANDOÑA, E. J. Efeito da desidratação foam mat na retenção da vitamina C. **Alimentos e Nutrição**, v. 242, p. 189-193, 2013.

BRESOLIN, B.; GULARTE, M. A.; MANFROI, V. Água exógena em suco de uva obtido pelo método de arraste a vapor. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 7, n. 1, p. 922–933, 2013.

BROUILLARD, R. **Chemical structure of anthocyanin**. In: MARKAKIS, P. Anthocyanin as food colors. London: Academic Press, 1982. p. 1-40.

BRYGIDYR, A. M.; RZEPECKA, M. A.; MCCONNELL, M. B. Characterization and drying of tomato paste foam by hot air and microwave energy. **Canadian Institute of Food Science and Technology Journal**, v. 10, p. 313–319, 1977.

CALIXTO, S. F.; GOÑI, . Antioxidant capacity of the Spanish Mediterranean diet. **Food Chemistry**, v. 94, p. 442-447, 2006.

CAMARGO, U. A. **Uva para Processamento**, 2015: Disponível em <<https://www.embrapa.br/uva-e-vinho/pesquisa-e-desenvolvimento/uva-para-processamento>>. Acesso em: 1 mar. 2017.

CAMARGO, U. A.; MAIA, J. D. G. **Sistema de Produção de Uvas Rústicas para Processamento em Regiões Tropicais do Brasil**. Embrapa Uva e Vinho, sistemas de produção. e Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/sprod/UvasRusticasParaProcessamento/>> Acesso em: 1 mar. 2017, 2005.

CAMARGO, U. A.; MAIA, J. D. M.; NACHTIGAL, J. C. **BRS Violeta**: nova cultivar de uva para suco e vinho de mesa. Comunicado Técnico, 63. ed. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2005. 8 p.

CARMO, M. C. L. DO et al. Caracterização do mercado consumidor de sucos prontos para o consumo. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 17, n. 4, p. 305–309, dez. 2014.

CARTER, P. et al. Fruit and vegetables intake and incidence on type 2 diabetes mellitus: systematic review and meta-analysis. **British Medical Journal**, v. 341, p. 1-8, 2010.

CASTILHOS, M. B. M. et al. Phenolic composition of BRS Violeta red wines

produced from alternative winemaking techniques: relationship with antioxidant capacity and sensory descriptors Phenolic composition of BRS Violeta red wines produced from alternative winemaking techniques: **European Food Research and Technology**, v. 242, p. 1913–1923, 2016.

CHAVES, M. A. et al. Physicochemical and sensory properties of purple Brazilian cherry (*Eugenia uniflora*, L.) foams. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 48, p. 1688–1697, 2013.

CHOPDA, C. A.; BARRETT, D. M. Optimization of guava juice and powder production. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 25, n. 6, 2001.

CHAUHAN, A. K.; PATIL, V. Effect of packaging material on storage ability of mango milk powder and the quality of reconstituted mango milk drink. **Powder Technology**, v. 239, p. 86–93, 2013.

CLERICI, M. T. P. S.; CARVALHO-SILVA, L. B. Nutritional bioactive compounds and technological aspects of minor fruits grown in Brazil. **Food Research International**, v. 44, p. 1658-1670, 2011.

COSTA, A. G. V.; JIMENEZ, P.; SILVA, P. I. Bioactive compounds and health benefits of exotic tropical red-black berries. **Journal of Functional Foods**, v. 5, p. 539-549, 2013.

DAUCHET, L. et al. Fruit and vegetable consumption and risk of coronary heart disease: A meta-analysis of cohort studies. **The Journal of Nutrition**, v. 136, p. 2588–2593, 2006.

DEL-RIO, D. et al. Dietary (poly) phenolics in human health: structures, bioavailability, and evidence of protective effects against chronic diseases. **Antioxidants & Redox Signaling**, v. 18, p. 1818-1892, 2013.

ELFAHMI, Y.; WOERDENBAGB, H. J.; KAYSERC, O. Jamu: Indonesian traditional herbal medicine towards rational phytopharmacological use. Review. **Journal of Herbal Medicine**, v. 4, p. 51–73, 2015.

ESTEVE, M. J. et al. Effect of storage period under variable conditions on the chemical and physical composition and colour of Spanish refrigerated orange juices. **Food and Chemical Toxicology**, v. 43, n. 9, p. 1413–1422, 2005.

FALADE, K. O.; ADEYANJU, K. I.; UZO-PETERS, P. I. Foam-mat drying of cowpea (*Vigna unguiculata*) using glyceryl monostearate and egg albumin as foaming agents. **European Food Research and Technology**, v. 217, p. 486–491, 2003.

- FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. 2015. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/default.aspx>>. Acesso em: 1 mar. 2017.
- FARIA, A. A. F.; MARQUES, M. C.; MERCADANTE, A. Z. Identification of bioactive compounds from jambolão (*Syzygium cumini*) and antioxidant capacity evaluation in different pH conditions. **Food Chemistry**, v. 126, p.1571-1578, 2011.
- FAZAELI, M. et al. Effect of spray drying conditions and feed composition on the physical properties of black mulberry juice powder. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 4, p. 667–675, 2012.
- FELLOWS, P. J. **Food processing technology: Principles and Practice**. 2. ed. Florida: CRC Press , 2000, 608 p.
- FORTEA, M. I. et al. Kinetic characterisation and thermal inactivation study of polyphenol oxidase and peroxidase from table grape (*Crimson Seedless*). **Food Chemistry**, v. 113, p. 1008–1014, 2009.
- FRANCO, T. S. et al. Foam mat drying of yacon juice: Experimental analysis and computer simulation. **Journal of Food Engineering**, v. 57, p. 48-57, 2015
- FRANKEL, E. N. et al. Commercial grape juices inhibit the in vitro oxidation of human low-density lipoproteins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 834–838, 1998.
- FU, L. et al. Antioxidant capacities and total phenolic contents of 62 fruits. **Food Chemistry**, v. 129, p. 345–350, 2011
- FURTADO, G. F. et al. Secagem de polpa de ceriguela pelo método de camada de espuma. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 12, p. 9-14, 2010.
- GALDINO, P. O. et al. Estabilidade da polpa de umbu em pó. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 5, p. 73-80, 2003.
- GRANATO, D. et al. Effects of geographical origin, varietal and farming system on the chemical composition and functional properties of purple grape juices: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 52, p. 31–48, 2016.
- GUINÉ, R. P. F.; HENRRIQUES, F.; BARROCA, J. M. Mass transfer coefficients for the drying of pumpkin (*Cucurbita moschata*) and dried product quality. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, p. 176-183, 2009.
- GURAK, P. D.; CABRAL, L. M. C.; ROCHA-LEÃO, M. H. Production of grape juice powder obtained by freeze- drying after concentration by reverse osmosis. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 56, p. 1011-1017, 2013.

- HELMSTÄDTER, A. *Syzygium cumini* (L.) skeels (Myrtaceae) against diabetes – 125 years of research. **Pharmazie**, v. 63, p. 91-101, 2008.
- HENRÍQUEZ, C. et al. Storage stability test of apple peel powder using two packaging materials: High-density polyethylene and metalized films of high barrier. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 121–127, 2013.
- HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I.; SÁNCHEZ-PALOMO, L. E.; VICARIO-ESPINOSA, A. Phenolic composition and magnitude of copigmentation in young and shortly aged red wines made from the cultivars, Cabernet Sauvignon, Cencibel, and Syrah. **Food Chemistry**, v. 92, p. 269-283, 2005.
- HSU, C.-L. et al. Chemical composition, physical properties, and antioxidant activities of yam flours as affected by different drying methods. **Food Chemistry**, v. 83, n. 1, p. 85–92, 2003.
- JIMENEZ-GARCIA, S. N. E. A. Functional properties and quality characteristics of bioactive compounds in berries: biochemistry, biotechnology, and genomics. **Food Research International**, v. 54, p. 1195-1207, 2013.
- KADAM, D. M. et al. Physicochemical and microbial quality evaluation of foam-matdried pineapple powder. **International Journal of Science and Engineering**, v. 47, p. 1654–1659, 2012.
- KADAM, D. M. et al. Quality of fresh and stored foam mat dried mandarin powder. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 46, p. 793–799, 2011.
- KADAM, D. M.; BALASUBRAMANIAN, S. Foam mat drying of tomato juice. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 35, p. 488–495, 2011.
- KADAM, D. M.; WILSON, R. A.; MANISHA, K. S. Influence of foam-mat drying on quality of tomato powder. **International Journal of Food Propriedades**, v. 15, p. 211–220 , 2012.
- KADIR, M. F. et al. Ethnopharmacological survey of medicinal plants used by traditional health practitioners in Thanchi, Bandarban Hill Tracts, Bangladesh. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 155, p. 495–508, 2014.
- KANDASAMY, P. et al. Production of papaya powder under foam-mat drying using methyl cellulose as foaming agente. **Asian Journal of Food & Agro-industry**, v. 5, p. 374–387, 2012.

- KARIM, A. A.; WAI, C. C. Foam-mat drying of starfruit (*Averrhoa carambola* L.) purée. Stability and air drying characteristics. **Food Chemistry**, v. 64, p. 337 –343, 1999.
- KHANBABAEE, K.; REE, T. Tannins: Classification and Definition. **Natural Product Reports**, v. 18, p. 641–649, 2001.
- KORIEEM, K. M. M. Antihyperlipidemic activity of the medicinal plants among Kadazan and Dusun communities in Sabah, Malaysia: a review. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, v. 410, p. 768–779, 2014.
- KOSARAJU, J. et al. Dipeptidyl peptidase-4 inhibition by *Pterocarpus marsupium* and *Eugenia jambolana* ameliorates streptozotocin induced Alzheimer's disease. **Behavioural Brain Research**, v. 267, p. 55–65, 2014.
- KUMAR, A. et al. Anti-diabetic activity of *Syzygium cumini* and its isolated compound against streptozotocin-induced diabetic rats India. **Journal of Medicinal Plants Research**, v. 2, p. 246-249, 2008.
- LAGO, E. S.; GOMES, E.; DA-SILVA, R. Produção de geleia de jabolão: processamento, parâmetros físico-químicos e avaliação sensorial da geleia. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 847-852, 2006.
- LAGO-VANZELA, E. S. et al. Aging of red wines made from hybrid grape cv. BRS Violeta: Effects of accelerated aging conditions on phenolic composition, color and antioxidant activity. **Food Research International**, v. 56, p. 182-189, 2014.
- LAGO-VANZELA, E. S. et al. Chromatic characteristics and color-related phenolic composition of Brazilian young red wines made from the hybrid grape cultivar BRS Violeta (“BRS Rúbea”×“IAC 1398-21”). **Food Research International**, v. 54, p. 33–43, 2013.
- LAGO-VANZELA, E. S. et al. **Compostos responsáveis pela cor e aromas dos vinhos**. In: DA-SILVA, R.; LAGO-VANZELA, E. S.; BAFFI, M. A. Uvas e Vinhos: química, bioquímica e microbiologia. São Paulo: Editora Senac, Editora Unesp, 2015. p. 83-103.
- LAGO-VANZELA, E. S. et al. Phenolic composition of the brazilian seedless table grape varieties BRS Clara and BRS Morena. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 8314-8323, 2011a.

- LAGO-VANZELA, E. S. et al. Phenolic composition of the edible parts (flesh and skin) of Bordô grape (*Vitis labrusca*) using HPLC–DAD–ESI-MS/MS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 13136-13146, 2011b.
- LEWICKI, P. P. Design of hot air drying for better foods. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, p.153-163, 2006.
- LIMA, M. S. et al. Phenolic compounds, organic acids and antioxidant activity of grape juices produced from new Brazilian varieties planted in the Northeast Region of Brazil. **Food Chemistry**, v. 161, p. 94-103, 2014.
- LIMA-NETO, E. M.; SOUZA, R. M. Comportamento e características das espécies arbóreas nas áreas verdes públicas de Aracaju, Sergipe. **Scientia Plena**, v. 71, p. 1-10, 2011.
- LISBÔA, C. G. C. D.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Armazenamento de figo-da-índia em pó. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 6, p. 216–221, 2012.
- LIU, R. H. Health-promoting components of fruits and vegetables in the diet. **Advances in Nutrition**, v. 4, p. 384-392, 2013.
- MOOTOOSAMY, A.; MAHOMOODALLY, M. F. Ethnomedicinal application of native remedies used against diabetes and related complications in Mauritius. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 151, p. 413–444, 2014.
- MORENO-ARRIBAS, M. V.; POLO, M. C. **Wine chemistry and biochemistry**. Springe, New York, p. 735, 2009.
- MOSER, P. et al. Storage stability of phenolic compounds in powdered BRS Violeta grape juice microencapsulated with protein and maltodextrin blends. **Food Chemistry**, v. 214, p. 308–318, 2017.
- MRKIĆ, V.; UKRAINCZYK, M.; TRIPALO, B. Applicability of moisture transfer Bi–Di correlation for convective drying of broccoli. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 640-646, 2007.
- MUJUMDAR, A. S.; LAW, C. L. Drying technology: trends and applications in postharvest processing. **Food and Bioprocess Technology**, v. 3, p. 843-852, 2010.
- MUSSI, L. P. et al. Spouted bed drying of jambolão (*Syzygium cumini*) residue: drying kinetics and effect on the antioxidant activity, anthocyanins and nutrients contents. **Food Science and Technology**, v. 61, p. 80–88, 2015.

- NUENGCHAMNONG, N.; INGKANINAN, K. On-line characterization of phenolic antioxidants in fruit wines from family Myrtaceae by liquid chromatography combined with electrospray ionization tandem mass spectrometry and radical scavenging detection. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, p. 297-302, 2009.
- OKUDA, T.; ITO, H. Tannins of constant structure in medicinal and food plants-hydrolyzable tannins and polyphenols related to tannins. **Molecules**, v. 16, p. 2191–2217, 2011.
- OYEBODE, O. E. A. Fruit and vegetable consumption and all-cause, cancer and CVD mortality: analysis of Health Survey for England data. **Journal of Epidemiology & Community Health**, p. 1-7, 2014.
- PAI, R. J. et al. **Chapter 24 – Gastrointestinal Protective Effects of *Eugenia jambolana* Lam. (Black Plum) and Its Phytochemicals**. In: ROSS, W. R. R.; PREEDY, V. R. P. Bioactive Food as Dietary Interventions for Liver and Gastrointestinal Disease. San Diego: Academic Press, 2013. p. 369–382.
- PEIXOTO, M. P.; FREITAS, L. A. P. Spray-dried extracts from *Syzygium cumini* seeds: physicochemical and biological evaluation. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 23, p. 145-152, 2011.
- PERESTRELO, R. et al. Phenolic profile of Sercial and Tinta Negra *Vitis vinifera* L. grape skins by HPLC-DAD-ESI-MSⁿ. **Food Chemistry**, v. 135, p. 94-104, 2013.
- PRASETYANINGRUM, A.; DJAENI, M. Drying spirulina with foam mat drying at medium temperature. **International Journal of Science and Engineering**, v. 3, p. -3, 2012.
- RAHARITSIFA, N.; GENOVESE, D. B.; RATTI, C. Characterization of apple juice foams for foam-mat drying prepared with egg white protein and methylcellulose. **Journal of Food Science**, v. 71, p. 142-151, 2006.
- RAJKUMAR, P. et al. Drying characteristics of foamed alphonso mango pulp in a continuous type foam mat dryer. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 1452-1459, 2007a.
- RAJKUMAR, P. et al. Foam mat drying of alphonso mango pulp. **Drying Technology**, v. 35, p. 357-365, 2007b.
- RATTI, C. Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 49, n. 4, p. 311–319, 2001.
- REBELLO, L. P. G. et al. Phenolic composition of the berry parts of hybrid grape cultivar BRS Violeta (BRS Rubea x

- IAC 1398-21) using HPLC-DAD-ESI-MS/MS. **Food Research International**, v. 54, p. 354-366, 2013.
- RIBEIRO, T. G. et al. Antileishmanial activity and cytotoxicity of Brazilian plants.2. **Experimental Parasitology**, v. 143, p. 60–68, 2014.
- RIZZON, L. A.; MANFROI, V.; MENEGUZZO, J. **Elaboração de suco de uva na propriedade vitícola**. 21. ed. Banto Gonçalves: Emrapa Uva e Vinho, 1998.
- RODRIGUES, K. A. F. et al. *Syzygium cumini* (L.) Skeels essential oil and its major constituent α -pinene exhibit anti-Leishmania activity through immunomodulation in vitro. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 160, p. 32–40, 2015.
- SAH, A. K.; VERMA, V. K. *Syzygium cumini*: An overview. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 3, p. 108-113, 2011.
- SÁNCHEZ-SIMÓN, C. T. **Deshidratación de productos derivados de la uva y estudio de su calidad y estabilidad**. 312 f. Tesis Doctoral (Doctorado em Ciências Químicas) - Facultad de Ciencias Químicas Departamento de Química Analítica y Tecnología de Alimentos, Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real, Espanha, 2009.
- SANKAT, C. K.; CASTAIGNE, F. Foaming and drying behaviour of ripe bananas. **LWT - Food Science and Technology**, v. 37, p. 517-525, 2004.
- SANTANA, R. F. et al. Water sorption isotherm and glass transition temperature of freeze-dried *Syzygium cumini* fruit (jambolan). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, p. 519-524, 2015.
- SARI, P.; SETIAWAN, A.; SISWOYO, T. A. Stability and antioxidant activity of acylated jambolan (*Syzygium cumini*) anthocyanins synthesized by lipase-catalyzed transesterification. **International Food Research Journal**, v. 22, p. 671-676, 2015.
- SAXENA, A.; et al. Degradation kinetics of colour and total carotenoids in jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) bulb slices during hot air drying. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, p. 672-679, 2012.
- SHARMA, B. et al. Liver protective effects of aqueous extract of *Syzygium cumini* in Swiss albino mice on alloxan induced diabetes mellitus. **Journal of Pharmacy Research**, v. 6, p. 853–858, 2013.
- SHEIKH, S. A. et al. Phenolic contents and antioxidants activities in jamman fruit (*Eugenia jambolana*) products. **Journal of Pharmacy and Nutrition Sciences**, v. 1, p. 41-47, 2011.

- SILVA, A. S. et al. Dehydration of tamarind pulp through the foam-mat drying method. **Ciencia e Agrotecnologia**, v. 32, p. 1899–1905, 2008.
- SILVA, R. N. G. et al. Armazenamento de umbu-cajá em pó. **Ciência Rural**, v. 35, p. 1179-1184, 2005.
- SINGH, J. P. et al. Influence of jambolan (*Syzygium cumini*) and xanthan gum incorporation on the physicochemical, antioxidant and sensory properties of gluten-free eggless rice muffin. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 50, p. 1190–1197, 2015.
- SOARES, E. C.; OLIVEIRA, G. S. F.; MAIA, G. A. Desidratação da polpa de acerola (*Malpighia emarginata* D. C.) pelo processo “Foam-mat”. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 2, p. 164-170, 2001.
- SOUZA, V. B. et al. Effect of spray drying on the physicochemical properties and color stability of the powdered pigment obtained from vinification by products of the Bordo grape (*Vitis labrusca*). **Food and Bioproducts Processing**, v. 93, p. 39-50, 2015.
- SOUZA, V. B. Functional properties and stability of spray-dried pigments from Bordo grape (*Vitis labrusca*) winemaking pomace. **Food Chemistry**, v. 164, p. 380-386, 2014.
- SRIVASTAVA, S.; CHANDRA, D. Pharmacological potentials of *Syzygium cumini*: a review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 93, p. 2084-2093, 2013.
- SU, C. Total polyphenols and bioactivity of seeds and sprouts in several legumes. **Current Pharmaceutical Design**, v. 19, p. 6112-6124, 2013.
- SULAKSONO, A. C. et al. Production and processing of yoghurt powder using foam-mat drying. **Food and Public Health**, v. 3, p. 235-239, 2013.
- SURYA, S. et al. Diabetes mellitus and medicinal plants-a review. **Asian Pacific Journal of Tropical Disease**, v. 4, p. 337–347, 2014.
- SWAMI, S. B. et al. Jamum (*Syzygium cumini* (L.)): a review of its food and medicinal uses. **Food and Nutrition Sciences**, v. 3, p. 1100-1117, 2012.
- SZAJDEK, A.; BOROWSKA, E. J. Bioactive compounds and health-promoting properties of berry fruits: a review. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 63, p. 147-156, 2008.
- TAVARES, I. M. DE C. et al. Comprehensive study of the phenolic composition of the edible parts of jambolan fruit (*Syzygium cumini* (L.) Skeels). **Food Research**

International, v. 82, p. 771–779, 2016.

THUWAPANICHAYANAN, R.; PRACHAYAWARAKORN, S.; SOPONRONNARIT, S. Drying characteristics and quality of banana foam mat. **Journal of Food Engineering, Amsterdam**, v. 86, p. 573-583, 2008.

THUWAPANICHAYANAN, R.; PRACHAYAWARAKORN, S.; SOPONRONNARIT, S. Effects of foaming agents and foam density on drying characteristics and textural property of banana foams. **Food Science and Technology**, v. 47, p. 348-357, 2012.

TONG, W. Y. et al. Inhibiting enzymatic starch digestion by hydrolyzable tannins isolated from *Eugenia jambolana*. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, p. 389-395, 2014.

TUPE, R. S. et al. *Syzygium jambolanum* and *Cephalandra indica* homeopathic preparations inhibit albumin glycation and protect erythrocytes: an in vitro study. **Homeopathy**, v. 104, p. 197–204, 2015.

TURCHIULI, C. et al. Evolution of particle properties during spray drying in relation with stickiness and agglomeration control. **Powder Technology**, v. 208, n. 2, p. 433–440, 2011.

VACLAVIK, L. et al. The use of high performance liquid chromatography–quadrupole time-of-flight mass spectrometry coupled to advanced data mining and chemometric tools for discrimination and classification of red wines according to their variety. **Analytica Chimica Acta**, v. 685, p. 45–51, 2011.

VASUNDHARA, T. S.; KUMAR, H. S. P.; JAYATHILAKAN, K. Effect of relative concentration of different sugars on the freeze-drying properties of grape juice. **Journal of Food Science and Technology**, v. 29, p. 45-47, 1992.

VIZZOTTO, M.; FETTER, M. R. **Jambolão: o poderoso antioxidante**. site Cultivar. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2009. 2 p.

VIZZOTTO, M.; PEREIRA, M. C. **Caracterização das Propriedades Funcionais do Jambolão**. Boletim de Pesquisa. ed. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2008. 26 p.

VOLP, A. C. P. et al. Flavonoids anthocyanins: characteristics and properties in nutrition and health. **Revista Brasileira de Nutrição Clínica**, v. 23, p. 141-149, 2008.

WAGNER, C. J.; BISSETT, O. W.; BERRY, R. E. Bulk density and reconstitution rates of foam-mat dried citrus powders. **Florida State Horticultural Society**, p. 311-315, 1964.

WALKLING-RIBEIRO, M. et al. Shelf life and sensory evaluation of orange juice after exposure to thermosonication and pulsed electric fields. **Food and Bioproducts Processing**, v. 87, n. 2, p. 102–107, 2009.

WANG, S. et al. How natural dietary antioxidants in fruits, vegetables and legumes promote vascular health. **Food Research International**, v. 44, p. 14-22, 2011.

XIA, E. et al. Biological activities of polyphenols from grapes. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 11, p. 622-646, 2010.

YABESH, J. E. M.; S., P.; VIJAYAKUMAR, S. An ethnobotanical study of medicinal plants used by traditional healers in silent valley of Kerala, India. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 154, p. 774-789, 2014

ZHANG, J. et al. Assessment of free radicals scavenging activity of seven natural pigments and protective effects in AAPH-challenged chicken erythrocytes. **Food Chemistry**, v. 15, p. 57-65, 2014.

CAPÍTULO 2

Desidratação de Sucos de Frutas pelo Método de Secagem em Leito de Espuma: Testes de Espuma e de Secagem

RESUMO

Os produtos desidratados a base de frutas e hortaliças fazem parte da tendência mundial de consumo de alimentos saudáveis. As estratégias para atender a esta nova demanda exigem das indústrias busca constante por tecnologias alternativas viáveis que resultem em produtos com melhor qualidade sensorial e nutricional. A secagem em leito de espuma apresenta-se como técnica promissora para desidratação de sucos de frutas, que podem ser utilizados como ingredientes em variados tipos de produtos. Visando aproveitar o potencial da uva BRS Violeta e do fruto do jambolão como matéria-prima para processamento, obtiveram-se sucos a partir destas frutas empregando extração por arraste a vapor. Formulações contendo estes sucos e diferentes concentrações de Emustab® (EM) e concentrações fixas de Super Liga Neutra® (SLN) e Maltodextrina 10 DE (MA), previamente estabelecidas, foram testadas para formação de espumas estáveis, aptas para processo de secagem em leito de espuma, visando elaboração de produtos desidratados. As formulações foram avaliadas quanto ao percentual de expansão, densidade e estabilidade das espumas a 25 °C, em três repetições. Após análise dos resultados obtidos, as espumas contendo os sucos de jambolão e de uva BRS Violeta selecionadas para as secagens foram as contendo 10,0 e 12,5% de EM, respectivamente. Estas espumas foram submetidas à secagem com ar aquecido a 60, 70 e 80 °C. A melhor temperatura de secagem, do ponto de vista econômico, foi de 80 °C por reduzir o tempo de secagem das espumas contendo ambos os sucos de jambolão e da uva BRS Violeta em 51,92 e 57,28%, respectivamente, em relação ao menor tempo de secagem.

Palavras-chaves: Secagem em leito de espuma. Jambolão. Uva BRS Violeta. Suco. Produto desidratado.

1. INTRODUÇÃO

A escolha por alimentos mais saudáveis é uma das principais formas para busca de melhoria da qualidade de vida pelo consumidor. Produtos desidratados a base de frutas e hortaliças de consumo prático e conveniente fazem parte desta tendência mundial de consumo. Atualmente, grandes oportunidades de expansão internacional surgem no ramo de produtos desidratados, devido ao crescente interesse pelo desenvolvimento tecnológico destes produtos aptos para uso como ingredientes versáteis na fabricação de bolos, biscoitos, sorvetes, pães, bebidas, entre outros (BASTOS et al., 2005; RAJKUMAR et al., 2007a).

Dentre as técnicas de secagem empregadas para esta finalidade, destaca-se a realizada em leito de espuma ou camada de espuma, conhecida também como *foam-mat drying* ou *foammat* (ABBASI; AZIZPOUR, 2016; KAUSHAL; SHARMA; SHARMA, 2013; ZHENG et al., 2013), que consiste de três etapas: modificação na consistência líquida ou semi-líquida do suco ou polpa em uma espuma estável, pela adição de aditivos, se necessário; subsequente secagem convectiva da espuma em camada de espessura fina; e, desintegração da massa seca em flocos ou pó.

Esta técnica é similar à secagem convectiva convencional em secadores de bandeja, porém, as taxas de secagem de produtos porosos como as espumas são altas e, conseqüentemente, os tempos de secagem envolvidos são curtos, o que muitas vezes contribui para reduzir o consumo energético e para elevar a qualidade dos produtos, em comparação com aqueles expostos ao ar aquecido por longos períodos de secagem (FALADE; OKOCHA, 2012). Quando comparada a outros métodos de secagem como atomização ou liofilização, este método tem como vantagens, baixos investimentos requeridos e baixos custos operacionais.

De forma geral, a estrutura, a capacidade de expansão e a estabilidade da espuma desempenham um papel importante no transporte da água durante a secagem em leito de espuma e, conseqüentemente, na qualidade do produto final (BAG; SRIVASTAV; MISHRA, 2011). Deste modo, diversos estudos têm sido conduzidos a fim de caracterizar os produtos obtidos e determinar as melhores condições de operação (temperatura de secagem, tipo e concentração de estabilizantes), principalmente, de sucos (FRANCO et al., 2015; KADAM;

BALASUBRAMANIAN, 2011) e polpas (BREDA; JUSTI; SANJINEZ-ARGANDOÑA, 2013; CHAVES et al., 2013).

No Brasil, há inúmeras espécies frutíferas nativas e exóticas subexploradas que apresentam potencial para desenvolvimento de produtos desidratados e, torna-se imprescindível incentivar o processamento e comercialização destas frutas (BORGES et al., 2011). Como exemplo, pode-se destacar o jambolão (*Syzygium cumini* (L.)), que embora tenha grande destaque mundial pelos benefícios adicionais a saúde, especialmente com relação a diabetes (KAUSHAL; SHARMA; SHARMA, 2013; TUPE et al., 2015; YABESH; PRABHU; VIJAYAKUMAR, 2014), apenas é consumido na forma *in natura* pela população local de algumas regiões do país (LAGO; GOMES; SILVA, 2006).

Em outra vertente, frutas geneticamente modificadas são desenvolvidas visando à criação de novas cultivares que atendam às necessidades específicas para o processamento. Merecido destaque deve ser dado à cultivar de uva BRS Violeta ('BRS Rúbea' x 'IAC 1398-21') (CAMARGO et al., 2005), desenvolvida pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), devido seu expressivo conteúdo de compostos fenólicos (REBELLO et al., 2013) e potencial para processamento (CASTILHOS et al., 2016; LIMA et al., 2014; MOSER et al., 2017).

Neste contexto, objetivou-se a desidratação dos sucos obtidos das uvas BRS Violeta e do fruto do jambolão pelo método de secagem em leito de espuma, vislumbrando a obtenção de pós, aptos para uso como ingredientes em diferentes produtos. Para tanto, foram testadas diferentes formulações contendo os sucos de frutas e aditivos com diferentes propriedades tecnológicas, para obtenção de espumas estáveis frente ao processo de secagem.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Matérias-primas e materiais

A uva BRS Violeta, em estágio de maturação ideal para consumo, safra 2013, foi doada pela Estação Experimental de Viticultura Tropical da Embrapa, Jales, São Paulo, Brasil, localizado em 20°15'08" S e 50°33'29" O, 500 m acima do nível do mar (referido datum WGS84, World Geodetic System 1984). O fruto do jambolão maduro (*Syzygium cumini* (L.)), safra 2014, foi colhido na cidade de São José do Rio Preto,

São Paulo, localizada a 20°47'08" S e 49°21'36" E, 544 m acima do nível do mar (referido ao datum WGS84, Sistema Geodésico Mundial 1984). A espécie de jambolão foi identificada pela Dra. Regina Sampaio e um comprovante de amostra (32,214) foi depositado no SJRP do Herbário no IBILCE/UNESP de São José do Rio Preto, São Paulo. Ambas as frutas foram acondicionadas cuidadosamente, em caixas de papelão para transporte e levadas até o Laboratório de Processamento de Frutas e Hortaliças do IBILCE/UNESP, São José do Rio Preto, São Paulo. No laboratório, foram desprezadas aquelas frutas que apresentaram algum tipo de imperfeição como rachaduras ou podridão. Após a seleção, as frutas foram misturadas manualmente para obtenção de lotes homogêneos e armazenados sob congelamento (-18 °C) até o momento das análises e/ou processamentos.

Os aditivos utilizados para elaboração das espumas foram Emustab® (Selecta) (EM), Super Liga Neutra® (Selecta) (SLN) e Maltodextrina 10 DE (Ingredion) (MA), sendo os dois primeiros adquiridos no comércio local e o último obtido por meio de doação.

2.2. Produção dos sucos de fruta

Para obtenção dos sucos foram utilizados 2 kg de cada fruta e empregou-se o método de extração por arraste a vapor (Sugar Sucos, Bento Gonçalves, Brasil), em temperatura não inferior a 85 °C por 2,5 horas. Os sucos obtidos foram imediatamente envasados em garrafas de vidro, previamente esterilizadas com tampas rosqueáveis de plástico. Os experimentos foram realizados em triplicata. Os sucos engarrafados foram resfriados e armazenados (± 10 °C) até sua utilização.

2.3. Determinação das formulações adequadas para obtenção de espuma estável apta para processo de secagem

Para obtenção de uma espuma estável para cada suco apta para secagem em leito de espuma vários testes foram necessários e estão descritos a seguir:

2.3.1. Teste de capacidade de incorporação de ar dos sucos de jambolão e uva BRS Violeta

Para realização do primeiro teste (T1), volumes padronizados de cada suco foram submetidos à agitação constante com auxílio de batedeira doméstica

(Walita®), na velocidade máxima, por 15 minutos visando verificar visualmente a capacidade de incorporação de ar destes sucos.

2.3.2. Avaliação da qualidade das espumas contendo sucos de jambolão e de uva BRS Violeta e espumante

No segundo teste (T2), dentre inúmeros aditivos, primeiramente, optou-se por avaliar o efeito da adição de diferentes concentrações (2,5; 5,0; 7,5; 10,0 e 12,5%, m/m) do emulsificante comercial denominado Emustab (EM) aos sucos de jambolão e de uva BRS Violeta na formação das espumas. Este aditivo contém monoglicerídeos de ácidos graxos destilados, monoestearato de sorbitina e polioxietileno de monoestearato de sorbitina.

A escolha da melhor formulação de cada espuma contendo os sucos de jambolão e de uva BRS Violeta baseou-se nas análises de percentual de expansão, densidade, e estabilidade das espumas em temperatura de 25°C, em três repetições. Para tanto, as formulações contendo 200 g na sua totalidade foram preparadas com os respectivos sucos de jambolão e de uva BRS Violeta e o aditivo citado, sendo as misturas submetidas à agitação constante com auxílio de batedeira doméstica (Walita®), na velocidade máxima, por 15 minutos. A seguir estão detalhadas as metodologias empregadas para avaliação da qualidade da espuma:

- *Densidade e percentual de expansão:* as densidades dos sucos e das espumas foram determinadas com auxílio de picnômetros de 50 mL previamente calibrados com água destilada e utilizando a **Equação 1**. Obtendo-se estes dados foi possível determinar o percentual da expansão das espumas, de acordo com a **Equação 2** (PINTO, 2013). As medidas foram realizadas em triplicata.

$$\rho_{\text{amostra}} = m_{\text{amostra}} / V_{\text{picnômetro}} \quad (1)$$

$$\text{Exp (\%)} = [((1 / \rho_{\text{espuma}}) - (1 / \rho_{\text{suco}})) / (1 / \rho_{\text{suco}})] \times 100 \quad (2)$$

em que: ρ = densidade (g.cm^{-3}); m_{amostra} = massa da amostra (g) e $V_{\text{picnômetro}}$ = volume do picnômetro (cm^3); Exp (%) = percentual de expansão da espuma.

- *Avaliação da estabilidade da espuma:* foi avaliada segundo a metodologia citada por Rajkumar et al. (2007b), na qual 50 mL de espuma foram adicionadas em proveta mantida à temperatura de 25 °C por 3 horas. A redução de volume da espuma na proveta devido a possível coalescência foi usada como índice para a estabilidade da espuma, sendo realizada a medição a cada 30 minutos. De acordo

com Ratti e Kudra (2006), as espumas são consideradas cineticamente estáveis quando demonstrarem estabilidade após período mínimo de 60 minutos. Após a análise dos resultados obtidos, as formulações que apresentaram os melhores resultados em relação aos ensaios, de cada fruta, foram escolhidas para dar prosseguimento aos estudos.

2.3.3. Avaliação da qualidade das espumas contendo sucos de jambolão e de uva BRS Violeta, espumante e estabilizante

Na tentativa de melhorar a estabilidade das espumas, um terceiro teste (T3) foi realizado elaborando novas formulações contendo as mesmas concentrações de EM testadas (T1- 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 e 12,5% (m/m)) e uma concentração fixa de 2,5 e 1,0%, respectivamente, para jambolão e uva BRS Violeta, do aditivo comercial Super Liga Neutra (SLN). Estas concentrações foram definidas após realização de pré-testes no qual adicionou-se aos sucos concentrações de SLN entre 0,25 % e 2,5 % (m/m). Este produto contém sacarose, carboximetil-celulose e goma guar, muito utilizado como estabilizante na indústria de sovetes, panificação e produtos de confeitaria. A escolha das melhores formulações das espumas contendo os sucos de jambolão e de uva BRS Violeta baseou-se nas mesmas análises de percentual de expansão, densidade, e estabilidade das espumas em temperatura de 25°C, em três repetições, já descritas anteriormente.

Além disso, para avaliar o potencial das espumas para obter produtos desidratados (em pó), as formulações selecionadas, foram dispostas em bandejas de aço inox de formato circular (raio 150 mm e altura 5 mm) e colocadas em secador de bandejas com circulação de ar (velocidade 0,42 m/s) em diferentes temperaturas (60, 70 e 80°C), até umidade de equilíbrio (2,8 a 4,6). A secagem das amostras foi realizada na Planta de Secagem do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos do IBILCE/UNESP. As amostras submetidas ao processo de secagem foram removidas das bandejas com auxílio de espátulas de plástico, imediatamente acondicionadas em pacotes de polietileno com barreira a luz e ao oxigênio e armazenadas sob refrigeração ($\pm 7^\circ\text{C}$).

2.3.4. Obtenção do produto desidratado

Para obtenção dos produtos desidratados (em pó) característicos e sem aspecto gomoso, foi necessário verificar qual seria a porcentagem mínima de maltodextrina DE 10 (MA, Ingredion) necessária este foi determinado o quarto teste (T4). Para tanto, os sucos de jambolão e de uva BRS Violeta foram adicionados de diferentes concentrações de EM (2,5; 5; 7,5; 10 e, 12,5%, m/m) e de MA (5 a 30 %, m/m), além das concentrações fixas de 2,5 e 1,0% (m/m), respectivamente, para sucos de jambolão e uva BRS Violeta, de SLN (m/m). A partir destes testes preliminares, verificou-se visualmente que não seria possível obter produto desidratado com porcentagem de MA menor do que 20,0 e 15,0% (m/m), respectivamente, para sucos de jambolão e de uva BRS Violeta. As espumas formadas foram dispostas em bandejas de aço inox e desidratadas em secador de bandejas com circulação de ar a 60, 70 e 80°C, até umidade de equilíbrio, tal como descrito anteriormente. As amostras desidratadas foram removidas das bandejas com auxílio de espátulas de plástico, apresentando granulometria fina, mas não homogênea. Os produtos obtidos foram imediatamente embalados a vácuo e armazenados sob refrigeração ($\pm 7^\circ\text{C}$), até momento de sua utilização.

A escolha da melhor formulação de espuma contendo o suco de jambolão e de uva BRS Violeta baseou-se nas análises realizadas, bem como na qualidade do pó obtido após o teste de secagem, que deveria ser sem aspecto gomoso ou muito higroscópico.

Com a formulação selecionada no item 2.3.4 repetiu-se, em triplicata, toda a etapa de desidratação nas três temperaturas para avaliação do tempo de secagem.

2.4. Caracterização química parcial das frutas, sucos e produtos desidratados produzidos

A caracterização química parcial das frutas e dos sucos e produtos desidratados foi realizada, de acordo com as seguintes análises preconizadas pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2004), em triplicata: *umidade* por método termogravimétrico; *sólidos solúveis totais (STT)* por refratometria, sendo os resultados expressos em °Brix a 25 °C; *potencial hidrogeniônico (pH)* medido diretamente em peagâmetro, previamente calibrado com soluções padrão de pH 4,0 e 7,0; *acidez total titulável (ATT)*, com resultados expressos em g de ácido

tartárico/100 g da amostra; e, *relação SST/ATT*, pelo quociente entre o teor de SST e o de ATT. Sendo que para as amostras de frutas e de sucos foram realizadas todas as análises descritas e, para os produtos desidratados foram realizadas somente as análises de umidade, pH e ATT.

2.5. Análise estatística

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para interpretar os dados. As médias foram comparadas utilizando o teste *t*, para comparação entre duas amostras e, de Tukey para mais amostras. Todos os testes estatísticos utilizaram um nível de significância de 0,05, utilizando o software Minitab 17 (Minitab Inc.).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Determinação das melhores formulações para obtenção de espumas estáveis de jambolão e de BRS Violeta

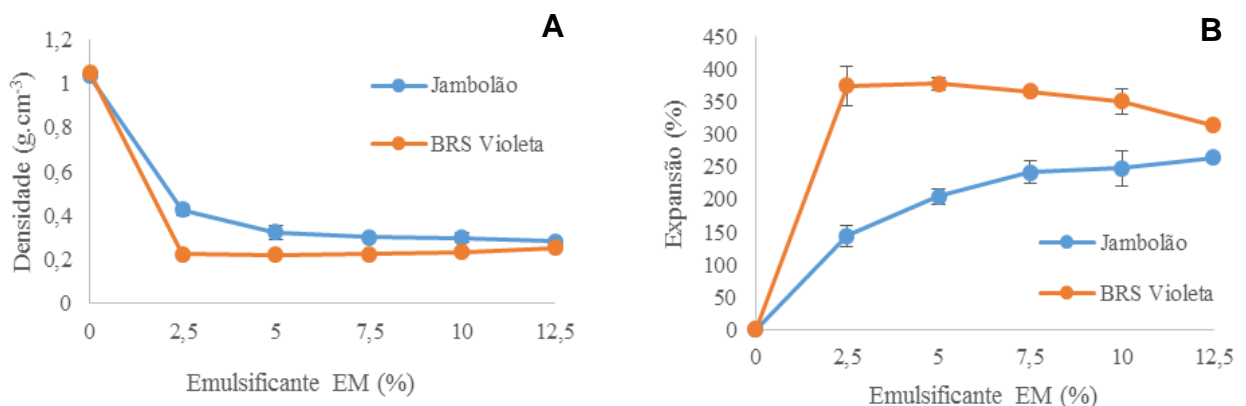
As espumas líquidas em geral constituem de uma fase descontínua de ar disperso em uma fase contínua de líquido. Após agitação constante dos sucos de jambolão e das uvas, sem adição de nenhum aditivo (tratamento controle), com auxílio de batedeira doméstica por 15 minutos, não foi possível obter formação de espumas (Teste 1 – T1). Assim, verificou-se a necessidade de adicionar aos sucos agentes espumantes e estabilizantes que contenham como propriedade fundamental forte tendência de ser adsorvido nas superfícies ou interfaces, reduzindo a tensão superficial e, possibilitando assim, a incorporação de ar aos sucos (PERNELL et al., 2002).

Dentre inúmeros aditivos, primeiramente, optou-se por testar a adição de apenas um emulsificante comercial denominado Emustab® (EM) às formulações contendo os sucos de jambolão e de uva BRS Violeta. Este aditivo contém monoglicerídeos de ácidos graxos destilados, monoestearato de sorbitina e polioxietileno de monoestearato de sorbitina. Para avaliação do efeito de diferentes concentrações deste emulsificante sobre a qualidade das espumas, um segundo teste (T2) foi realizado utilizando apenas os sucos de jambolão e de uva BRS Violeta e diferentes concentrações de EM (2,5; 5,0; 7,5; 10,0 e 12,5%, m/m). A escolha das melhores formulações de espuma contendo os sucos baseou-se nas análises de

densidade, expansão e estabilidade, bem como em testes de secagem das espumas para verificação da qualidade dos produtos desidratados elaborados. Estes testes são de extrema importância pois, algumas vezes, durante o emprego desta técnica em estudos preliminares, observou-se a falta de estabilidade da espuma durante o ciclo de aquecimento com conseqüente desagregação, causando prejuízo grave à operação de secagem. Dificuldades estas que já foram relatadas na literatura especializada (THUWAPANICHAYANAN; PRACHAYAWARAKORN; SOPONRONNARIT, 2012). Termicamente, espumas estáveis conservam a sua estrutura porosa, o que ajuda na melhoria das propriedades de reconstituição do produto seco (BAG; SRIVASTAV; MISHRA, 2011).

Desta forma, após realização de todas as análises descritas, a densidade das espumas contendo os sucos de ambas as frutas diminuíram com a adição de 2,5% de EM e, em concentrações superiores de EM, não houve alteração significativa (**Figura 2.1 A**). Os valores de densidade variaram entre $0,284 \pm 0,005$ a $0,426 \pm 0,027$ e $0,222 \pm 0,008$ a $0,256 \pm 0,002$ g/cm³ para as espumas de suco de jambolão e uva BRS Violeta, respectivamente.

Figura 2.1 - Variação da densidade (A) e expansão (B) das espumas contendo suco de jambolão e de uva BRS Violeta em função da concentração de emulsificante Emustab (EM) (Teste 2).



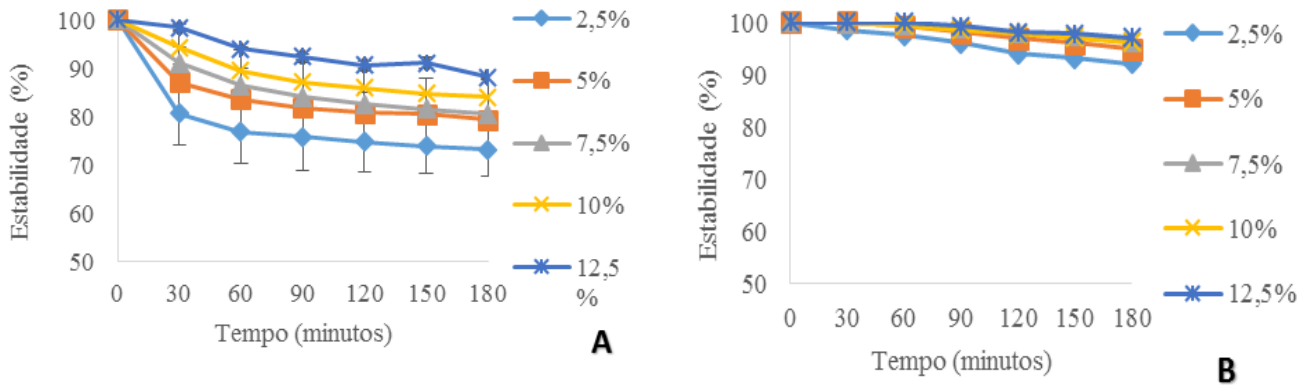
A redução na densidade das espumas com a adição de aditivos ocorreu devido à incorporação de ar durante a etapa de agitação, uma vez que a alta velocidade de agitação promove um aumento na taxa de cisalhamento, favorecendo a divisão das bolhas de ar, resultando na incorporação de maior quantidade de gás à mistura e,

portanto, na diminuição da densidade da espuma de suco de uva. Thuwapanichayanan, Prachayawarakorn e Sophonrarit (2008) estudaram a influência da densidade da espuma de purê de banana na secagem para a obtenção do pó e observaram que, quanto menor a densidade das espumas, mais rápido e mais fácil é a difusão da água através da espuma na secagem.

As expansões máximas das espumas de BRS Violeta e de jambolão foram alcançadas nas formulações contendo 2,5% e 12,5% de EM, respectivamente (**Figura 2.1 B**). Além disso, a espuma de jambolão obteve aumento da expansão crescente com o aumento de EM. Tem sido sugerido na literatura que o aumento da viscosidade do líquido impede o aprisionamento de ar durante a mistura mecânica (BAG; SRIVASTAV; MISHRA, 2011). Possivelmente, a adição de emulsificante no suco de uva em concentrações acima de 2,5% aumentou a viscosidade da mistura, excedendo o limite de viscosidade no qual o volume máximo de ar poderia ser incorporado.

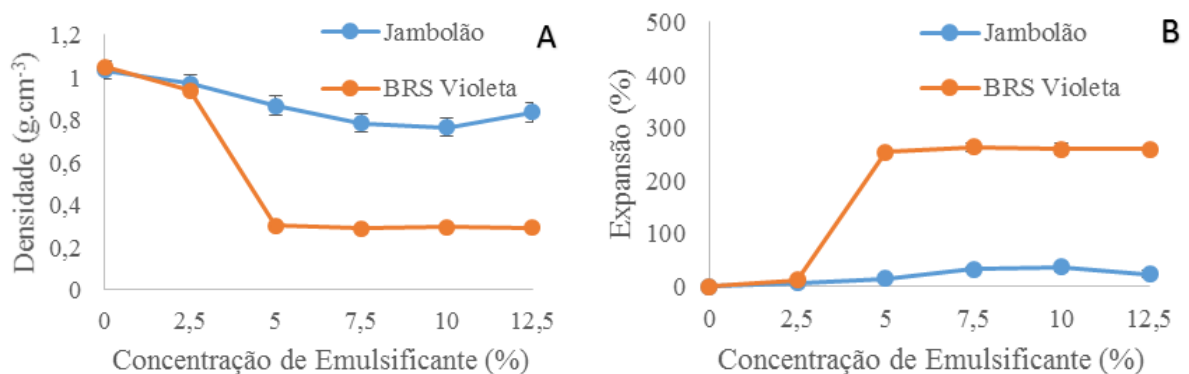
As espumas são sistemas termodinamicamente instáveis e por isso, além da capacidade de incorporação de ar é importante avaliar sua estabilidade, ou seja, sua habilidade de resistir à perda de bolhas de ar (LAU; DICKINSON, 2004). Os resultados do estudo de estabilidade das espumas estão apresentados na **Figura 2.2** e pode-se observar que nenhuma formulação apresentou estabilidade de 100% após 60 minutos, tempo este recomendado por Ratti e Kudra (2006) para que uma espuma seja considerada mecanicamente estável durante o processo de secagem a que será submetida. Por consequência da instabilidade das espumas não foi realizado o teste de secagem. Em trabalho realizado por Ronchet (2014) utilizando somente EM como aditivo foi possível observar estabilidade de 100% das espumas nas duas horas de teste realizado com concentração de 7,5%, diferente das espumas de jambolão e de uva BRS Violeta que não obtiveram esta estabilidade em nenhuma das concentrações testadas.

Figura 2.2 - Variação do percentual de estabilidade das espumas contendo suco de jambolão (A) e suco de uva BRS Violeta (B) em função da concentração de Emustab (EM) (Teste 2).



Na tentativa de melhorar a estabilidade das espumas um terceiro teste (T3) foi realizado elaborando novas formulações contendo as mesmas concentrações de EM testadas (T1- 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 e 12,5% (m/m)) e concentrações fixas SLN. Este produto contém sacarose, carboximetil-celulose e goma guar, muito utilizado como estabilizante na indústria de sovetes, panificação e produtos de confeitaria. As concentrações de SLN foram determinadas através de testes preliminares, a saber, 2,5 e 1,0% de SLN respectivamente, para os sucos de jambolão e de uva BRS Violeta (**Figura 2.3**).

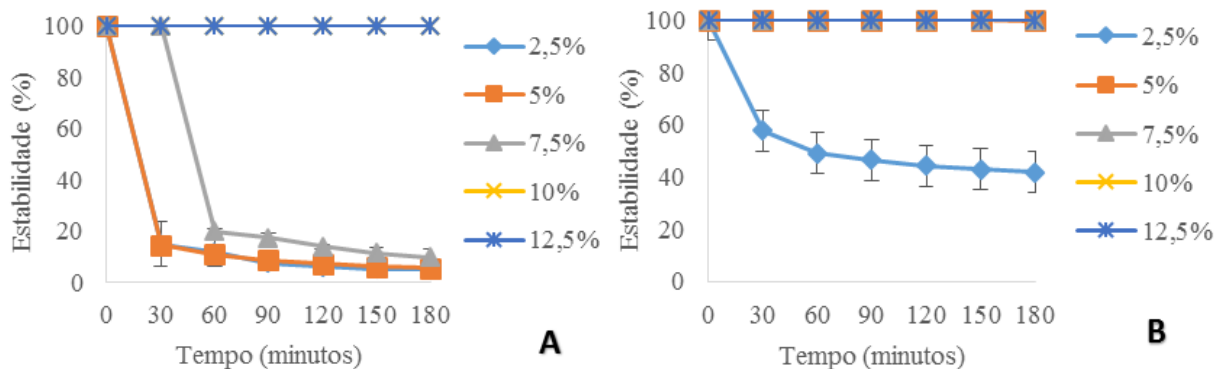
Figura 2.3 - Variação da densidade (A) e expansão (B) das espumas contendo suco de jambolão e de uva BRS Violeta em função da concentração de emulsificante Emustab (EM) com concentrações fixas de SLN (Teste 3).



Foi observado durante o T3 um comportamento distinto entre as espumas dos sucos de jambolão e uva BRS Violeta em relação ao primeiro teste de densidade (T2). Houve apenas uma pequena redução da densidade das espumas de jambolão adicionadas das diferentes concentrações de EM e 2,5% de SLN, com valores entre $0,765 \pm 0,055$ a $0,91 \pm 0,010$ g/cm³. Já o suco de uva BRS Violeta apresentou redução acentuada da densidade quando adicionado de 5% de EM e 1% de SLN e, a partir desta concentração houve estabilização da densidade alcançando valores próximos de 0,290 g/cm³. Segundo Van Arsdel e Copley (1964), a densidade das espumas para secagem em leito de espuma deve estar compreendida numa faixa de 0,1 a 0,6 g/cm³, atingida em todos os testes com a uva BRS Violeta. Em trabalho realizado por Barreto (2011) com polpa de pitanga roxa, foram utilizados como emulsificante EM e albumina, em concentrações de 0 a 8%, e a combinação destes com 1% de SLN. Os melhores resultados de densidade foram obtidos utilizando como aditivo o EM e EM+SLN com valores médios de 0,17 e 0,20 g/cm³, respectivamente. Comportamento distinto foi encontrado por Pereira (2008) em trabalho com extrato de própolis, no qual a densidade decresceu de 0,85 g/cm³ com 1% de EM+SLN até um mínimo de 0,35 g/cm³ com 2,2% e voltou a crescer até 0,42 g/cm³ com 5% dos aditivos. Este comportamento também foi observado para a espuma de uva BRS Violeta no T2 e para o jambolão no T3.

Foi possível observar, após avaliação dos resultados de expansão das espumas de jambolão obtidos após realização dos dois testes (T2 e T3), que as formulações contendo SLN apresentaram menor incorporação de ar, quando comparada aquelas contendo apenas EM nas mesmas porcentagens (m/m). Possivelmente a adição de SLN a estas formulações alterou as características da mistura resultando em tensão superficial insuficiente reduzida para formação de espuma com maior incorporação de ar e, por conseguinte, maior expansão. Este efeito negativo da adição de SLN às formulações foi menos intenso para o suco de uva BRS Violeta. Por outro lado, a adição de SLN resultou em espumas estáveis (**Figura 2.4 A e B**) durante a primeira hora de teste para as formulações contendo 10,0 a 12,5% de EM para suco de jambolão e nas concentrações de 5,0 a 12,5% de EM para o suco de uva BRS Violeta.

Figura 2.4 - Variação do percentual de estabilidade das espumas contendo suco de jambolão (A) e uva BRS Violeta (B) em função da concentração de Emustab (EM) com concentrações fixas de SLN (Teste 3).



Barreto (2011), após avaliar a estabilidade das espumas de polpa de pitanga roxa, relatou que as espumas contendo apenas EM (4%) bem como aquelas contendo mesma concentração de EM e 1% de SLN apresentaram-se estáveis. Já Carvalho (2014), após produzir espumas de polpa de abóbora utilizando vários aditivos isoladamente (Albumina, EM, SLN e MA DE 10), em concentrações de 2,5 a 10,0%, verificou que as espumas contendo EM como aditivo apresentaram os melhores resultados de expansão, variando de 253,78 a 435,80% com o aumento de emulsificante as formulações. Estes resultados são semelhantes aos encontrados neste trabalho. Diferentemente da adição de EM, o autor relatou também que um baixo valor de expansão foi encontrado para as espumas adicionadas de SLN, sendo que este valor diminuía com o aumento da concentração, tendo valor máximo de expansão (97,3%) após adição de 2,5% do aditivo. Comportamento semelhante à este foi observado por Pinto (2013) para a variação de expansão da espuma de extrato contendo carotenoides, sendo que este foi diminuindo com o aumento da concentração de EM.

Souza (2011), após produzir espumas de polpa de cupuaçu utilizando vários aditivos (Albumina, EM, SLN e MA DE 10) separadamente, em concentrações de 2,5 a 10,0%, relatou que o mais eficiente foi o EM devido a redução da densidade da polpa de cupuaçu, em média, de 1,02 g/cm³ para 0,44 g/cm³ para todas as concentrações estudadas. Para as espumas contendo os outros aditivos, pode-se observar uma variação muito pequena da densidade, sendo que ao fazer um ajuste

dos resultados das espumas com SLN e MA em modelo linear observou-se uma inclinação positiva da reta, indicando que houve aumento da densidade com o aumento da concentração desses aditivos. De acordo com o autor, estes resultados indicam que a SLN e a MA atuaram nas formulações como ligantes e não como espumantes, provocando um efeito contrário ao desejado. Pinto (2009) e Soares (2009) testando os mesmos aditivos (Albumina, EM, SLN e MA DE 10) nas mesmas concentrações (2,5 a 10,0%) e, também constataram que o EM foi o melhor aditivo em relação aos outros. Pinto (2009), Soares (2009) e Souza (2011) também observaram um efeito negativo na densidade das espumas com a adição de SLN não sendo este eficiente como emulsificante utilizado separadamente.

Para o presente estudo, embora a espuma de jambolão não tenha apresentado densidade adequada para o processo tal como a de uva, optou-se por prosseguir com os testes de secagem nas melhores formulações testadas até então, a saber, as contendo suco de jambolão adicionadas de 10,0% de EM e 2,5% de SLN e, as contendo suco de uva BRS Violeta adicionadas de 5,0% de EM e 1,0% de SLN.

Foram testadas temperaturas de secagem de 60, 70 e 80°C para as espumas de ambas as frutas. Porém, ao término das secagens, obtiveram-se produtos extremamente higroscópicos e gomosos. Matérias-primas contendo elevado conteúdo de açúcares de baixo peso molecular como as frutas, seus sucos e polpas, podem gerar produtos com estas características, devido a elevada higroscopicidade e termoplasticidade dos mesmos em condições de alta umidade e temperatura (OLIVEIRA, BORGES, et al., 2002). Uma alternativa para solucionar este problema é a adição de coadjuvantes de secagem, denominados carregadores de secagem, que podem ser carboidratos, celulose, gomas, lipídios e/ou proteínas. Dentre esses aditivos, os produtos à base de amido parcialmente hidrolisado têm sido bastante utilizados como agentes carregadores de secagem na obtenção de produtos em pó. Estes produtos são, geralmente classificados de acordo com seu grau de hidrólise, expressado como dextrose equivalente (DE) (TONON; BRABET; HUBINGER, 2009).

Com o intuito de auxiliar na qualidade da espuma e na secagem desta, foi realizado um quarto teste (T4) no qual formulações foram elaboradas contendo os sucos de frutas, as concentrações pré-estabelecidas de EM e SLN no Teste 3, bem como um novo aditivo, a saber, Maltodextrina DE 10 (MA), sendo as espumas avaliadas novamente quanto a densidade, expansão e estabilidade.

A MA é comumente utilizada em processo de liofilização e *spray drying* visando obter polpas (CATELAM; TRINDADE; ROMERO, 2011; GABAS et al., 2007; SILVA; SOBRAL; KIECKBUSCH, 2006) e sucos (MISHRA; MISHRA; MAHANTA, 2014; OBEROI; SOGI, 2015) desidratados. Há alguns trabalhos empregando secagem em leite de espuma e MA para a formação de espuma (PINTO, 2009; SOUZA, 2011; SOARES, 2009; CARVALHO, 2014) e para auxiliar no processo de secagem em leite de espuma (BERISTAIN, et al., 1991). Barreto (2011), ao selecionar a formulação contendo somente EM como melhor formulação nos parâmetros de densidade e estabilidade, para secagem de pitanga roxa observou um produto descrito como “denso e viscoso”, não obtendo pó como produto final. Por conseguinte, o autor necessitou selecionar outra formulação, contendo albumina para prosseguir com os experimentos de secagem.

Através de testes preliminares foram determinadas concentrações fixas de 15 e 20% (m/m) de MA para as espumas de jambolão e uva BRS Violeta, respectivamente, com as mesmas concentrações do EM e SLN testadas anteriormente. Para um melhor entendimento do Teste 4, as alterações feitas e concentrações utilizadas estão descritas na **Tabela 2.1**.

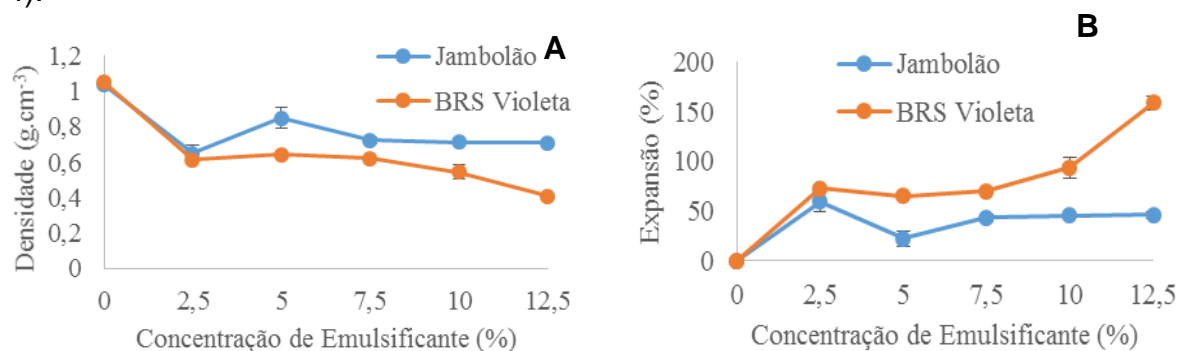
Tabela 2.1 - Concentrações em porcentagem (% , m/m) de Emustab® (EM), Super Liga Neutra (SLN) e Maltodextrina 10 DE (MA) utilizadas no Teste 4 para os diferentes sucos de frutas.

Sucos	Porcentagens de aditivos nas formulações		
	EM (%)	SLN (%)	MA (%)
Jambolão	2,5; 5,0; 7,5; 10,0 e 12,5	2,5	20,0
Uva BRS Violeta		1,0	15,0

De acordo com a **Figura 2.5 (A)**, a densidade das espumas contendo jambolão decresceram com adição de 2,5% ($0,652 \pm 0,004 \text{ g/cm}^3$) de EM e a partir destas concentrações, embora tenha havido uma oscilação dos resultados nas formulações de jambolão, praticamente ocorreu estabilização das densidades. Este comportamento onde as espumas atingem seu mínimo e sofrem pequenas variações com o aumento de aditivos é devido ao aumento das concentrações de um determinado aditivo às formulações, que podem tornar o produto viscoso, o que impede a retenção de ar durante o processo (BAG; SRIVASTAV; MISHRA, 2011).

Este valor de densidade de espuma de jambolão foi mais próximo do ideal para o processamento de secagem em estudo. Sankat e Castaigne (2004) observaram o mesmo comportamento em espuma de polpa de banana utilizando proteína isolada de soja como aditivo. Por outro lado, a espuma contendo o suco de BRS Violeta apresentou menor valor na formulação contendo a maior concentração de EM (12,5%), alcançando valor médio de $0,409 \pm 0,009$.

Figura 2.5 - Variação da densidade (A) e expansão (B) das espumas contendo suco de jambolão e suco da uva BRS Violeta em função da concentração de EM (2,5 a 12,5%) e das concentrações fixas de SLN e MA específicas para cada suco de fruta (T4).



Em estudo realizado por Soares et al. (2001) foi encontrado um valor de densidade intermediário, de $0,51 \text{ g/cm}^3$ ao utilizar uma mistura de pectina cítrica, EM e SLN como emulsificantes para a produção de espuma de polpa de acerola. Pereira (2008), visando produzir espuma de extrato de própolis, avaliou o efeito do uso de EM combinado a um ou dois aditivos (carragena, SLN, gelatina com carragena, gelatina com SLN) na densidade das espumas elaboradas. O autor relatou a redução da densidade quando utilizou-se EM associado aos seguintes aditivos, em ordem decrescente: gelatina com carragena ($0,64 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$), gelatina com SLN ($0,61 \pm 0,03 \text{ g.cm}^{-3}$), carragena ($0,55 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$) e SLN ($0,49 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$).

Pinto (2009), Souza (2011), Soares (2009) e Carvalho (2014) ao utilizarem MA DE 10 em concentrações de 2,5 a 10,0% como aditivo para formação de espumas de jenipapo, cupuaçu, araçá-boi, polpa de abóbora, respectivamente, obtiveram diminuições muito pequenas na densidade, sendo que a maior redução (13,3%) foi alcançada no experimento de Carvalho (2014). Nestes estudos apresentados os autores observaram que a MA utilizada separadamente não é suficiente para que

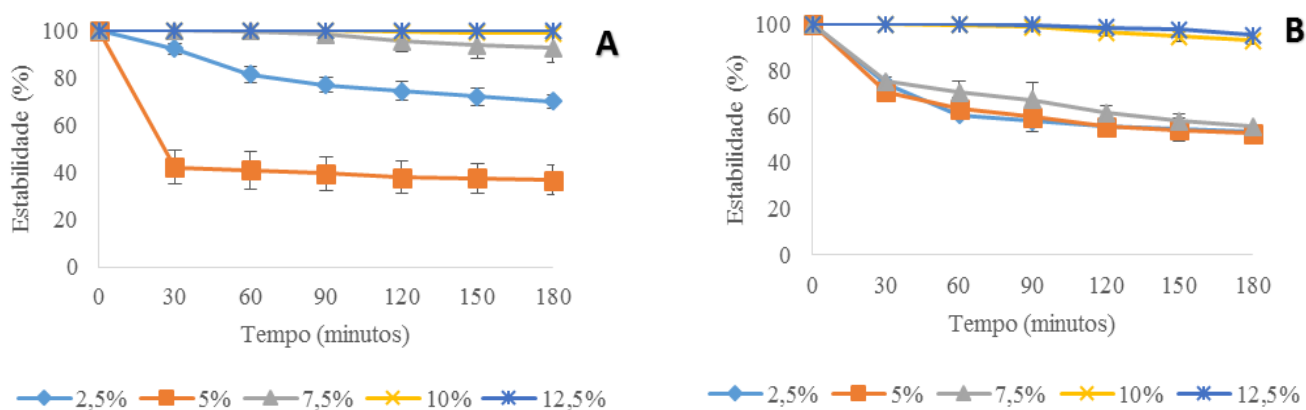
haja a formação de uma espuma adequada, apesar da redução das densidades das espumas. No presente estudo, porém, quando a MA foi combinada com outros aditivos com poder emulsionante foi possível observar que, no caso do jambolão, os valores de densidade das espumas no T4, comparado com o T3, diminuíram em todas as concentrações de EM. Diferentemente do que ocorreu com as espumas contendo BRS Violeta, uma vez que, comparando os resultados de densidade do T3 com o T4, houve um aumento da densidade com a adição de MA a formulação.

Como pode se observar na **Figura 2.5 B**, os valores mais altos de expansão foram obtidos nas espumas contendo uva BRS Violeta, variando de 65 a 159%. Os menores valores foram atingidos pela espuma do suco de jambolão que variaram de 22 a 46%. Em trabalho realizado por Marquez (2009), no qual objetivou-se secagem em leito de espuma de caldo de cana, foram encontrados valores de expansão entre 97 e 201% em formulações com concentrações variáveis de EM, SLN, Goma Carragena, Carbonato de Cálcio e Fosfato de Cálcio. Segundo Dantas (2010), a expansão da espuma acima de 100% é o ideal para o processo de secagem. Obtendo-se este valor nas formulações contendo suco de uvas, porém, mesmo comportamento não ocorre com o suco de jambolão.

Comparando os valores de expansão obtidos no T4 com o T3, pode-se afirmar que a adição de MA auxiliou na incorporação de ar no caso da espuma do suco de jambolão, aumentando os máximos de expansão alcançados e, resultou em diminuição dos valores de expansão no caso da BRS Violeta. No entanto, estes valores de expansão para a espuma do suco desta uva ainda foram maiores que os da espuma do suco de jambolão.

Os valores do teste de estabilidade (T4) realizado com as espumas contendo os sucos de frutas estão apresentados na **Figura 2.6**. A espuma do suco do jambolão apresentou-se estável em concentrações acima de 10,0% de EM e a contendo suco de BRS Violeta somente com a adição de 12,5% de EM. Em estudo realizado por Pinto (2013), a estabilidade de espuma contendo extrato de carotenoides de pequi foi alcançada utilizando somente EM à partir de 5% de concentração em três horas de teste.

Figura 2.6 - Variação do percentual de estabilidade das espumas contendo suco de jambolão (A) e uva BRS Violeta (B) em função da concentração de EM (2,5 a 12,5%) e das concentrações fixas de SLN e MA específicas para cada suco de fruta (T4).



Carvalho (2014), por outro lado, testando a estabilidade de espuma de polpa de abóbora que foi adicionada separadamente de albumina, EM, SLN e MA, comprovou que EM e SLN são os aditivos que obtiveram melhores valores de estabilidade (99 e 100%, respectivamente), atingidos com a maior concentração de aditivo testado (10%), após três horas de teste. Enquanto que a MA foi o aditivo de menor desempenho, tendo maior estabilidade alcançada com apenas 36% seguido pela albumina com 53%, também nas concentrações de 10% de aditivo. Observando este trabalho, pode-se indicar que a MA adicionada de forma isolada não apresenta resultados satisfatórios para a estabilidade da espuma. Porém, para obtenção de produto menos higroscópico e na forma de pó este aditivo é essencial. Desta forma, foram então selecionadas as espumas com melhor estabilidade e contendo menores concentrações de aditivos para os testes de secagem das espumas do T4, a saber, 10,0 e 12,5% de EM para as espumas dos sucos de jambolão e uvas BRS Violeta, respectivamente, contendo ainda as concentrações fixas de SLN e MA já destacadas na **Tabela 2.1**.

A secagem da espuma obtida a partir do suco da uva BRS Violeta e do jambolão foi realizada a 60, 70 e 80°C até atingir a umidade de equilíbrio ($\pm 1,92$ a 4,5%), determinando assim o momento em que deveria ser realizada a desintegração da espuma seca para obtenção do produto em pó. Na **Figura 2.7** é possível observar o aspecto das espumas e produtos obtidos. O tempo de secagem variou entre os tratamentos, sendo menor em temperaturas maiores. Os tempos médios transcorridos para estabilização da umidade das espumas contendo os

sucos das frutas em função da temperatura de secagem estão dispostos na **Tabela 2.2**.

Figura 2.7 - Pós e respectivas espumas obtidas a partir dos sucos de jambolão (A) e uva BRS Violeta (B).



Fonte: o autor.

Tabela 2.2 - Tempos médios de secagem a 60, 70 e 80°C das espumas dos sucos de jambolão e da uva BRS Violeta.

Temperatura de secagem	Tempos médios e desvios padrões de secagem (horas)	
	Jambolão	Uva BRS Violeta
60 °C	8,67 ± 1,02	6,25 ± 0,25
70 °C	5,33 ± 0,23	3,17 ± 0,29
80 °C	4,17 ± 0,47	2,67 ± 0,23

É possível observar que, quando comparado com o tempo de secagem das espumas de jambolão a 60 °C, o tempo médio de secagem a 70 °C apresentou redução de 38,46% enquanto que 51,92% de redução foi observado no tempo de

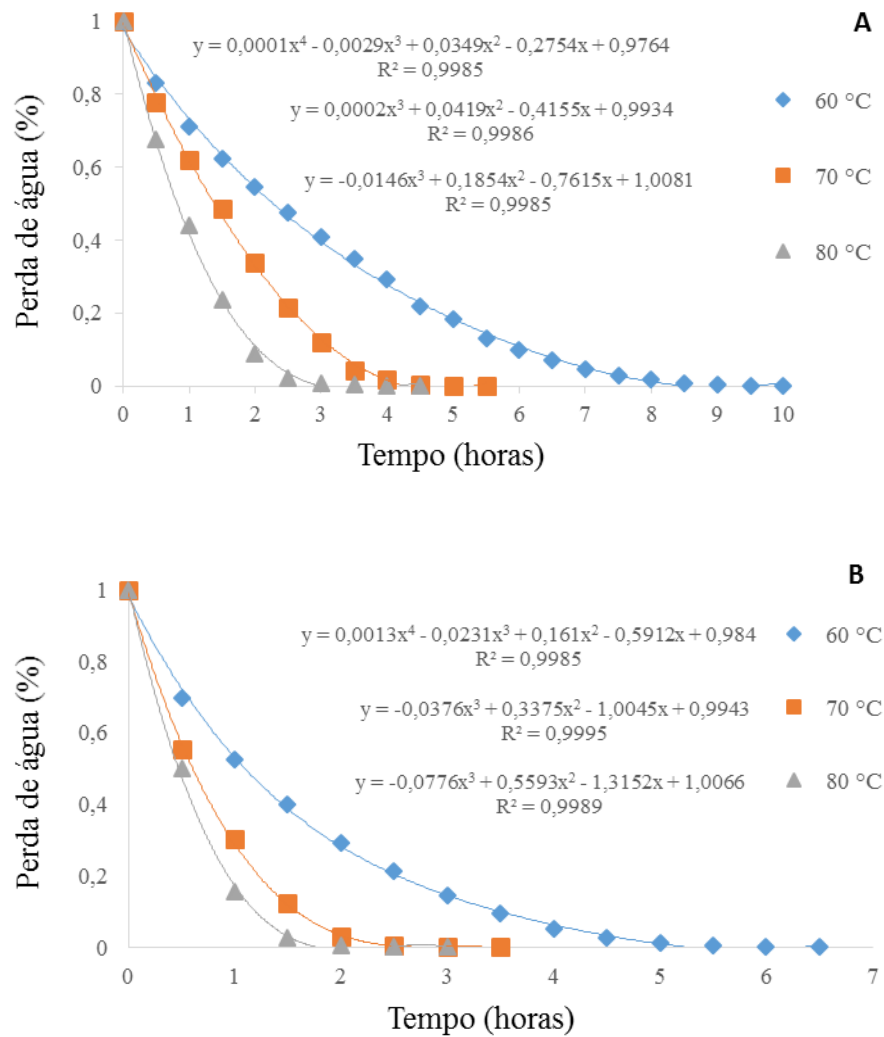
secagem à 80 °C. Já no caso da espuma do suco da uva BRS Violeta, realizando o mesmo tipo de comparação, o tempo médio de secagem a 70 °C apresentou redução de 49,28%, enquanto que 57,28% de redução foi observado no tempo de secagem à 80 °C. Essa redução no tempo médio de secagem é de grande importância quando se leva em consideração um processo em escala industrial, pois quanto menor o tempo de secagem, menor será o gasto energético e o custo de produção, refletindo positivamente no valor final do produto que será repassado para o consumidor.

A taxa de secagem sofre variações devido à redução no teor de água, além da diminuição da taxa de migração de água do interior para a superfície da espuma na fase final de secagem. Por meio da curva de secagem pode se perceber que nas temperaturas de 70 e 80 °C houve uma maior perda de água logo nas primeiras horas de secagem. Enquanto que para a temperatura de 60 °C, a curva apresentou-se menos acentuada, proporcionando perdas de massa durante quase todo o processo de secagem (**Figura 2.8**).

Em trabalho realizado por (RAJKUMAR et al., 2007a), testou-se a secagem de polpa de manga sem e com a formação de espuma utilizando albumina (10%) e metilcelulose (0,5%) como aditivos em secador de esteira a 60 °C. Os autores observaram uma redução de 75 para 35 horas de secagem. Em outro trabalho também sobre secagem de manga (BASTOS et al., 2005), os autores utilizaram monoestearato de sorbitana (Tween 60) como emulsificante para formação da espuma e observaram tempos de secagem de 240 e 150 minutos, respectivamente, uma redução de 37,5% no tempo de processo com o aumento da temperatura do ar de secagem de 70 °C para 85 °C. Tempos estes intermediários aos encontrados neste trabalho. Assim como observado neste estudo, Carvalho (2014) estudando tempos de secagem de polpa de abóbora em leito de espuma, observou diminuição do tempo médio de secagem com o aumento da temperatura, obtendo tempos médios para que se atingisse o teor de água de equilíbrio, de 1830, 930, 360, 270 e 150 min, respectivamente, para 40, 50, 60, 70 e 80 °C. Este comportamento também foi observado por outros autores (KADAM; BALASUBRAMANIAN, 2011; SILVA et al., 2008). Há trabalhos onde se relatam tempos de secagem ainda menores, como no caso de espuma de pitanga roxa adicionada de albumina e SLN e desidratada a

55 °C, no qual concluiu-se o processo em um tempo médio de 2 horas (CHAVES et al., 2013).

Figura 2.8 -. Perda de água em porcentagem por tempo de secagem das espumas do suco de jambolão (A) e uva BRS Violeta (B).



Estudos posteriores serão realizados para verificar a influência da temperatura sobre a composição química e possíveis degradações sofridas pelos pós durante o processo de secagem nas diferentes temperaturas. A retenção dos compostos fenólicos nos sucos frescos e nos produtos desidratados será determinada.

3.2. Caracterização química básica das matérias-primas e dos sucos produzidos

Os resultados referentes a caracterização química das matérias primas (jambolão e uvas BRS Violeta) e dos produtos derivados apresentados na **Tabela 2.2**.

Tabela 2.3 - Caracterização química das matérias primas e sucos de uva BRS Violeta e de jambolão

Análises	Jambolão (Média ± Desvio padrão)		BRS Violeta (Média ± Desvio padrão)	
	Fruto	Suco	Fruta	Suco
Umidade (%)	85,52 ± 1,60 a	90,42 ± 1,25 b	76,33 ± 1,17 a	85,11 ± 2,33 b
pH	3,87 ± 0,01 a	3,87 ± 0,04 a	3,49 ± 0,05 a	3,54 ± 0,04 a
ATT (g de ácido tartárico/100 g de fruta ou 100 g de suco)	0,72±0,01 b	0,42±0,02 a	1,49 ± 0,10 b	1,07 ± 0,11 a
SST (°Brix)	11,91±1,36 b	9,03±0,79 a	19,98 ± 0,99 b	14,37 ± 0,70 a
SST/ATT (g de açúcar/g de ácido)	16,42±0,25 a	21,84±1,83 b	12,58 ± 0,60 a	13,92 ± 0,90 a

Abreviações: ATT: acidez total titulável; SST: sólidos solúveis totais; SST/ATT: relação de sólidos solúveis totais por acidez total titulável. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas pelo teste de Análise de Variância (ANOVA) e teste *t* a $P < 0,05$.

Pela **Tabela 2.2** observou-se que o jambolão (safra 2014) apresentou características químicas similares as relatadas por Lago, Gomes e Da-Silva (2006) ao analisar jambolão da safra de 2005. Valores próximos para a uva BRS Violeta quanto as características químicas foram relatados por Rebello et al. (2013), porém, no presente estudo encontrou-se pH menor e ATT mais elevada.

Ao obter o suco do jambolão e comparar com dados da literatura para o mesmo produto, notou-se que o suco elaborado utilizando a técnica de arraste a vapor apresentou pH (3,1) um pouco inferior e SST (10,6) superiores que suco de jambolão obtido a frio utilizando um espremedor de frutas doméstico (SANTHALAKSHMY et al., 2015). Já em estudo que caracterizou quimicamente sucos de uvas de diferentes cultivares e variedades brasileiras (LIMA et al., 2014), que foram obtidos em escala industrial pelo método de prensagem a quente (*hot press*), foi relatado a obtenção de suco de uva BRS Violeta contendo SST de 20,2 °Brix, valor este muito superior ao encontrado distintos deste estudo para pH, ATT e relação de SST/ATT do suco. Isto pode ocorrer em virtude do emprego de processos

de extração dos sucos diferenciados, pela maturação da matéria-prima, safra, solo de plantio, condições ambientais dominantes durante o ciclo produtivo e as práticas adotadas no manejo da cultura (RIBEIRO; DE LIMA; ALVES, 2012)

Pode-se observar também que os sucos apresentaram valores de umidade superiores aos encontrados em suas respectivas frutas. Este resultado já era esperado uma vez que durante o processo de obtenção do suco por arraste a vapor o contato entre a matéria-prima e o vapor pode ocasionar incorporação de 7 a 17% de água exógena ao produto final (BRESOLIN; GULARTE; MANFROI, 2013; DUTRA et al., 2014; PINHEIRO et al., 2009; RIZZON; LINK, 2006; RIZZON; MANFROI; MENEGUZZO, 1998). Pela **Tabela 2.1** é possível constatar que os sucos apresentaram valores médios de SST menores ou similares aos apresentados pelas respectivas frutas utilizadas como matéria-prima, o que reforça o fato de que realmente houve diluição deste componente em virtude da incorporação de água exógena aos sucos durante o processo.

Pela legislação brasileira, é definido como suco integral a bebida que não tem adição de água, não é fermentada e nem concentrada (BRASIL, 2000). A rigor, o suco utilizando panela extratora não se configura como integral, no entanto, como contém em média 85% de suco, é um produto de qualidade superior ao néctar, que pela legislação deve ter no mínimo 50% de polpa (BRASIL, 2003). Diante destes fatos, embora, há mais de 20 anos e atualmente, os produtos obtidos pelo sistema a vapor sejam considerados como integrais pela legislação brasileira, os técnicos do Ministério da Agricultura contestaram este enquadramento do produto na legislação e uma nova regulamentação para produção destes sucos artesanais está sendo avaliada (PELISSER, 2014).

Comparando os resultados de pH encontrados para as frutas e para seus respectivos sucos não foi possível observar alterações muito marcantes enquanto que para a ATT, todas as frutas apresentaram valores maiores quando comparado com os obtidos nos respectivos sucos. A legislação brasileira (BRASIL, 2004) estabelece que o suco de uva integral deva apresentar acidez titulável máxima de 0,90%, expressa em ácido tartárico, calculado em peso de suco, sólidos solúveis de no mínimo 14,0 e relação SSS/ATT entre 14 a 45,5. O suco de uva apresentado neste trabalho não se encaixa nestes valores. Dutra et al. (2014) ao extrair suco de

uva artesanal pelo mesmo processo, também relata teor de SST e relação de SST/ATT abaixo dos aprovados pela legislação.

Diante dos resultados, pode-se observar que os sucos das frutas produzidos apresentaram características químicas diferenciadas e fora das solicitadas pela legislação vigente para suco integral. Este fato ressalta ainda mais a importância da aprovação de uma nova legislação que regule o suco de uva elaborado na propriedade rural como artesanal, bem como destaca a importância do desenvolvimento de outras opções de uso pelos produtores para este suco, tal como a produção dos produtos desidratados.

Na **Tabela 2.4** estão apresentados os dados de umidade, pH e ATT para os produtos desidratados por secagem em leito de espuma a 60, 70 e 80 °C a partir dos sucos de uva BRS Violeta e jambolão. Pode observar que entre os pós das mesmas frutas não houve diferença estatística ($P < 0,05$), em nenhum dos parâmetros analisados.

O baixo teor de umidade destes produtos desidratados inviabiliza o crescimento de microorganismos, possibilitando o seu uso em diferentes produtos. Na literatura são encontrados vários trabalhos que produzem produtos desidratados com o intuito de utilizá-los como ingredientes naturais como produtos desidratados a partir de frutas como jambolão (KAPOOR; RANOTE; SHARMA, 2015; SANTIAGO et al., 2015), mirtilo (WILKOWSKA et al., 2016), jaboticaba (SILVA et al., 2014) uva (KUCK; NOREÑA, 2016; MOSER; SOUZA; NICOLETTI TELIS, 2017), frutos de cactos (OBÓN et al., 2009; SÁNCHEZ et al., 2006), flores (DUANGMAL; SAICHEUA; SUEEPRASAN, 2008; MUNAWAR; JAMIL, 2014), arroz preto (LOYPIMAI; MOONGNARM; CHOTTANOM, 2016) e cenoura roxa (ASSOUS; ABDEL-HADY; MEDANY, 2014)

Tabela 2.4 - Caracterização química dos produtos desidratados a partir de suco de uva BRS Violeta e de jambolão

Análises	Jambolão (Média ± Desvio padrão)			BRS Violeta (Média ± Desvio padrão)		
	Temperatura de secagem em leito de espuma					
	60 °C	70 °C	80 °C	60 °C	70 °C	80 °C
Umidade (%)	2,863±0,238 ab	3,102±0,098 a	2,804±0,0670 ab	4,024±0,042 b	4,341±0,126 ab	3,730±0,091 b
pH	4,348±0,065 a	4,380±0,111 a	4,346±0,121 a	3,803±0,0577 b	3,754±0,0763 b	3,743±0,052 b
ATT (g de ácido tartárico/100 g de pó)	1,023±0,019 b	1,103±0,042 b	1,072±0,031 b	2,326±0,244 a	2,444±0,444 a	2,706±0,482 a

Abreviações: ATT: acidez total titulável; STT: sólidos solúveis totais; SST/ATT: relação de sólidos solúveis totais por acidez total titulável. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas pelo teste de Análise de Variância (ANOVA) e teste *t* a $P < 0,05$

4. CONCLUSÃO

Formulações contendo os sucos (de uva BRS Violeta e jambolão) e concentrações diferenciadas de EM, SLN e MA foram testadas e avaliadas quanto as análises de densidade, expansão e estabilidade, bem como testes preliminares de secagem a 60, 70 e 80 °C foram realizados para obtenção de produtos desidratados em pó. Espumas estáveis aptas para o processamento de secagem foram obtidas após adição de 10,0, 2,5 e 20,0% de EM, SLN e MA, respectivamente, para a espuma de suco de jambolão e 12,5, 1,0 e 15,0% de EM, SLN e MA, respectivamente, para a espuma de suco de uva BRS Violeta. O EM auxiliou na incorporação de ar e, conseqüentemente na formação da espuma; a adição de SLN resultou em espumas mais estáveis; e, a adição de MA foi essencial para obtenção de produto menos higroscópico e na forma de pó. Após os testes de secagem foi possível observar que a melhor temperatura de secagem, do ponto de vista econômico, foi de 80 °C.

5. BIBLIOGRAFIA

- ABBASI, E.; AZIZPOUR, M. Evaluation of physicochemical properties of foam mat dried sour cherry powder. **Food Science and Technology**, v. 68, p. 105–110, 2016.
- ASSOUS, M. T. M.; ABDEL-HADY, M. M.; MEDANY, G. M. Evaluation of red pigment extracted from purple carrots and its utilization as antioxidant and natural food colorants. **Annals of Agricultural Sciences**, v. 59, n. 1, p. 1–7, 2014.
- BAG, S. K.; SRIVASTAV, P. P.; MISHRA, H. N. Optimization of process parameters for foaming of bael (*Aegle marmelos* L.) fruit pulp. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, p. 1450–1458, 2011.
- BARRETO, I. M. A. **Caracterização de polpa de pitanga roxa (*Eugenia uniflora*) desidratada em leite de espuma**. Dissertação de Mestrado d da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. ed. Itapetinga: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2011. 63 p.
- BASTOS, D. DA S. et al. Desidratação da polpa de manga “ Tommy Atkins ” Utilizando a técnica de *fam mat drying* - avaliações químicas, físico-químicas e sensoriais. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, p. 283–290, 2005.

BERISTAIN, C.I.; CORTÉS, R.; CASILLAS, M.A.; DÍAZ, R. Obtención de jugo de piña en polvo por el método desecado por espumas. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v. 41, p. 238-245, 1991.

BORGES, G. S. C. et al. Chemical characterization, bioactive compounds, and antioxidant capacity of jussara (*Euterpe edulis*) fruit from the Atlantic Forest in southern Brazil. **Food Research International**, v. 44, p. 2128–2133, 2011.

BRASIL. . **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento . Portaria Nº 55 de 27 de julho de 2004. Normas referentes à complementação dos padrões de identidade e qualidade do vinho e dos derivados da uva e do vinho.** 2004.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa nº 01, de 7 de janeiro de 2000. Regulamento técnico geral para fixação dos padrões de identidade e qualidade para suco de fruta.** 2000.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa nº 12, de 4 de setembro de 2003. Regulamento técnico geral para fixação de identificação e qualidade gerais para suco tropical.** 2003.

BREDA, C. A.; JUSTI, P. N.; SANJINEZ-ARGANDOÑA, E. J. Efeito da desidratação *foam mat* na retenção da vitamina C da polpa de cajamanga. **Alimentos e Nutrição**, v. 24, p. 189–193, 2013.

BRESOLIN, B.; GULARTE, M. A.; MANFROI, V. Água exógena em suco de uva obtido pelo método de arraste a vapor. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 7, p. 922–933, 2013.

CAMARGO, U. A. et al. **BRS Violeta: Nova cultivar de uva para suco e vinho de mesa-Comunicado técnico.** 63. ed. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2005.

CARVALHO, M. S. **Produção de polpa de abóbora em pó pelo processo de secagem em leito de espuma.** Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Viçosa. ed. Viçosa: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, 2014. 73 p.

CASTILHOS, M. B. M. et al. Phenolic composition of BRS Violeta red wines produced from alternative winemaking techniques: relationship with antioxidant capacity and sensory descriptors : **European Food Research and Technology**, v. 242, p. 1913–1923, 2016.

CATELAM, K. T.; TRINDADE, C. S. F.; ROMERO, J. T. Water adsorption isotherms sorption heat of spray-dried and freeze-dried dehydrated passion fruit pulp with

- additives and skimmed milk. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, p. 1196–1203, 2011.
- CHAVES, M. A. et al. Physicochemical and sensory properties of purple Brazilian cherry (*Eugenia uniflora*, L.) foams. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 48, p. 1688–1697, 2013.
- DANTAS, S. C. M. **Desidratação de polpas de frutas pelo método foam-mat**. Dissertação de mestrado da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. ed. Natal: Departamento de Engenharia Química., 2010. 100 p.
- DUANGMAL, K.; SAICHEUA, B.; SUEEPRASAN, S. Colour evaluation of freeze-dried roselle extract as a natural food colorant in a model system of a drink. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 8, p. 1437–1445, 2008.
- DUTRA, M. DA C. P. et al. Influência da variedade de uvas nas características analíticas e aceitação sensorial do suco artesanal. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 16, p. 265–272, 2014.
- FALADE, K. O.; OKOCHA, J. O. Foam-mat drying of plantain and cooking banana (*Musa* spp.). **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, p. 1173–1180, 2012.
- FRANCO, T. S. et al. Foam mat drying of yacon juice: Experimental analysis and computer simulation. **Journal of Food Engineering**, v. 158, p. 48–57, 2015.
- GABAS, A. L. et al. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. **Journal of Food Engineering**, v. 82, p. 246–252, 2007.
- IAL. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análises de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, Brasil, 2004.
- KADAM, D. M.; BALASUBRAMANIAN, S. Foam mat drying of tomato juice. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 35, p. 488–495, 2011.
- KAPOOR, S.; RANOTE, P. S.; SHARMA, S. Bioactive components and quality assessment of jamun (*Syzygium cumini* L.) powder supplemented chapatti. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 8, n. 3, p. 287–295, 2015.
- KAUSHAL, M.; SHARMA, P. C.; SHARMA, R. Formulation and acceptability of foam mat dried seabuckthorn (*Hippophae salicifolia*) leather. **Journal of Food Science and Technology**, v. 50, p. 78–85, 2013.
- KUCK, L. S.; NOREÑA, C. P. Z. Microencapsulation of grape (*Vitis labrusca* var. Bordo) skin phenolic extract using gum Arabic, polydextrose, and partially hydrolyzed guar gum as encapsulating agents. **Food Chemistry**, v. 194, p. 569–576, 2016.

- LAGO, E. S.; GOMES, E.; SILVA, R. Produção de geléia de jambolão (*Syzygium cumini* Lamarck): processamento, parâmetros físico - químicos e avaliação sensorial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 847–852, 2006.
- LAU, K.; DICKINSON, E. Structural and rheological properties of aerated high sugar systems containing egg albumen. **Journal of Food Science**, v. 69, p. 232–239, 2004.
- LIMA, M. D. S. et al. Phenolic compounds, organic acids and antioxidant activity of grape juices produced from new Brazilian varieties planted in the Northeast Region of Brazil. **Food Chemistry**, v. 161, p. 94–103, 2014.
- LOYPIMAI, P.; MOONGNGARM, A.; CHOTTANOM, P. Phytochemicals and antioxidant capacity of natural food colorant prepared from black waxy rice bran. **Food Bioscience**, v. 15, p. 34–41, 2016.
- MARQUES, G. M. R. **Secagem de caldo de cana em leite de espuma e avaliação sensorial do produto**. Dissertação de Mestrado da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. ed. Itapetinga: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2009. 84 p.
- MISHRA, P.; MISHRA, S.; MAHANTA, C. L. Effect of maltodextrin concentration and inlet temperature during spray drying on physicochemical and antioxidant properties of amla (*Embllica officinalis*) juice powder. **Food and Bioproducts Processing**, v. 92, p. 252–258, 2014.
- MOSER, P. et al. Storage stability of phenolic compounds in powdered BRS Violeta grape juice microencapsulated with protein and maltodextrin blends. **Food Chemistry**, v. 214, p. 308–318, 2017.
- MOSER, P.; SOUZA, R. T. DE; NICOLETTI TELIS, V. R. Spray drying of grape juice from hybrid CV. BRS Violeta: Microencapsulation of anthocyanins using protein/maltodextrin blends as drying aids. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 41, n. 1, 2017.
- MUNAWAR, N.; JAMIL, H. M. T. BT H. The islamic perspective approach on plant pigments as natural food colourants. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 121, p. 193–203, 2014.
- OBEROI, D. P. S.; SOGI, D. S. Effect of drying methods and maltodextrin concentration on pigment content of watermelon juice powder. **Journal of Food Engineering**, v. 165, p. 172–178, 2015.

- OBÓN, J. M. et al. Production of a red-purple food colorant from *Opuntia stricta* fruits by spray drying and its application in food model systems. *Journal of Food Engineering*, v. 90, n. 4, p. 471–479, 2009.
- OLIVEIRA, V. M. et al. Spray drying of tropical fruit juices. *Alimentaria*, v. 334, p. 125-130, 2002.
- PELISSER, K. Ministério da Agricultura avalia regulamentação do suco de uva artesanal. Disponível em. < <http://gaucha.clicrbs.com.br/rs/noticia-aberta/ministerio-da-agricultura-avalia-regulamentacao-do-suco-de-uva-artesanal-116388.html>>.
Acesso em: março 2017, 2014.
- PEREIRA, D. A. **Extração aquosa de própolis e secagem em leite de espuma para uso em alimentos**. Dissertação de Mestrado da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. ed. Itapetinga: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2008. 87 p.
- PERNELL, C. W. et al. Properties of whey and egg white protein foams. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 204, p. 9–21, 2002.
- PINHEIRO, É. S. et al. Estabilidade físico-química e mineral do suco de uva obtido por extração a vapor. **Revista Ciencia Agronomica**, v. 40, p. 373–380, 2009.
- PINTO, E. G. **Caracterização da espuma de jenipapo (*Genipa americana* L.) com diferentes aditivos visando à secagem em leite de espuma**. Dissertação de Mestrado d da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. ed. Itapetinga: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2009. 65 p.
- PINTO, M. R. M. R. **Obtenção de extrato de carotenoides de polpa de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) encapsulado pelo método de secagem em leite de espuma**. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Viçosa. ed. Viçosa: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2013. 78 p.
- RAJKUMAR, P. et al. Drying characteristics of foamed alphonso mango pulp in a continuous type foam mat dryer. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 1452–1459, 2007a.
- RAJKUMAR, P. et al. Foam mat drying of Alphonso mango pulp. **Drying Technology**, v. 25, p. 357–365, 2007b.
- RATTI, C.; KUDRA, T. Drying of Foamed Biological Materials: Opportunities and

- Challenges. **Drying Technology**, v. 24, p. 1101–1108, 2006.
- REBELLO, L. P. G. et al. Phenolic composition of the berry parts of hybrid grape cultivar BRS Violeta (BRS RubeaxIAC 1398-21) using HPLC–DAD–ESI-MS/MS. **Food Research International**, v. 54, n. 1, p. 354–366, 2013.
- RIBEIRO, T. P.; DE LIMA, M. A. C.; ALVES, R. E. Maturação e qualidade de uvas para suco em condições tropicais, nos primeiros ciclos de produção. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 47, p. 1057–1065, 2012.
- RIZZON, L. A.; LINK, M. Composição do suco de uva caseiro de diferentes cultivares. **Ciência Rural**, v. 36, p. 689–692, 2006.
- RIZZON, L. A.; MANFROI, V.; MENEGUZZO, J. **Elaboração de suco de uva na propriedade vitícola**. 21. ed. Banto Gonçalves: Emrapa Uva e Vinho, 1998.
- RONCHETI, E. F. S. **Estudo do processo de secagem em leito de espuma de cenoura, beterraba e morango**. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de do Espírito Santo. ed. Alegre: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2014. 66 p.
- SÁNCHEZ, F. D. et al. Colourant extract from red prickly pear (*Opuntia lasiacantha*) for food application, **Agricultural and Food Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 1330–1337, 2006.
- SANKAT, C. K.; CASTAIGNE, F. Foaming and drying behaviour of ripe bananas. **LWT - Food Science and Technology**, v. 37, p. 517–525, 2004.
- SANTHALAKSHMY, S. et al. Effect of inlet temperature on physicochemical properties of spray-dried jamun fruit juice powder. **Powder Technology**, v. 274, p. 37–43, 2015.
- SANTIAGO, M. C. P. A. et al. Characterization of jamelão (*Syzygium cumini* (L.) Skeels) fruit peel powder for use as natural colorant. **Fruits**, v. 71, n. 1, p. 3–8, 2015.
- SILVA, A. S. et al. Desidratação da polpa de tamarindo pelo método de camada de espuma. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, p. 1899–1905, 2008.
- SILVA, M. A.; SOBRAL, P. J. A.; KIECKBUSCH, T. G. State diagrams of freeze-dried camu-camu (*Myrciaria dubia* (HBK) Mc Vaugh) pulp with and without maltodextrin addition. **Journal of Food Engineering**, v. 77, p. 426–432, 2006.
- SILVA, M. C. et al. Use of the jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) depulping residue to produce a natural pigment powder with functional properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 55, n. 1, p. 203–209, 2014.

- SOARES, E. C. **Caracterização de aditivos para secagem de araçá-boi (*Eugenia stipitata* Mc Vaugh) em leite de espuma**. Dissertação de Mestrado da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. ed. Itapetinga: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2009. 88 p.
- SOUZA, V. C. **Efeito da liofilização e desidratação em leite de espuma sobre a qualidade do pó de polpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*)**. Dissertação de Mestrado da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. ed. Itapetinga: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2011. 67 p.
- THUWAPANICHAYANAN, R.; PRACHAYAWARAKORN, S.; SOPONRONNARIT, S. Drying characteristics and quality of banana foam mat. **Journal of Food Engineering**, v. 86, p. 573–583, 2008.
- THUWAPANICHAYANAN, R.; PRACHAYAWARAKORN, S.; SOPONRONNARIT, S. Effects of foaming agents and foam density on drying characteristics and textural property of banana foams. **LWT - Food Science and Technology**, v. 47, p. 348–357, 2012.
- TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influência da temperatura do ar de secagem e da concentração de agente carreador sobre as propriedades físico-químicas do suco de açaí em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, p. 444–450, 2009.
- TUPE, R. S. et al. Syzygium jambolanum and Cephalaria indica homeopathic preparations inhibit albumin glycation and protect erythrocytes: An invitro study. **Homeopathy**, v. 104, p. 197–204, 2015.
- VAN ARDSEL, W. D.; J. COPLEY, M. **Food dehydration**. Westport: The Avi Publishing Company, v. 2, 1964. 721 p.
- WILKOWSKA, A. et al. Effect of microencapsulation by spray-drying and freeze-drying technique on the antioxidant properties of blueberry (*Vaccinium myrtillus*) Juice Polyphenolic Compounds. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, v. 66, n. 1, p. 11–16, 2016.
- YABESH, J. E. M.; PRABHU, S.; VIJAYAKUMAR, S. An ethnobotanical study of medicinal plants used by traditional healers in silent valley of Kerala, India. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 154, p. 774–789, 2014.
- ZHENG, X. et al. Microwave energy absorption behavior of foamed berry puree under microwave drying conditions. **Drying Technology**, v. 31, p. 785–794, 2013.

CAPÍTULO 3

Alterações bioquímicas na desidratação de sucos de uva BRS Violeta (BRS Rúbea x IAC 1398-21) e jabolão (*Syzygium cumini* (L.)) pelo processo de secagem em leito de espuma.

RESUMO

A polifenoloxidase (PPO), peroxidase (POD) e pectinametilesterase (PME) estão entre as principais enzimas envolvidas em alterações químicas e sensoriais indesejáveis durante o processamento de frutas. No presente estudo determinou-se a atividade enzimática da PPO, POD e PME das frutas jambolão e uva BRS Violeta na forma *in natura* e na forma de sucos e de produtos desidratados, utilizando secagem em leito de espuma a 60, 70 e 80 °C, visando obter informações importantes para adoção de medidas de controle da ativação ou de inativação das enzimas. As três enzimas (PPO, POD e PME) analisadas nas matérias-primas (jambolão e uva) apresentaram atividade enzimática, porém com valores significativamente maiores especialmente para a PPO e POD da uva BRS Violeta. Houve redução da atividade de todas as enzimas após processamento na forma de suco, sendo mais pronunciada para a PPO e POD da uva BRS Violeta. Esta redução foi decorrente da exposição das frutas ao vapor saturado durante o processo para obtenção do suco. Para os pós produzidos por secagem em leito de espuma a 60, 70 e 80 °C, a inativação foi de 100% para todas as enzimas. Conclui-se que o processamento das frutas na forma de suco e, principalmente, na forma de produtos desidratados reduziu significativamente as atividades destas enzimas, que causam efeito deletério durante a vida útil dos produtos, principalmente para a uva BRS Violeta. Novas investigações sobre as atividades de PPO, POD e PME durante o armazenamento dos produtos desidratados são necessárias para melhor avaliação das capacidades destas enzimas se regenerarem, especialmente a POD e a PME, durante sua vida útil.

Palavras chave: Polifenoloxidase. Peroxidase. Pectinametilesterase. Uva BRS Violeta. Jambolão.

1. INTRODUÇÃO

As condições diversificadas de clima, solo e disponibilidade de área que permitem a produção de praticamente todas as frutas comerciais existentes no mundo, associado à intensificação dos esforços para ampliar a produtividade de algumas espécies tem assegurado ao Brasil a posição de terceiro maior produtor de frutas frescas, com mais de 43 milhões de toneladas anualmente (ANUÁRIO, 2016). Porém, a maior parte da produção destina-se ao mercado interno e uma pequena parcela é vendida no mercado internacional (BRASIL, 2014).

O país conta com grande diversidade de frutas ricas em compostos fenólicos que apresentam alegações de propriedades funcionais tais como atividade antioxidante, anti-inflamatória, antimicrobiana e anticarcinogênica (CAROCHO; FERREIRA, 2013; QUIDEAU et al., 2016). Dentre as frutas fontes de compostos fenólicos e com potencial para o processamento pela indústria de alimentos destacam-se recentemente o jambolão (*Syzygium cumini*) (FARIA; MARQUES; MERCADANTE, 2011) e a uva BRS Violeta (BRS Rúbea x IAC 1398-21) (REBELLO et al., 2013). Disseminada em toda a região Noroeste do Estado de São Paulo, o fruto do jambolão, na época da safra, é aproveitado, principalmente, pelas populações locais. Porém, grande parte de seus frutos é desperdiçada em virtude da alta produção por árvore, vida útil curta em função da sua natureza perecível (BARAIYA et al., 2015) e, principalmente por falta de seu aproveitamento para processamento (LAGO; GOMES; SILVA, 2006). Já a uva BRS Violeta, é produzida pela Estação Experimental de Viticultura Tropical da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) em Jales e por alguns produtores do Estado de São Paulo, com destaque para o noroeste paulista e São Roque. O interesse por fontes alternativas de matérias-primas com propriedades funcionais justificam maiores esforços em se estudar o potencial destas frutas para uso industrial. Sabe-se que a manutenção da qualidade da matéria-prima é primordial para obter produtos derivados com qualidade sensorial e nutricional.

Durante a colheita e transporte das frutas pode ocorrer danos mecânicos, desencadeando reações químicas e bioquímicas que levam ao escurecimento enzimático, perda de compostos fenólicos e de firmeza do tecido vegetal (ADAMS; BROWN, 2007; FORTEA et al., 2009; HOLDERBAUM et al., 2010; IÇIER; YILDIZ;

BAYSAL, 2008). Além disso, o rompimento da estrutura celular das frutas, inevitável para realização de diversas operações como descascamento, corte e/ou desintegração que antecedem o processamento, pode liberar os compostos fenólicos do conteúdo intracelular juntamente com enzimas oxidativas, contribuindo para o início destas reações indesejáveis (ADAMS; BROWN, 2007; HOLDERBAUM et al., 2010; IÇIER; YILDIZ; BAYSAL, 2008; LÓPEZ-MIRANDA et al., 2011).

Algumas das principais enzimas envolvidas nestas reações indesejáveis são a polifenoloxidase (PPO), peroxidase (POD) e pectinametilesterase (PME). A PPO é um nome genérico, que representa três diferentes enzimas: catecolase (EC 1.10.3.1.), creolase ou tironase (EC 1.14.18.1., de origem vegetal) e lacase (EC 1.10.3.2.) (LAGO-VANZELA et al., 2015). Esta enzima pode catalisar a oxidação de compostos fenólicos na presença de oxigênio formando compostos escuros que contribuem significativamente para perda da qualidade das frutas. Já a POD (EC 1.11.1.7), além de provocar alterações de cor, pode prejudicar o sabor e aroma das frutas e seus derivados (FORTEA et al., 2009; GHAFLOOR; CHOI, 2012; RAPEANU et al., 2006). A PME (EC 3.1.1.11), também conhecida como pectase ou pectina metoxilase, atua sobre a pectina de alta metoxilação, reduzindo o grau de metoxilação e conseqüentemente liberando metanol e grupos carboxílicos livres na cadeia de pectina. Esta pectina com baixo grau de metoxilação resultante é então complexada com o cálcio, formando pectato de cálcio (insolúvel) ou pode ser despolimerizada por hidrolases e liases, podendo causar, entre outros problemas, turbidez em sucos (PEDROLLI et al., 2009).

Desta forma, no presente estudo determinou-se a atividade enzimática da PPO, POD e PME endógena no fruto do jambolão e na uva BRS Violeta, bem como após seus processamentos na forma de suco e de produto desidratado, utilizando secagem em leito de espuma a 60, 70 e 80 °C. Objetiva-se obter informações importantes para adoção de medidas de controle da ativação ou de inativação destas enzimas que possam ser futuramente implementadas nas etapas de processo para obtenção de produtos derivados com maior qualidade.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Matérias-primas

O fruto do jambolão maduro (*Syzygium cumini* (L.)), safra 2016, foi colhido na cidade de São José do Rio Preto, São Paulo, que é 20°47'08" S e 49°21'36" E, 544 m acima do nível do mar (referido ao datum WGS84, Sistema Geodésico Mundial 1984). A uva BRS Violeta, em estágio de maturação para consumo, safra 2016, foi doada pela Estação Experimental de Viticultura Tropical da Embrapa, Jales, São Paulo, Brasil, localizado em 20°15'08" S e 50°33'29" O, 500 m acima do nível do mar (referido datum WGS84, World Geodetic System 1984). Ambas as frutas foram acondicionamento cuidadosamente em caixas de papelão para transporte e levadas até o Laboratório de Processamento de Frutas e Hortaliças do IBILCE/UNESP, São José do Rio Preto, São Paulo. No laboratório, foram desprezadas aquelas frutas que apresentaram algum tipo de imperfeição como rachaduras ou podridão. Após a seleção, as frutas foram misturadas manualmente para obtenção de lotes homogêneos e armazenados sob congelamento (-18 °C) até o momento das análises e/ou processamento.

2.2. Obtenção dos sucos

A obtenção dos sucos de jambolão e de uva BRS Violeta seguiu a metodologia descrita no item **2.2** do **CAPÍTULO 2**.

2.3. Obtenção dos produtos desidratados

A obtenção dos produtos desidratados (a 60, 70 e 80 °C) de jambolão e de uva BRS Violeta seguiu a metodologia descrita no item **2.4** do **CAPÍTULO 2**.

2.4. Obtenção dos extratos enzimáticos das matérias-primas

2.4.1. Protocolo para extração de PPO e PDO

Para obtenção dos extratos enzimáticos de ambas matérias-primas, utilizou-se protocolo descrito por Lago-Vanzela et al. (2011). Para isso, cerca de 50 g das partes comestíveis do jambolão e da uva (casca e polpa, sem semente) foram homogeneizadas (30 seg) com solução extratora (1:1, m/v) composta de tampão fosfato de sódio 0,2 M (pH 6,5), 10 mM de ácido ascórbico, 1 mM de EDTA, 2% de

PVP, 0,5 M de NaCl e 1% de Triton-X-100 (m/v). Os homogeneizados obtidos foram agitados (4 h) e centrifugados (20 min/10.000 g) sob refrigeração (4-5 °C). Os sobrenadantes foram então homogeneizados com álcool (80% v/v) resfriado (2 °C), mantido sob descanso durante 12 horas a 2 °C e, após este tempo, foram centrifugados novamente (20 min/10.000 g), sendo os precipitados ressuspensos com tampão fosfato de sódio 0,2 M (pH 6,5). Estes precipitados ressuspensos foram denominados extratos enzimáticos brutos. As extrações foram realizadas em triplicata.

2.4.2. Protocolo de extração da PME

Para o procedimento de extração da enzima PME presente nas matérias-primas, utilizou-se protocolo adaptado de Deng, Wu e Li (2005). Todos os passos foram realizados a 4 °C. Cerca de 20 g das partes comestíveis da uva e do jambolão (casca e polpa, sem semente) foram homogeneizadas durante 30 minutos em 20 mL de tampão Tris-HCl 0,5 M (pH 8,0) contendo 1 mM de ácido ciclohexanodiamino-1,2 tetraacético (CDTA) e 5% de polivinilpirrolidona insolúvel (p/v). Os homogenatos foram centrifugados a 10.000 g durante 20 minutos a 4 °C. Os sobrenadantes foram utilizados para determinação da atividade da enzima. As extrações foram realizadas em triplicata.

2.5. Obtenção dos extratos enzimáticos obtidos dos produtos derivados

2.5.1. Sucos

A determinação da atividade residual das oxirredutases PPO e POD presentes nos sucos de uva BRS Violeta e de jambolão foi realizada segundo protocolo de Du et al. (2012) com pequenas modificações: 50 mL de cada suco foi misturado, com o auxílio de um mixer, com 50 mL de tampão fosfato de sódio 10 mM (pH 6,0) para obtenção de um homogenato. Os homogenatos foram então centrifugados a 12.000 g a 4 °C por 30 minutos e os sobrenadantes obtidos foram homogeneizados com álcool (80% v/v) resfriado a 2 °C e mantidos sob descanso durante 12 horas a 2 °C. Após este período, estas misturas foram centrifugadas (30 min/12.000 g/4 °C) e os precipitados foram ressuspensos em 5 mL de tampão fosfato 10 mM (pH 6,0), sendo utilizados como extrato para determinação das atividades enzimáticas. As extrações foram realizadas em triplicata.

Já para a determinação da atividade de PME não foi necessário realizar uma prévia extração. Fez-se apenas um branco titulando a mesma quantidade de suco utilizada na reação (1 mL) para análise de PME, porém sem a solução de 1% de pectina cítrica metoxilada contendo 0,6% de NaCl (pH 7,0).

2.5.2. Produtos desidratados

Para obtenção dos extratos referentes aos produtos desidratados contendo os sucos das frutas, 1 g dos respectivos pós, em triplicata, foram homogeneizados com 5 mL de tampão fosfato de sódio 0,2 M (pH 6,5) e submetidos a banho de ultrassom por 10 minutos. As misturas foram centrifugadas a 6.000 *g* por 10 minutos, os sobrenadantes foram recolhidos e ressubmetidos ao processo de extração para melhor extração enzimática, tendo um volume final ajustado para 10 mL. Esta extração foi realizada em triplicata e os extratos foram utilizados para determinação de PPO, POD e PME.

2.6. Determinação das atividades enzimáticas

2.6.1. PPO

A metodologia descrita por González, De-Ancos e Cano (2000) foi usada com pequenas modificações: 2,4 mL de tampão fosfato de sódio 0,2 M (pH 6,5), 0,3 mL de catecol 0,1 M e finalmente 0,3 mL do extrato enzimático foram adequadamente diluídos em tubo de ensaio. A mistura foi incubada a 25 °C. Decorridos 5 minutos de reação, a atividade enzimática foi medida pela taxa de aumento na absorbância a 420 nm, com uso de espectrofotômetro (Spectra max plus 384). A unidade de atividade enzimática (U) foi definida como a mudança na absorbância em 0,01 por minuto por g de fruta *in natura* ou de produto desidratado ou mL de suco.

2.6.2. PDO

A atividade de POD foi determinada segundo metodologia descrita por González, De-Ancos e Cano (2000) com pequenas modificações: 1,2 mL de tampão fosfato de sódio 0,2 M (pH 5,5), 0,1 mL de guaiacol 0,1 M, 0,05 mL de peróxido de hidrogênio 20% (v/v) (preparado na hora da análise) e finalmente 0,15 mL do extrato enzimático foram incubados a 40 °C por 5 minutos. Transcorrido este tempo de reação, a atividade enzimática foi medida pela taxa de aumento na absorbância a

485 nm, com uso de espectrofotômetro (Spectra max plus 384). A unidade de atividade enzimática (U) foi definida como a mudança na absorbância em 0,01 por minuto por g de fruta *in natura* ou de produto desidratado ou mL de suco.

2.6.3. PME

A PME foi determinada por titulação de acordo com o método descrito por Deng, Wu e Li (2005): 5 mL de solução a 1% (m/v) de pectina cítrica de alta metoxilação (CP Kelco) contendo 0,6% (m/v) de NaCl foi utilizada como substrato e ajustada a pH 7,0 com NaOH 0,02 M a 35 °C antes da adição de 1,0 mL de cada extrato enzimático. Após a adição do extrato, a mistura reacional foi incubada a 35 °C e agitada continuamente. Durante o curso da reação, o pH foi mantido a 7,0 por adição de uma solução de NaOH 0,01 M utilizando um titulador automático (Metrohm, 902 Titrando Berchem, Bélgica) durante 10 minutos. A atividade da PME foi determinada por titulometria de acordo com a reação dos grupos carboxílicos ácidos resultantes da ação da enzima. Uma unidade de atividade (U) de PME foi definida como a quantidade de enzima capaz de catalisar a desmetilação da pectina, mantendo o pH 7, correspondente ao consumo de um μmol de NaOH por dez minutos por g de fruta *in natura* ou de produto ou mL de suco.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compostos fenólicos que se concentram nas cascas do jambolão e da uva BRS Violeta, mas também estão presentes na polpa das frutas, dificultam a extração das enzimas e interferem na determinação das atividades de PPO e POD, já que alguns destes compostos são substratos para as enzimas. Além disso, a coloração roxa intensa decorrente, principalmente das antocianinas, pode interferir na leitura realizada pelo espectrofotômetro durante as análises. Desta forma, para obtenção de extratos enzimáticos claros e livres da maioria dos compostos fenólicos, as PPO e POD foram extraídas utilizando o detergente Triton X-100 e o complexante de compostos fenólicos polivinilpirrolidona (PVP), que já foi utilizado com sucesso por outros autores (BARAIYA et al., 2015; LAGO-VANZELA et al., 2011a; RAPEANU et al., 2006). Para obtenção dos extratos contendo a PME, optou-se por utilizar metodologia já testada para uvas (DENG, WU, LI, 2005).

Na **Tabela 3.1** estão apresentadas as atividades enzimáticas de PPO, POD e PME presentes no fruto do jambolão e na uva BRS Violeta, bem como nos seus produtos derivados. É possível, primeiramente, observar que foram detectadas atividades das três enzimas em ambas matérias-primas, sendo que os valores determinados na uva BRS Violeta para PPO e POD foram maiores que os determinados no fruto do jambolão. Em trabalho realizado por Orak (2007) para a atividade de PPO em diversas variedades de uva, foi relatado valores entre 0,032 e 1,18 U/mL.min, ao considerar uma unidade de PPO como a alteração de absorbância de 0,1 por minuto por mililitro de extrato de enzima. Ao expressar os dados do presente trabalho nesta unidade, a atividade da uva BRS Violeta é superior, cerca de 3,2 U, e do jambolão inferior 0,005 U.

Tabela 3.1. Atividade enzimática da polifenoloxidase (PPO), da peroxidase (POD) e da pectinametilesterase (PME) das frutas *in natura*, sucos e pós (secos a 60, 70 e 80 °C) da uva BRS Violeta e do jambolão (n=3).

Fruta	Produtos	PPO (U)	POD (U)	PME (U)
Jambolão	Fruta	0,38 ± 0,04	4,06 ± 0,21	1,68 ± 0,18
	Suco	0,32 ± 0,02	0,54 ± 0,01	1,33 ± 0,11
	Pós	-	-	-
Uva BRS Violeta	Fruta	32,53 ± 0,23	114,28 ± 0,12	1,04 ± 0,14
	Suco	0,35 ± 0,02	0,40 ± 0,01	1,15 ± 0,07
	Pós	-	-	-

Após o processamento para obtenção do suco de uva BRS Violeta houve reduções significativas (99,0–99,7%) das atividades de PPO e de POD enquanto que no caso do jambolão, reduções menores de POD (89,9%), mas especialmente de PPO (37,3%) foram observadas após o processamento. Vale ressaltar que jambolão *in natura* já possuía atividade de PPO muito baixa

A redução na atividade das oxirredutases durante o processamento das frutas em estudo é decorrente do vapor empregado para extração do suco, que tem efeito similar a de um branqueamento a vapor. Este é um fator positivo da técnica empregada para obtenção do suco pois evita a perda de qualidade do produto pela ação destas enzimas, sem necessitar de pré-tratamentos adicionais para inativá-las. Este efeito positivo de branqueamento inerente da técnica de extração do suco foi mais eficiente para a uva BRS Violeta do que para o jambolão. Novos estudos

devem ser realizados para otimizar a extração do suco de jambolão concomitantemente com uma maior inativação das enzimas oxidativas, especialmente a POD, que causam efeitos deletérios para o suco.

Para PME, reduções de 4,95% e de 40,5% das atividades de PME foram alcançadas após processamento da uva BRS Violeta e do fruto de jambolão na forma de suco, respectivamente. Tanto a POD quanto a PME são enzimas termorresistentes e caso não sejam aplicadas temperaturas suficientemente altas para inativação irreversível, elas podem regenerar-se e causar efeitos deletérios durante a vida útil dos produtos derivados de frutas (SCHWEIGGERT; SCHIEBER; CARLE, 2005). A inativação das PMEs é, particularmente, necessária para garantir a estabilidade dos sucos e evitar a turbidez. O desafio é empregar o tratamento térmico adequado minimizando alterações dos constituintes químicos das matérias-primas e, por conseguinte, na cor e sabor dos produtos derivados (RAVIYAN; ZHANG; FENG, 2005; WELTI-CHANES; OCHOA-VELASCO; GUERRERO-BELTRÁN, 2009). Muitos trabalhos na literatura relatam as mais distintas técnicas para inativar as enzimas PPO, POD e PME em sucos, avaliando as perdas e alterações sofridas durante diferenciados processos, como por exemplo, o uso de aditivos (WU, 2014), ultrassom (BI et al., 2015; SAEEDUDDIN et al., 2015), aquecimento ôhmico (IÇIER; YILDIZ; BAYSAL, 2008), alta pressão (BUCKOW; WEISS; KNORR, 2009; HUANG et al., 2014), luz ultravioleta (AUGUSTO et al., 2015; HADDOUCHE; PHALAK; TIKEKAR, 2015), sendo muitas delas caras e ineficiente, quando utilizadas sem combinação de outros tratamentos.

Saeeduddin et al. (2015) utilizaram a técnica de ultrassom combinada com tratamento térmico (25, 45 e 65 °C por 10 minutos usando sonda de sonicator de 750 W (frequência 20 kHz e amplitude de 70%), e, somente tratamentos térmicos (65 °C durante 10 minutos e 95 °C durante 2 minutos), em sucos de pera. Em nenhum dos tratamentos testados utilizando ultrassom foi conseguido inativação completa das enzimas estudadas (PPO, POD e PME). Na condição de processo mais eficiente empregando ultrassom (65 °C/750 W) observou-se atividades enzimáticas residuais de PPO, POD e PME de, aproximadamente, 1,91, 4,3 e 3,25%, respectivamente. A inativação completa só foi conseguida utilizando pasteurização convencional à 92 °C por 2 minutos. Foi possível observar também que houve uma maior degradação dos compostos fenólicos, atividade antioxidante e

teor de ácido ascórbico, nos tratamentos convencionais de pasteurização, em comparação aos utilizando ultrassom.

Em um outro trabalho, Chanes et al. (2009) estudaram a utilização de alta pressão (0 a 250 MPa) para inativar a PME de suco de laranja e conseguiram redução de até 50% com uma passagem do suco no homogeneizador e de 80% com cinco passagens, nas condições de ensaio estudadas. Já Navarro et al. (2014), após avaliar o emprego de tecnologia de alta pressão em suco de laranja, obtiveram uma atividade de PME final menor que 10%.

Nenhuma atividade enzimática foi determinada nos produtos desidratados a 60, 70 e 80 °C. Como ambos os sucos das frutas apresentavam atividade enzimática de PPO, POD e PME, provavelmente a temperatura de secagem empregada tenha inativado as enzimas durante o processo. Sabe-se que há uma possibilidade destas enzimas recuperarem suas atividades, especialmente a POD e PME, durante o armazenamento em condições úmidas e após a reidratação dos produtos desidratados (em pó) (SCHWEIGGERT; SCHIEBER; CARLE, 2005). No presente estudo não foram monitoradas as atividades residuais destas enzimas durante o armazenamento e/ou vida útil. O ideal seria que os sucos tivessem atingido inativação imediata e completa para PPO, POD e PME para garantir maior estabilidade e qualidade dos produtos desidratados.

4. CONCLUSÃO

As três enzimas (PPO, PDO e PME) analisadas nas matérias-primas (uva e jambolão) apresentaram atividade enzimática, porém com valores maiores, especialmente, para a PPO e POD da uva BRS Violeta. Houve redução da atividade de todas as enzimas nos sucos produzidos, sendo mais pronunciada para a PPO e POD da uva BRS Violeta. Esta redução durante a produção dos sucos foi decorrente da exposição dos frutos ao vapor saturado durante a obtenção do suco. Para os pós produzidos por secagem em leito de espuma utilizando as temperaturas de 60, 70 e 80 °C, a inativação foi de 100% para todas as enzimas.

5. REFERÊNCIAS

- ADAMS, J. B.; BROWN, H. M. Discoloration in raw and processed fruits and vegetables. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 47, p. 319–333, 2007.
- ANUÁRIO, 2016. ANUÁRIO BRASILEIRO DA FRUTICULTURA, 2016. Disponível em: <http://www.grupogaz.com.br/editora/anuarios/lista_categoria/cat:4>. Acesso em: 1 mar. 2017.
- AUGUSTO, P. E. D. et al. Peroxidase (POD) and polyphenol oxidase (PPO) photo-inactivation in a coconut water model solution using ultraviolet (UV). **Food Research International**, v. 74, p. 151–159, 2015.
- BARAIYA, N. S. et al. Improvement of postharvest quality and storability of jamun fruit (*Syzygium cumini* L. var. Paras) by zein coating enriched with antioxidants. **Food and Bioprocess Technology**, v. 8, p. 2225–2234, 2015.
- BI, X. et al. Ultrasonics Sonochemistry The effect of ultrasound on particle size, color, viscosity and polyphenol oxidase activity of diluted avocado puree. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 27, p. 567–575, 2015.
- BUCKOW, R.; WEISS, U.; KNORR, D. Inactivation kinetics of apple polyphenol oxidase in different pressure-temperature domains. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 10, p. 441–448, 2009.
- CAROCHO, M.; FERREIRA, I. C. F. R. A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. **Food and Chemical Toxicology**, v. 51, p. 15–25, 2013.
- DENG, Y.; WU, Y.; LI, Y. Changes in firmness, cell wall composition and cell wall hydrolases of grapes stored in high oxygen atmospheres. **Food Research International**, v. 38, p. 769–776, 2005.
- DU, Y.; DOU, S.; WU, S. Efficacy of phytic acid as an inhibitor of enzymatic and non-enzymatic browning in apple juice. **Food chemistry**, v. 135, p. 580–582, 2012.
- FARIA, A. F.; MARQUES, M. C.; MERCADANTE, A. Z. Identification of bioactive compounds from jambolão (*Syzygium cumini*) and antioxidant capacity evaluation in different pH conditions. **Food chemistry**, v. 126, p. 1571–1578, 2011.
- FORTEA, M. I. et al. Kinetic characterisation and thermal inactivation study of

polyphenol oxidase and peroxidase from table grape (*Crimson Seedless*). **Food Chemistry**, v. 113, p. 1008–1014, 2009.

GHAFOOR, K.; CHOI, Y. H. Polyphenoloxidase deactivation in juice from “campbell Early” grapes by heating under vacuum pressure. **Journal of Food Process Engineering**, v. 35, p. 391–402, 2012.

GIOXARI, A. et al. **Encyclopedia of Food and Health**. [s.l.] Elsevier, 2016.

GONZÁLEZ, E. M.; DE ANCOS, B.; CANO, M. P. Partial characterization of peroxidase and polyphenol oxidase activities in blackberry fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 5459–5464, nov. 2000.

GONZÁLEZ, E. M.; DE ANCOS, B.; CANO, M. P. Partial characterization of peroxidase and polyphenol oxidase activities in blackberry fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 5459–5464, 2000.

HADDOUCHE, L.; PHALAK, A.; TIKEKAR, R. V. Inactivation of polyphenol oxidase using 254 nm ultraviolet light in a model system. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, p. 97–103, 2015.

HOLDERBAUM, D. F. et al. Enzymatic browning , polyphenol oxidase activity , and polyphenols in four apple cultivars : dynamics during fruit development. **HortScience**. v. 45, p. 1150–1154, 2010.

HUANG, W. et al. Inactivation effects and kinetics of polyphenol oxidase from *Litopenaeus vannamei* by ultra-high pressure and heat. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 26, p. 108–115, 2014.

IÇIER, F.; YILDIZ, H.; BAYSAL, T. Polyphenoloxidase deactivation kinetics during ohmic heating of grape juice. **Journal of Food Engineering**, v. 85, p. 410–417, 2008.

LAGO, E. S.; GOMES, E.; SILVA, R. DA. Produção de geléia de jambolão (*Syzygium cumini* Lamarck): processamento, parâmetros físico - químicos e avaliação sensorial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 847–852, 2006.

LAGO-VANZELA, E. S. et al. Isolation and characterization of latent and active polyphenoloxidase in BRS Clara (CNPUV 154-147 x Centennial seedless) and BRS Morena (Marroo seedless x Centennial seedless) seedless table grapes. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 49, p. 1251–1258, 2011.

LAGO-VANZELA, E. S. et al. Influência de reações químicas e enzimáticas sobre a cor e o aroma de vinhos. In: DA-SILVA, R.; LAGO-VANZELA, E. S.; BAFFI, M. A.

(Ed.). . **Uvas e Vinhos: química, bioquímica e microbiologia**. 1. ed. São Paulo: Editora Senac, Editora Unesp, 2015. p. 83-103.: Editora Senac, Editora Unesp, 2015. p. 107–132.

LÓPEZ-MIRANDA, S. et al. Effect of ripening on protein content and enzymatic activity of Crimson Seedless table grape. **Food chemistry**, v. 127, p. 481–486, 2011.

NAVARRO, J. L. et al. Effect of pH, temperature and maturity on pectinmethylesterase inactivation of citrus juices treated by high-pressure homogenization. **LWT - Food Science and Technology**, v. 57, p. 785–788, 2014.

ORAK, H. H. Total antioxidant activities, phenolics, anthocyanins, polyphenoloxidase activities of selected red grape cultivars and their correlations. **Scientia Horticulturae**, v. 111, p. 235–241, 2007.

PEDROLLI, D. B. et al. Pectin and pectinases: production, characterization and industrial application of microbial pectinolytic enzymes. **The Open Biotechnology Journal**, v. 3, p. 9–18, 2009.

QUIDEAU, S. et al. Plant polyphenols: chemical properties, biological activities, and synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 586–621, 2016.

RAPEANU, G. et al. Biochemical characterization and process stability of polyphenoloxidase extracted from Victoria grape (*Vitis vinifera* ssp. *Sativa*). **Food Chemistry**, v. 94, p. 253–261, 2006.

RAVIYAN, P.; ZHANG, Z.; FENG, H. Ultrasonication for tomato pectinmethylesterase inactivation: Effect of cavitation intensity and temperature on inactivation. **Journal of Food Engineering**, v. 70, p. 189–196, 2005.

REBELLO, L. P. G. et al. Phenolic composition of the berry parts of hybrid grape cultivar BRS Violeta (BRS RubeaxIAC 1398-21) using HPLC–DAD–ESI-MS/MS. **Food Research International**, v. 54, p. 354–366, 2013.

SAEEDUDDIN, M. et al. Quality assessment of pear juice under ultrasound and commercial pasteurization processing conditions. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, p. 452–458, 2015.

SCHWEIGGERT, U.; SCHIEBER, A.; CARLE, R. Inactivation of peroxidase, polyphenoloxidase, and lipoxygenase in paprika and chili powder after immediate thermal treatment of the plant material. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, p. 403–411, 2005.

WELTI-CHANES, J.; OCHOA-VELASCO, C. E.; GUERRERO-BELTRÁN, J. Á. High-pressure homogenization of orange juice to inactivate pectinmethylesterase. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 10, p. 457–462, 2009.

WU, S. Glutathione suppresses the enzymatic and non-enzymatic browning in grape juice. **Food Chemistry**, v. 160, p. 8–10, 1 out. 2014.

CAPÍTULO 4

Dehydration of jambolan juice (*Syzygium cumini* (L.)) using the foam mat drying process: quantitative and qualitative changes in the phenolic compounds



ABSTRACT

Jambolan fruit was used as raw material to produce juice from different dehydrated powders obtained by foam mat drying (60, 70 and 80 °C) and lyophilization (control). The quantitative and qualitative changes undergone by the main phenolic compounds (PC) (anthocyanins, flavonols and hydrolysable tannins) were evaluated during the fruit processing by using high-performance liquid chromatography with a diode array detector coupled to an electrospray ionization mass spectrometer. The production of juices promoted more degradation of anthocyanins than flavonols, whereas the extraction of hydrolysable tannins was facilitated. In the dehydrated products, it was observed that the increase in the temperature of processing influenced negatively the concentration of anthocyanins while flavonols and hydrolyzable tannins were more sensitive, respectively, to the oxidative processes and the heating time during the dehydration step. However, both the juice and the dehydrated jambolan products presented important concentrations of PC with remarkable antioxidant activity (AA).

Keywords: Jambolan. Juice. Foam mat drying. Phenolic compounds.

1. INTRODUCTION

Jambolan (*Syzygium cumini* (L.)) is one of the Myrtaceae plant family originated from tropical Asia, largely cultivated in Brazil, which has fruit in the form of berries between 1.5 and 3.5 cm long. These berries consist of a thin dark purple colored skin, colorless fleshy pulp and a single seed (SINGH et al., 2015). The fruit is edible, with a sweet but astringent taste (JEBITA; ALLWIN, 2016). The intense color of its skin is due to the high content of anthocyanins (TAVARES et al., 2016), which is higher of other well-known Brazilian fruits such as jaboticaba, camu-camu and pitanga, and it also possesses a higher phenolic compound content than açaí (COSTA et al., 2013). Recent studies have highlighted the complex composition of phenolic compounds present in jambolan, including anthocyanins, flavonols and hydrolysable and condensed tannins (SANTHALAKSHMY et al., 2015; SINGH et al., 2015; TAVARES et al., 2016). It has been suggested that these compounds have the following functional characteristics: antioxidant, antimutagenic, antimicrobial, antiglycemic, anticarcinogenic and antiviral activities (COSTA et al., 2013).

Given these possible health benefits, jambolan has attracted considerable attention from the scientific community and industrialized food producers as a potential raw material for the development of differentiated products. In the United States and European countries, jambolan is considered a delicacy, being marketed in a dehydrated, stoneless form (SINGH et al., 2016). Also, there are several reports of its use in the preparation of pulp (BRANCO et al., 2016; SHEIKH et al., 2011), juices and mixed drinks (PRIYANKA et al., 2015; TOBAL et al., 2012), wine (NUENGCHAMNONG; INGKANINAN, 2009), jelly (LAGO-VANZELA, et al., 2011a), muffins (SINGH et al., 2015) and bread or "chapatti" (KAPOOR; RANOTE; SHARMA, 2015). Due to the seasonality and perishability of the fruit, various studies have reported its drying by different techniques, such as lyophilization (SHEIKH et al., 2011), spray drying (SANTHALAKSHMY et al., 2015), warm air drying (KAPOOR; RANOTE; SHARMA, 2015) and spouted bed drier (MUSSI et al., 2015; SHEIKH et al., 2011).

Foam mat drying is a promising technique for obtaining dehydrated products its effect on bioactive compounds an important subject to be danfred. This technique consists of transforming a liquid or semi-liquid raw material into a stable foam by

incorporating air, which is then dried in trays using heated air (ABBASI; AZIZPOUR, 2016). Often this technique needs to use additives for foaming in order to maintain the stability of the foam during the drying process (SANGAMITHRA et al., 2015). Compared to another techniques, such as spray drying and freeze drying, foam mat drying has the advantages of low cost and simple equipment required. Moreover, compared to conventional drying with heated air circulation, drying rates are faster due to the greater exposed surface area, which contributes to reducing the energy consumption and the risks of oxidation raising the quality of products (ABBASI; AZIZPOUR, 2016). Regarding the advantages of this technique, no studies about the use foam mat drying to produce jambolan powder were found in the literature.

Therefore, the objective of this study was to evaluate both the quantitative and qualitative changes undergone by the phenolic compounds (anthocyanins, flavonols and hydrolysable tannins) present in jambolan, after the production of juice and also dehydrated products from foam mat drying at different temperatures (60, 70 e 80 °C), comparing with a product from lyophilization used as the control. The study was performed by high-performance liquid chromatography with a diode array detector coupled to an electrospray ionization system with mass spectrometry (HPLC-DAD-ESI-MSⁿ). The color parameters, total phenolic content (TPC) and antioxidant activity (AA) of the products were also evaluated.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Chemicals

All solvents used were of chromatographic grade (> 99%), all chemical standards were of analytical grade (> 95%) and ultrapure water (Milli-Q system) was used. Chemical standards from various companies were used: Phytolab (Vestenbergsgreuth, Germany) – malvidin 3-glucoside, malvidin 3,5-diglucoside, peonidin 3,5-diglucoside and quercetin-3-glucuronide; Extrasynthese (Genay, France) – cyanidin 3-glucoside, cyanidin 3,5-diglucoside, quercetin, kaempferol, isorhamnetin, myricetin, syringetin, the 3-glucosides of quercetin, kaempferol, isorhamnetin, syringetin and 3-galactosides of quercetin, kaempferol, isorhamnetin, and ellagic and gallic acids. Other not commercially available standards - laricitrin 3-

glucoside was isolated from Petit Verdot grape skins (CASTILLO-MUÑOZ et al., 2009).

2.2. Jambolan fruit samples

Mature Jambolan (*Syzygium cumini* (L.)) fruit was harvested in the city of São José do Rio Preto, São Paulo, Brazil, which is 20° 47' 08" S and 49° 21' 36" E, 544 m above sea level (referred to WGS84 datum, World Geodetic System 1984), in 2014 vintage. The species was identified by Dra. Regina Sampaio and a voucher specimen (32.214) deposited at the Herbarium SJRP in the IBILCE/UNESP, São José do Rio Preto, São Paulo, Brazil. The fruit of the jambolan has on average 65.16±0.59% of pulp, 11.76±0.37% of skin and 23.08±0.22% of seed.

2.3. Dehydrated jambolan products preparation

The preparation of juices obtained from the fruit of the jambolan fruit was carried out according to the methodology described in topic 2.2 of CHAPTER 2. The average yield of juices was 74.96 ± 3.13% (w/w)

The dehydration of the jambolan juice was performed by mixing a formulation containing 200 g of each power obtained from foam mat drying technique at temperatures of 60, 70 and 80 °C, besides of 10% (w/w) of Emustab® (Selecta), 2.5% (w/w) of Super Liga Neutra® (Selecta) and 20% (w/w) of Maltodextrin 10 DE (Ingredion). The methods applied to foam was described in the topic 2.3, and for drying was described in the topic 2.4 of CHAPTER 2. The same formulation of the foam applied to obtain the dehydrated products by hot air drying was subjected to the lyophilization process (FR-Drying Digital Unit Model Lyophilizer - Thermo Fisher, USA) for 24 hours, being as a considered control sample. All the products were dehydrated until reaching equilibrium moisture and then wrapped in packages without light and oxygen. The physicochemical characteristics of the dehydrated product by foam mat drying and lyophilization were determined according to the AOAC (2005) methods. They presented, respectively, the average of values as: moisture, 2.82±0.54 and 5.14±0.22%; pH, 4.36±0.09 and 4.26±0.09; titratable total acidity (TTA), 1.06±0.04 and 1.18±0.02 of g tartaric acid/100 g of powder.

2.4. Preparation of the samples for the determination of the phenolic compounds

For determining the quantitative and qualitative profile of anthocyanins, flavonols and hydrolysable tannins present in the fruit, juice and dehydrated products from lyophilization and drying with heated air at 60, 70 and 80 °C, the extraction of the compounds of interest was conducted using the methodology described by Lago-Vanzela et al. (2011b, 2011c) with minor modifications due to the inclusion of analyses of juice and dehydrated products. All procedures were performed in triplicate.

For the fruit, the three samples (ca. 100 g) had the edible parts (skins and pulp) separated from the seeds and then were subjected to three extractions, to complete recovery of phenolic compounds present in the sample. The supernatants obtained were put together making a single extract, rotoevaporated (Model Hei-Vap Advantage, Heidolph) at 35 °C and lyophilized. For the fruit juices, about 50 mL of each sample were lyophilized directly in amber glass bottles. Both samples were re-dissolved in 50 mL of HCl 0.1 N solution at the time of analyzes.

For dehydrated juices, about 0.5 g of each sample was homogenized with 5 mL of HCl 0.01 N solution, sonicated (10 minutes), and centrifuged (9400 g; 5 °C; 10 minutes). The supernatants were collected and the pellets submitted to a new extraction. The supernatants obtained were mixed, making a single extract that was used to perform analyzes.

2.5. Determination of the qualitative and quantitative profile of anthocyanins, flavonols and hydrolysable tannins using HPLC-DAD- ESI- MSⁿ

Phenolic extracts from the fruit samples, juice and dehydrated products were used for the analyses according to methodology previously described (Rebello et al., 2013). The HPLC separation, identification and quantitation of the phenolic compounds were carried out on an Agilent 1100 Series HPLC system (Agilent, Germany) equipped with DAD (G1315B) and a LC/MSD Trap VL (G2445C VL) for ESI-MSⁿ system, coupled to an Agilent ChemStation (version B.01.03) data-processing unit. The mass spectra data were processed using the Agilent LC/MS Trap software (version 5.3). A Zorbax Eclipse XDB reversed-phase-C18

chromatographic column (2.1 × 150 mm, 3.5 µm particle, Agilent, Germany) was used, thermostatted at 40 °C with a flow rate of 0.19 mL/min.

For the analysis of anthocyanins, aliquots of the prepared samples were diluted with 0.1 *N* HCl (1:3, 1:3 and 1:10 v/v for the fruit, juice and powder extracts, respectively), filtered (0.20 µm polyester membrane, Chromafil PET 20/25, Macherey-Nagel, Düren, Germany) and injected directly into the chromatographic column (10 µL for fruit extracts and 20 µL for the juice and the powder extracts). For the analysis of the flavonols and the hydrolysable tannins (gallotannins, and ellagitannins), previously, aliquots of 3 mL of fruit extract, 2 mL of juice extract and 5 mL of powder extracts, were subjected, to solid-phase extraction using a Bond Elut Plexa PCX Cartridge (Agilent; 6 cm³, 500 mg of adsorbent) for removing of anthocyanins (CASTILLO-MUÑOZ et al., 2009). For the analysis of flavonols, these anthocyanin-free extracts were filtered (0.20 µm, polyester membrane, Chromafil PET 20/25, Macherey-Nagel, Düren, Germany) and injected directly (20 µL for all samples) in the same chromatographic system as that used for the anthocyanins analysis.

For identification, an ion trap ESI-MS/MS analyzer was used in positive (for anthocyanins) and negative (for flavonols) modes according to the parameters previously described (REBELLO et al., 2013). The ionization and fragmentation parameters were optimized by the direct infusion of the appropriate standard solutions (malvidin 3,5-diglucoside in positive ionization mode and myricetin 3-glucoside in negative ionization mode). The identification was mainly based on spectroscopic data (UV-vis and MS/MS) obtained from authentic standards or previously reported findings (CASTILLO-MUÑOZ et al., 2009; REBELLO et al., 2013; TAVARES et al., 2016). For quantitation, DAD-chromatograms were extracted at 520 nm (anthocyanins) and 360 nm (flavonols). The total concentrations of anthocyanins and of flavonols were expressed in mg of malvidin 3,5-diglucoside equivalents and in mg of myricetin 3-glucoside equivalents, respectively, per liter or kg of sample.

The total concentrations of gallotannins and ellagitannins (hydrolysable tannins) was estimated after acidic hydrolysis of the anthocyanin-free extracts. The hydrolyzed extracts were homogenized, filtered (0.20 µm polyester membrane, PET Chromafil 20/25, Macherey-Nagel, Düren, Germany) and analyzed using the chromatographic method for hydrolysable tannins described of the Peng, Scalbert

and Monties (1991) and modified by Tavares et al. (2016). The identification was based on spectroscopic data (UV-vis and MS/MS) obtained from authentic standards or previously reported findings (SANTOS et al., 2011). For quantitation, DAD-chromatograms were extracted at 280 nm and the total concentrations of the gallotannins and of the ellagitannins were expressed in mg of gallic acid equivalents and in mg of ellagic acid equivalents, respectively, per liter or kg of sample.

For a better discussion of the results, the total concentration values of the compounds for fruits and juices were expressed as wet basis while those for the dehydrated products were expressed as dry basis. The values of gain or loss of the compounds of interest, in percentage, after the processing of the fruit to obtain the juice were calculated taking into account the quantitative values of the compounds present in the fruit and juice and the average yield of the juice. To evaluate the concentration and/or degradation effect of the phenolic compounds present in the dehydrated products, the amount of juice and the concentration of each compound present in the foam prior to dehydration were taken into account.

2.6. Determination of the total phenolic content (TPC) and the antioxidant activity (AA)

The concentration of TPC present in the extracts obtained from fruits, juices and dehydrated products was performed using the Folin-Ciocalteu spectrophotometric method (OUGH; AMERINE, 1988) and quantified using calibration curves prepared with gallic acid. Results were expressed in mg gallic acid per g of fruit or of dehydrated product or mL of juice. The determination of AA of the samples was performed using the DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) method (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995) and the FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) method (BENZIE; STRAIN, 1996). The measurements relating to the DPPH and FRAP methods were based on calibration curves with Trolox (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchromane-2-carboxylic acid). For the FRAP method, a calibration curve was also constructed with ferric sulphate (Fe_2SO_4). The results were expressed as μmol of Trolox equivalents or Fe_2SO_4 per g of fruit or of dehydrated product or mL of juice.

2.7. Color Parameters

The determination of color parameters was performed for juice samples and dehydrated products using a HunterLab Color (Color Flex 45/0) spectrophotometer, with D65 illumination, 10 ° observer and Universal Software version 4.10. The CIE- $L^* a^* b^*$ (L^* = lightness; a^* = red / green; b^* = yellow / blue) system was used, and the values of Chroma (C^*) and Hue (h^*) (CLYDESDALE, 1984) according to their equations:

$$h^* = 360^\circ + \arctg(b^*/a^*) \quad \text{Eq. (1)}$$

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad \text{Eq. (2)}$$

2.8. Statistical Analysis

Analysis of variance (ANOVA) were used to interpret the data. The means were compared using the Student t test, for comparison between two samples, and Tukey test for more samples. All the statistical tests used a significance level of 0.05, using the Minitab 17 software (Minitab Inc.).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Processing time and drying temperature

The average drying times of foams at temperatures of 60, 70 and 80 °C were 8.67 ± 1.02 , 5.33 ± 0.23 and 4.17 ± 0.47 hours, respectively. The color parameters of the powders, as well as the quantitative and qualitative quantifications of the phenolic compounds (anthocyanins, flavonols, and hydrolysable tannins), TPC and AA in the jambolan fruit after the juice was elaborated, as well as the products dehydrated by drying in and by lyophilization (control) are presented below.

3.2. Anthocyanins

A total of 9 anthocyanins were detected in the samples of the fruit, juice and dehydrated products, namely: those derived from 3-monoglucosylated delphinidin (dp), cyanidin (cy), petunidin (pt) and malvidin (mv), and 3,5-diglucosylated (35diglc) compounds derived from the four anthocyanidins (dp, cy, pt and mv) and also from peonidin (pn), all of them non-acylated, this profile being identical to that previously described for this fruit (TAVARES et al., 2016). In this study, the anthocyanins

present in higher molar ratio in the jambolan fruit and its products were the 35diglc of the three anthocyanidins tri-substituted in ring B, namely dp, pt and mv, which represent between 93 and 95% of total anthocyanins present. The same main anthocyanins were also found by Santiago et al. (2015) in jambolan powder, produced from the dehydration of husks at 60 °C for 22 hours in a convective dryer, in order to produce a natural dye. However, these authors found only 6 anthocyanins in the powders (the 35diglc compounds derived from dp, cy, pt, pn and mv and the 3glc of dp).

In the present study, there were statistically significant differences ($P < 0.05$) in the distribution (molar ratio) of some anthocyanins present in the fruit, the juice and the dehydrated products (**Table 4.2**). The results strongly support that the structure of anthocyanin has an effect on its stability: the 3glc anthocyanins were more unstable and more reactive compounds than the respective 35diglc derivatives, especially cy-3glc, which are B-ring di-substituted non-methoxylated anthocyanins. Sharma et al. (2016), after evaluating the stability of jambolan extract stored at 105 °C for 240 min, observed different thermostability among the diglucosylated anthocyanins: 35diglc anthocyanins derived from pt and mv resisted degradation better than 35diglc anthocyanins derived from dp, cy and pn after 160 min of heating, these being considered less heat resistant under these study conditions. Torres et al. (2010) dried grape skins using two different methods, lyophilization and drying at 60 °C for 24 hours, and also observed that the 3glc anthocyanins least resistant to the processing were derived from dp and cy.

The jambolan fruit used had an anthocyanin concentration of approximately 1598 mg/kg of fresh fruit as malvidin 3,5-diglucoside (mv35diglc) equivalents (**Table 4.2**). This amount was much higher than that found in a previous study that reported 315 mg/kg of fresh fruit (TAVARES et al., 2016). The jambolan juice had an average anthocyanin concentration about 853 mg/L of juice as mv35diglc equivalents (or 825 mg/kg of juice). Coelho et al. (2016) produced jambolan juice by extraction at 60 °C with the aid of pectinase and reported an average concentration of anthocyanins of 736 mg/kg of juice as cyanidin 3-glycoside equivalents (or 306 mg/kg of juice as mv35diglc).

Table 4.1 - MS/MS spectral characteristics of anthocyanins identified in jambolan fruit, juice and juice dried powders (by lyophilization and foam mat drying at 60, 70 and 80 °C) by HPLC-DAD-ESI-MS/MS (positive ionization mode), molar ratio (percentage of each individual anthocyanin regarding the total content) and total concentration (as equivalents of malvidin-3,5-diglucoside). Given as mean value \pm standard deviation (n = 3).

anthocyanin	molecular ion; product ions (m/z)	molar ratio (%)					
		fruit	Juice	lyophilization	dried products		
					60 °C	70 °C	80 °C
<i>3,5-diglucosylated anthocyanins</i>							
dp-3,5diglc	627;465, 303	30.36 \pm 1.53 a	27.62 \pm 1.35 a	27.28 \pm 0.28 a	26.31 \pm 0.91 a	25.76 \pm 2.33 a	26.49 \pm 2.46 a
cy-3,5diglc	611;449, 287	3.71 \pm 0.03 abc	3.59 \pm 0.21 bc	3.37 \pm 0.10 c	4.07 \pm 0.21 ab	4.21 \pm 0.10 a	4.17 \pm 0.09 a
pt-3,5diglc	641;479, 317	34.92 \pm 0.51 c	36.31 \pm 0.19 a	35.74 \pm 0.30 abc	35.23 \pm 0.07 bc	35.96 \pm 0.25 ab	35.53 \pm 0.33 abc
pn-3,5diglc	625;463, 301	0.72 \pm 0.05 c	1.01 \pm 0.01 a	0.82 \pm 0.02 bc	0.94 \pm 0.02 ab	0.99 \pm 0.04 a	0.94 \pm 0.09 ab
mv-3,5diglc	655;493, 331	28.29 \pm 1.61 a	30.97 \pm 1.65 a	32.37 \pm 0.06 a	32.67 \pm 1.51 a	32.37 \pm 2.24a	32.24 \pm 2.87 a
<i>3-monoglucosylated anthocyanins</i>							
dp-3glc	465;303	1.04 \pm 0.41 a	0.28 \pm 0.18 b	0.23 \pm 0.05 b	0.42 \pm 0.16 ab	0.40 \pm 0.06 ab	0.31 \pm 0.15 b
cy-3glc	449;287	0.66 \pm 0.0.19 a	0.10 \pm 0.04 b	0.06 \pm 0.01 b	0.12 \pm 0.08 b	0.09 \pm 0.03 b	0.10 \pm 0.02 b
pt-3glc	479;317	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
mv-	493;331	0.31 \pm 0.02 a	0.14 \pm 0.02 c	0.13 \pm 0.00 bc	0.27 \pm 0.06 ab	0.23 \pm 0.01 abc	0.25 \pm 0.08 abc
total anthocyanins – wet basis (fruit, mg/kg; juice, mg/L)		1598.43 \pm 93.80 A	853.48 \pm 100.48 B				
total anthocyanins – dry basis (powder, mg/kg)				2297.90 \pm 145.62 A	2095.39 \pm 183.35 A	2207.33 \pm 174.27 A	1551.63 \pm 35.88 B

Abbreviations: dp, delphinidin; cy, cyanidin; pt, petunidin; pn, peonidin; mv, malvidin; 3,5-diglc, 3,5-diglucoside; 3-glc, 3-glucoside; NQ, not quantified. Different letters in the same line indicate significant differences by analysis of variance (ANOVA) and multiple comparison test of Tukey or Student *t* at P < 0.05.

In our study, the extracted juice contained only the 40% of the total content of anthocyanins present in the fruit (after conversion using the juice yield). Studies of pasteurized jambolan pulp reported losses of about 8.5% (Branco et al., 2016) and 11% (KAPOOR; RANOTE, 2015), although in those cases the heating time was shorter and no solid/liquid transference of anthocyanins occurred. The use of the saturated steam to extract the juice has advantages: being easy; inexpensive; as the juice was obtained by hot, pasteurization is unnecessary if the bottling is done immediately after extraction; and, only extracting soluble substances, preventing the precipitation problems (turbidity) common in extraction by milling processes. However, the exposure of the fruit for a long period of time to saturated steam (2.5 h) caused a high anthocyanin degradation and there was incorporation into the product of exogenous water of the process.

The anthocyanins concentration in the dehydrated products ranged from 1552 to 2298 mg/kg of powder as mv35diglc equivalents (dry basis). Although the increase of 10 °C in drying temperature resulted in a reduction in the processing time (38%), compared the process at 60 and 70 °C, there was no statistically significant difference ($P < 0.05$) for anthocyanin concentrations between the lyophilized product and those dehydrated products at these temperatures. The drying time at 80 °C decreased by 52%, compared to the drying time of the foams at 60 °C. The powder dehydrated at 80 °C showed a 32% degradation, compared to the lyophilized control. Kapoor, Ranote and Sharma (2015) produced jambolan powder from the pulp by conventional drying (35-40 °C for 8 hours) and lyophilization, with the result of 15% less total anthocyanins in the conventionally dried powder. To date and as far as we know, there are no reports in the literature about dehydrated jambolan juice obtained by foam mat drying. Abbasi and Azizpour (2016), after producing dehydrated sour cherry juices by foam mat drying technique at 50, 65 and 80 °C, found that the highest concentration of anthocyanins in the dry powder tested was at the intermediate temperature (65 °C). In this study, the results suggest the temperature of 70 °C is the most indicated for the preservation of this class of compounds during the foam mat drying process.

3.3. Flavonols

The distribution (molar ratio) of flavonols present in the fruit, the juice and the dehydrated products is shown in **Table 4.3**. There is no qualitative change between the fruit and its derived products, as with the anthocyanins. The flavonols identified in all samples included only the B-ring tri-substituted aglycones: myricetin, larycitrin and syringetin. There were no flavonols derived from kaempferol, quercetin or isorhamnetin. All the samples analyzed showed 3-glucoside and 3-galactoside derivatives of myricetin, larycitrin and syringetin. In addition, 3-glucuronide, 3-rhamnoside and 3-pentoside derivatives of myricetin were identified, with those flavonols derived from myricetin being the most common in all samples.

The most important single flavonol in these samples was myricetin 3-glucoside (33-49%). This flavonol profile is similar to that reported by Tavares et al. (2016), studying different edible parts of jambolan (peel and pulp).

Furthermore, in the present study, myricetin and syringetin in free form were detected in the fruit, while myricetin, larycitrin and syringetin in free form were detected in the juice and the dehydrated products. Fruits usually contain only flavonol 3-glycosides and the occurrence of free aglycones is considered an artifact produced by the extraction method used for the compounds of interest in acidic conditions (HERMOSÍN-GUTIÉRREZ et al., 2011). In the jambolan fruit and its juice myricetin was the biggest contributor for free aglycones. Teleszko, Nowicka and Wojdyło (2016) also identified free forms of free aglycone after producing pasteurized strawberry juice. These authors attributed this to the flavonol glycosides being easily extractable and hydrolysable, and also to degradation of the cell wall, allowing the release of aglycones due to enzymatic hydrolysis during the heating of the fruit to extract the juice. In addition to free aglycones, variations in the molar ratios of some flavonols present in the fruit and its derived products was observed. The glucuronide, galactoside and rhamnoside derivatives of myricetin showed the greatest reductions during the processing of fruit.

Table 4.2 - Flavonols in jambolan fruit, juice and juice dried powders (by lyophilization and foam mat drying at 60, 70 and 80 °C) by HPLC-DAD-ESI-MS/MS (negative ionization mode). Mass spectrum data, molar profiles (percentage of each individual flavonol regarding the total content), and total concentrations (as equivalents of myricetin-3-glucoside). Given as mean values \pm standard deviation (n = 3).

flavonol	molecular ion; product ions (m/z)	molar ratio (%)					
		fruit	juice	lyophilization	dried products		
					60 °C	70 °C	80 °C
M-3-glcU	493;317	4.05 \pm 0.29 a	2.47 \pm 0.71 ab	1.08 \pm 0.50 b	2.30 \pm 0.67 ab	2.74 \pm 0.75 ab	1.09 \pm 0.42 b
M-3-gal	479;317	4.12 \pm 0.73a	1.86 \pm 0.89 b	1.68 \pm 0.89 b	1.41 \pm 0.24 b	1.58 \pm 0.68 b	0.64 \pm 0.29 b
M-3-glc	479;317	47.64 \pm 2.38 a	45.20 \pm 8.11 a	49.21 \pm 4.08 a	45.55 \pm 6.90 a	40.32 \pm 8.47 a	33.44 \pm 17.92 a
M-3-rhm	463;317	7.27 \pm 0.60 a	6.20 \pm 2.18 ab	7.35 \pm 0.83 a	6.76 \pm 0.85 a	6.13 \pm 1.44 ab	2.16 \pm 0.40 b
M-3-pent	449;317	6.61 \pm 0.74 b	4.47 \pm 1.39 bc	4.26 \pm 0.19 bc	6.45 \pm 4.15 ab	11.05 \pm 2.23 a	0.00 \pm 0.00 c
L-3-gal	493;331	2.26 \pm 0.31 bc	1.76 \pm 0.57 c	9.17 \pm 0.89 ab	10.09 \pm 0.79 ab	10.53 \pm 3.47 a	10.55 \pm 6.13 a
L-3-glc	493;331	5.04 \pm 0.12 c	5.22 \pm 0.54 c	18.28 \pm 1.83 bc	16.88 \pm 3.00 bc	19.73 \pm 6.77 b	40.24 \pm 13.81 a
S-3-gal	507;345	1.96 \pm 0.14 b	1.75 \pm 0.40 b	5.82 \pm 0.61 a	4.78 \pm 0.93 a	4.36 \pm 0.59 a	5.38 \pm 0.83 a
S-3-glc	507;345	1.43 \pm 0.18 a	1.90 \pm 0.51 a	1.16 \pm 0.15 a	1.62 \pm 0.41 a	1.21 \pm 0.31 a	1.13 \pm 0.52 a
free M	317	19.22 \pm 0.18 ab	27.62 \pm 10.88 a	1.09 \pm 0.06 b	1.47 \pm 0.50 b	0.86 \pm 0.09 b	1.76 \pm 1.40 b
free L	331	0.00 \pm 0.00 b	0.92 \pm 0.48 ab	0.59 \pm 0.09 ab	1.52 \pm 1.26 ab	0.85 \pm 0.29 ab	2.51 \pm 0.75 a
free S	345	0.40 \pm 0.04 a	0.62 \pm 0.43 a	0.32 \pm 0.11 a	1.16 \pm 1.28 a	0.64 \pm 0.11 a	1.09 \pm 0.46 a
Total flavonols – wet basis (fruit, mg/kg; juice, mg/L)		43.25 \pm 2.45 A	34.53 \pm 2.30 B				
Total flavonols – dry basis (mg/kg)				62.58 \pm 3.13 A	54.39 \pm 11.71 A	58.10 \pm 4.19 A	38.39 \pm 13.92 A

Abbreviations: M, myricetin; L, larycitrin; S, syringetin; glcU, glucuronide, gal, galactoside; glc, glucoside; rhm, rhamnoside; pent, pentoside. Different letters in the same line indicate significant differences by analysis of variance (ANOVA) and multiple comparison Tukey test or Student *t* at *P* < 0.05. Lowercase letters are used for comparison between all samples and capital letters for comparison only between fruit and juice or between dried products obtained by lyophilization and warm air drying at 60, 70 and 80 °C.

The molar ratio of free myricetin in the juice was compared to that of the dehydrated products (including lyophilized product) and there was a strong reduction in the latter. In addition, the comparison of the results of molar ratio between dehydrated products showed an increase in the proportions of larycitrin compounds in the foam mat dried at 80 °C. This result is expected since myricetin 3-glycosides are the most common of this class of compounds, as well as the most unstable, mainly, against oxidation and, especially, if its glycosides hydrolyze and result in its free form. It can be inferred that, because the myricetin contains 3 OH groups in their structure and larycitrin has 2 OH and one OCH₃ group, the latter allows increased stability of the aglycone, especially against oxidation and thermal degradation. The increase in the proportion of larycitrin derivatives may have been influenced by the decrease in the myricetin derivatives. Similar results were described by Castillo-Muñoz et al. (2007), after analyzing the flavonol profile of different red wines from wine grapes. The authors reported that the 3-glucoside derived from myricetin seem to undergo more acid hydrolysis than myricetin-3-glucuronide and that the quantities of 3-glucosides of both larycitrin and syringetin, were typically much higher than their corresponding free aglycones.

The concentration of flavonols present in the jambolan fruit was about 43 mg/kg of fresh fruit as myricetin 3-glucoside (m3glc) equivalents (**Table 4.3**), lower than that the 75 mg/kg previously determined by Tavares et al. (2016). The average concentration in the jambolan juice was approximately 35 mg/L of juice as myricetin-3glucoside (M3glc) equivalents, showing a decrease of 40% compared to the total content found in the fruit (after conversion using the juice yield), decrease being lower than that determined for anthocyanins (60%). Branco et al. (2016) pasteurized jambolan pulp at 70 °C for only 5 minutes and reported a 33% decrease in the concentration of myricetin, although in that experiment the heating time was shorter, there was no incorporation into the product of exogenous water of the process and no solid/liquid transference of flavonols occurred.

The concentration of flavonols (mg/kg as M3glc equivalents) in the dehydrated jambolan products, both from foam mat drying at temperatures of 60 °C (54.39), 70 °C (58.10) and 80 °C (38.39) and also the lyophilized control (62.58), were not significantly different from each other (**Table 4.3**). This result suggest that the temperature of the dehydration process did not influence the flavonols content, unlike

what occurred for anthocyanins. Michalska et al. (2016), similarly, reported that, after producing plum powder, using various drying methods (at 60 and 70 °C, and lyophilization), they found no significant difference between the flavonol concentrations but found that the concentrations of the anthocyanins was reduced by 86 and 93%, respectively, compared to the lyophilized powder.

During the drying process of the foams obtained from jambolan juice, a concentration effect of the compounds occurs due to the loss of water. In contrast, the addition of the coadjuvants used to produce the foams (Emustab, Super Liga Neutra and Maltodextrin) partially compensated this concentration effect, together with an expectable degradation of the flavonols due to exposure to temperature and oxygen. In addition, comparing the concentration of these compounds present in the foams prior to the lyophilization process (data not shown) with that determined in the lyophilized products, it is possible to observe an increase in anthocyanin concentration higher (3.85 times) than flavonols (2.59 times). These results allows us to conclude that the air incorporation process to obtain the foams triggered an oxidative process that negatively influenced of the flavonols, especially the free aglycones and more specifically free myricetin, with a consequent reduction of the total concentration

3.4. Hydrolysable Tannins

In the presented study, as well as in several other studies in the literature, it is common to express the amount of hydrolysable tannins using the estimated total content of gallic and ellagic acids released after hydrolysis of these compounds. The assignment of all the hydrolysis compounds was based on the spectral data from the DAD-online UV-Vis spectra (**Figure 4.1**) and the MS/MS spectra (**Figure 4.2**), and comparisons with data obtained for some authentic standards (gallic and ellagic acid) and previously reported data (BOULEKBACHE-MAKHLOUF et al., 2010; FRACASSETTI et al., 2013; TAVAREs et al., 2016).

After hydrolysis of the samples of the fruit and the juice, the total concentration of gallotannins (as mg gallic acid equivalents) was determined as 69.04 mg/kg and 147.33 mg/L, respectively, which correspond to the total sum of gallic acid methyl ester and residual gallic acid not esterified (**Figure 4.1a, Table 4.4**).

Figure 4.1 - On-line DAD spectra of compounds released after acidic hydrolysis of jambolan hydrolysable tannins: a) gallic acid (GA) and its methyl ester (GA-Me); b) ellagic acid (EA), valoneic acid dilactone methyl ester (VA-Me) and its isomer (iso-VA-Me).

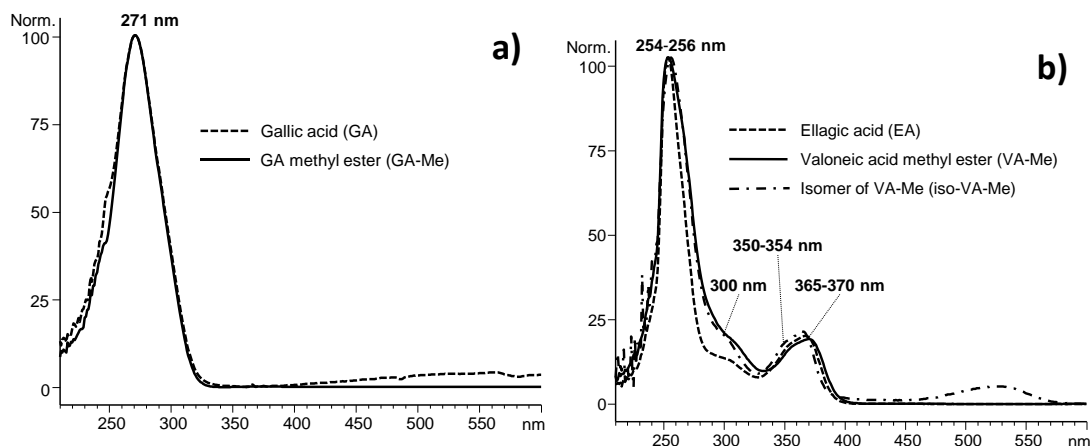


Figure 4.2 - MS/MS spectra in negative ionization mode of: a) gallic acid methyl ester (GA-Me); b) ellagic acid (EA); c) valoneic acid dilactone methyl ester (VA-Me); d) isomer of valoneic acid dilactone methyl ester (iso-VA-Me; very likely, sanguisorbic acid dilactone methyl ester).

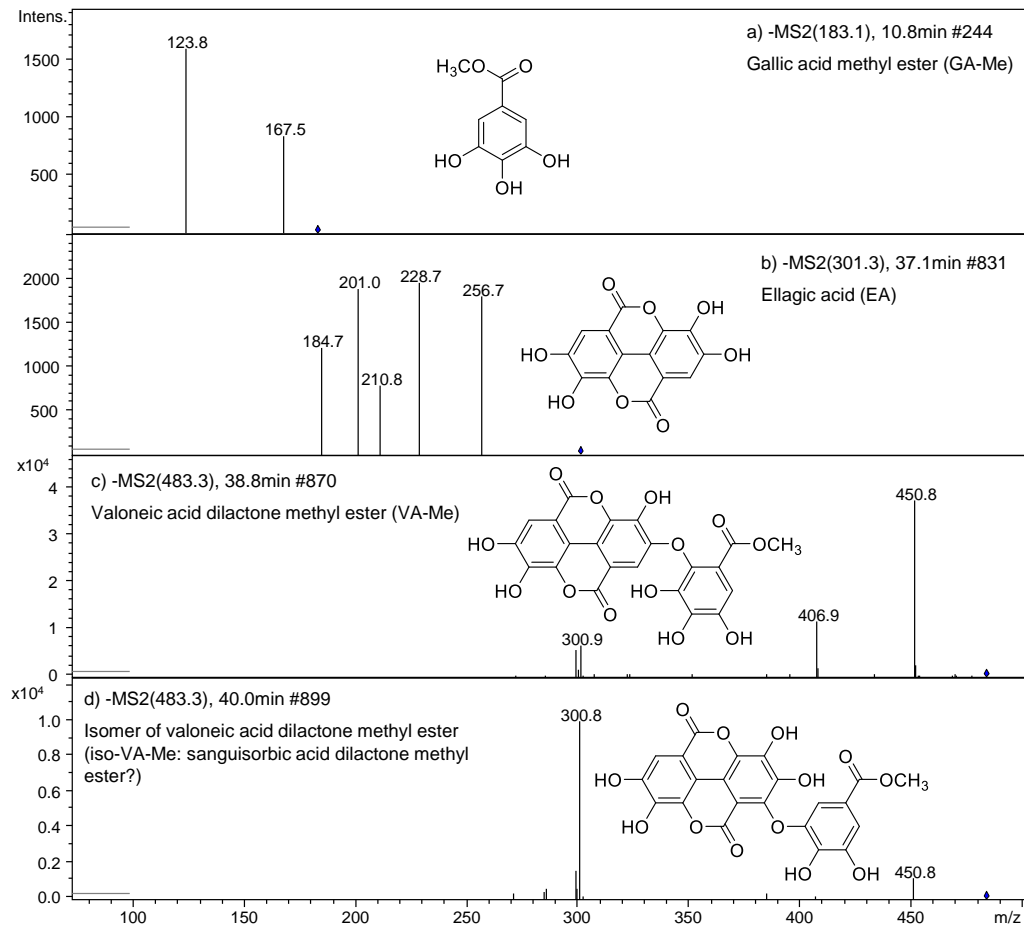


Table 4.3 – Estimation of total hydrolysable tannins (as gallic acid for gallotannins; as ellagic acid for ellagitannins) after acidic hydrolysis in jambolan fruit, juice and juice dried powders (by lyophilization and foam mat drying at 60, 70 and 80 °C). Given as mean values \pm standard deviation (n = 3).

hydrolysable tannins	Concentration					
	fruit	juice	dried products			
			lyophilization	foam mat drying 60 °C	70 °C	80 °C
<i>Gallotannins</i>						
Total gallotannins ¹ – wet basis (fruit, mg/kg; juice, mg/L)	69.04 \pm 11.83 B	147.33 \pm 19.33 A				
Total gallotannins ¹ – dry basis (mg/kg)			344.44 \pm 85.73 A	181.86 \pm 27.89 B	196.23 \pm 25.13 B	191.81 \pm 33.96 B
<i>Ellagitannins</i>						
Total ellagic acid - wet basis (fruit, mg/kg; juice, mg/L)	8.24 \pm 2.80 B	60.15 \pm 5.74 A				
Total ellagic acid - dry basis (mg/kg)			97.99 \pm 18.74 A	43.43 \pm 20.76 B	63.19 \pm 10.66 AB	63.37 \pm 8.48 AB
Total vanoleic acid ² - wet basis (fruit, mg/kg; juice, mg/L)	5.07 \pm 1.31 B	62.07 \pm 8.48 A				
Total vanoleic acid ² - dry basis (mg/kg)			66.31 \pm 8.18 A	27.66 \pm 16.30 A	41.93 \pm 9.39 A	67.65 \pm 20.54 A
Total ellagitannins - wet basis (fruit, mg/kg; juice, mg/L)	13.31 \pm 4.11 B	122.22 \pm 13.71 A				
Total ellagitannins acid - dry basis (mg/kg)			164.30 \pm 10.56 A	71.09 \pm 36.08 B	105.12 \pm 20.05 AB	131.03 \pm 28.95 AB

¹Total sum of gallic acid (GA) and its methyl ester (GA-Me). ²Total sum of valoneic acid dilactone methyl ester (VA-Me) and its isomer (iso-VA-Me). Different letters in the same line indicate significant differences by analysis of variance (ANOVA) and multiple comparison test of Tukey or Student *t* at P < 0.05. Lowercase letters used for comparison between samples of fruit and juices or comparison between dried foams by lyophilization and warm air drying at 60, 70 and 80 °C.

Comparing these values (after conversion using juice yield), it was observed that there was a 60% increase of the content in the juice, compared to that determined in the fruit. Similarly, in a study by Branco et al. (2016) jambolan pulp was produced and pasteurized at 60 °C for 5 minutes and, after pasteurization, the gallic acid concentration had increased by 57%. According to the authors, this result could be directly related to the cleavage of covalent bonds of hydrolysable tannins present in the pulp and the release of this molecule to the medium.

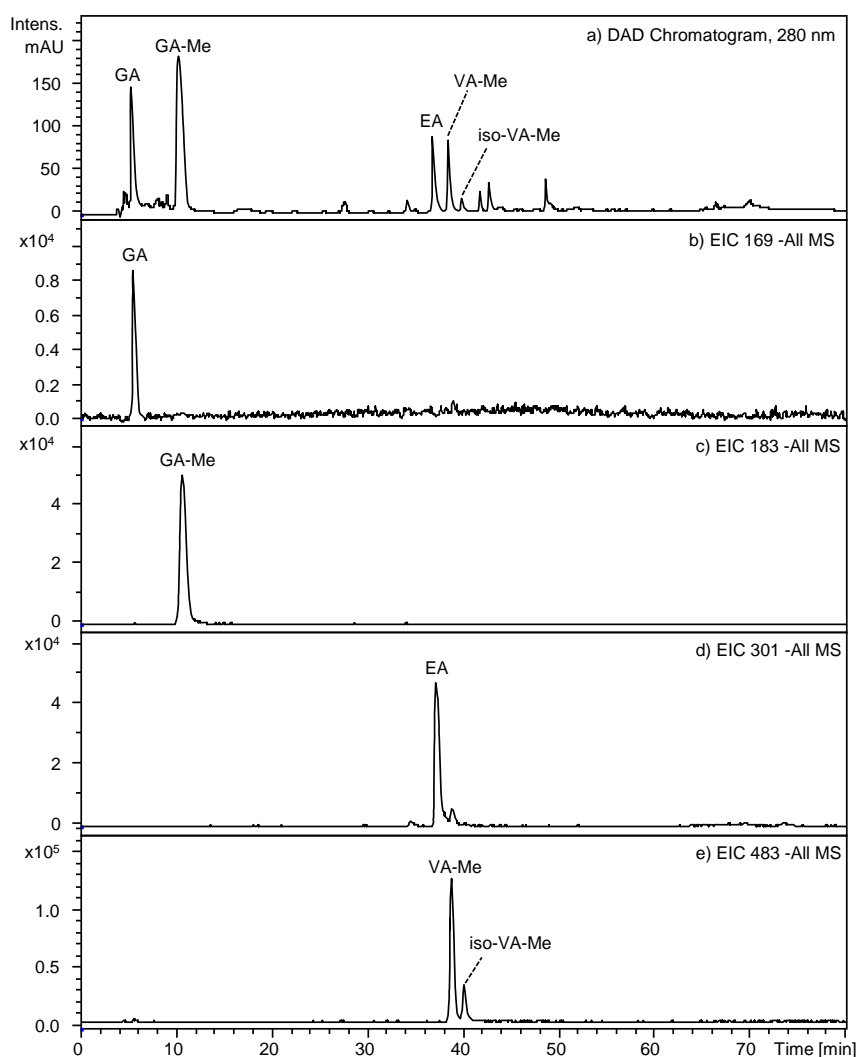
The total concentrations of ellagitannins was determined by sum of the total concentration of ellagic acid and total vanoleic acid (total sum of vanoleic acid dilactone methyl ester (VA-Me) and its isomer (iso-VA-Me)). An isomer of vanoleic acid dilactone methyl ester, very likely the sanguisorbic acid dilactone methyl ester, was found among the hydrolysis products resulting from the method applied to the estimation of hydrolysable tannins (**Figure 4.3**). This compound appeared in all the samples analyzed, including not only the jambolan fruit and its extracted juice, but also its dried products.

The concentration for the fruit and juice was, respectively, of 8.24 mg/kg and 60.15 mg/L for ellagic acid and 5.07 mg/kg and 62.07 mg/L for vanoleic acid (both as mg gallic acid equivalents). The total ellagitannins for the fruit and juice was, respectively, of 13.31 mg/kg and 122.22 mg/L, which corresponds to increase in the content of the juice of 489% compared to fruit (after conversion using juice yield).

The increase in the content of ellagitannins of the fruit compared to its juice was much higher than that of gallotannins, since the concentration of ellagitannins in the fruit was very low. Although this increase occurred in the juices after extraction, there was finally a predominance of gallotannins over ellagitannins, as observed by Tavares et al. (2016). This is probably due to the fact that the ellagitannin compounds are highly polar due to the presence of many hydroxyl groups in their structure (Nuengchamnong & Ingkaninan, 2009). Thus, during the juice extraction, the ellagitannins are more easily extracted from the fruit and seed which are the sources of these compounds (TAVARES et al., 2016). In a study by Aqil et al. (2012), after producing jambolan powder from the pulp and the seed, the pulp powder obtained had 0.17% of ellagic acid while that from the seed had a higher amount (0.50%), which can explain the contribution of ellagitannins from the seeds to the

extracted juice. In addition, in our study, to determine the hydrolysable tannins of the jambolan fruit, the seeds were discarded and only the edible parts (peel and pulp) were extracted for the analysis. Another possibility for the increase in ellagic acid in the juice could be the release by hydrolysis of the ellagic acid present in the ellagitannins during the heat treatment.

Figure 4.3 - DAD-chromatogram and MS extracted ion chromatograms (EICs) corresponding to the acidic hydrolysis products obtained from the hydrolysable tannins present in jambolan juice: a) DAD-chromatogram (extracted at 280 nm); b), EIC (extracted at $m/z = 169$) showing gallic acid (GA); c) EIC (extracted at $m/z = 183$) showing gallic acid methyl ester (GA-Me); d) EIC (extracted at $m/z = 301$) showing ellagic acid (EA); e) EIC (extracted at $m/z = 483$) showing valoneic acid dilactone methyl ester (VA-Me) and its isomer (iso-VA-Me). The predominance of methyl ester derivatives among the hydrolysis products is because the reaction was carried out in a methanolic medium.



It is worth noting that the hydrolysis method give only an estimate of the actual concentration because not all hydrolysable tannins hydrolyzed quantitatively and various structures can combine ellagic acid and gallic acid in the same molecule. Fracassetti et al. (2013) support this hypothesis since, after obtaining two powder products from the pulp and the waste (skin and seeds) of camu-camu, they reported that heat treatment could release ellagic acid from the ellagitannins.

In the dried jambolan products, the total average gallotannins concentrations (as mg gallic acid equivalents) ranged from 182 to 344 mg/kg. The lyophilized product showed the highest concentration, differing statistically ($P < 0.05$) from the dehydrated powders in the dryer, but these did not differ statistically among themselves. Compared to the lyophilized (control), the total gallic acid in the dehydrated powders was reduced in the range of 43-47%.

Regarding ellagitannins, the average total concentration (as mg ellagic acid equivalents) in the dried jambolan products ranged from 71 to 164 mg/kg. In contrast to the results found for gallotannins, the ellagitannins concentrations found in the lyophilized product and dried at 70 and 80 °C were not significantly different ($P < 0.05$), however the product dried at 60 °C significantly showed a reduction of 56%. This result suggests that ellagitannins are more sensitive to the heating time than to the temperature of heating during the process, maybe due to the inherent oxidation occurring during warm air exposure. Recently, it has been demonstrated that ellagitannins released from oak chips consumed rapidly oxygen in a wine-like solution (Navarro et al., 2016). Inside of ellagitannins, the ellagic and valoneic acid average content (in mg/kg of equivalents of ellagic acid) in the dried jambolan products ranged within 43-98 and 28-68 mg/kg, respectively. Depending on the process time and the results obtained for the quantitative evaluation of the hydrolysable tannins analyzed, it is possible to suggest that the drying of the foams using the temperatures of 70 or 80 °C can be suitable to obtain the dried powders of jambolan juice.

In addition, comparing the concentration of these compounds present in the foams prior to the lyophilization process (data not shown) to that determined in the lyophilized product, it is possible to observe an increase in gallotannins concentration higher (3.35 times) than ellagitannins (1.92 times). This difference may have been due to losses of the ellagitannins by oxidation during foaming.

3.5. Determination of Total Phenolic Compounds (TPC) and Antioxidant Activity (AA)

The TPC concentrations of the jambolan fruit and juice, as well as their antioxidant activities are presented in **Table 4.5**.

Table 4.4 - Concentration of total phenolics and antioxidant activity of samples of fruit, its juice, lyophilized powder and foam mat powder dried at temperatures of 60 °C, 70 °C and 80 °C.

Samples ¹	TPC (mg of GAE)/g or mL	Antioxidant Activity		
		FRAP (μ mol of FS/g or mL)	FRAP (μ mol of Trolox/g or mL)	DPPH (μ mol of Trolox/g or mL)
fruit	1.22±0.18 a	28.51±3.11 b	8.02±0.93 b	5.57±0.13 b
juice	1.63±0.17 a	45.31±7.00 a	21.26±3.03 a	13.38±2.64 a
lyophilized	2.92±0.08 A	55.99±8.00 A	30.34±0.05 A	11.71±0.71 A
dried at 60 °C	2.43±0.41 A	58.28±7.82 A	27.15±3.40 A	12.82±0.58 A
dried at 70 °C	2.28±0.41 A	52.72±6.25 A	24.73±2.71 A	13.93±1.31 A
dried at 80 °C	2.31±0.31 A	58.90±8.25 A	27.42±3.57 A	13.79±1.25 A

Abbreviations: TPC, total phenolic compounds, expressed as mg gallic acid equivalent (GAE)/g or mL. FS, ferric sulfate. The results for jambolan powders were expressed on a dry basis. Different letters in the same column indicate significant differences by analysis of variance (ANOVA) using multiple comparison test of Tukey at $P < 0.05$. Lower case letters used for comparison between fruit and the juice only, whereas capital letters used for comparison among the foams dehydrated by lyophilization and by drying at 60, 70 and 80 °C.

It was possible to verify that from fruit to juice an increase of both TPC (9%) and AA (80% by FRAP method) (after conversion using juice yield) occurred. Branco et al. (2016), after producing pasteurized jambolan pulp at 60 °C for 5 minutes, observed an increase in both TPC (7%) and AA (56%). Genova, Tosetti and Tonutti (2016), after pasteurize grape juice for 30 minutes at 78 °C, also observed an increase (0.6- 9.9%) in the content of TPC. It can be seen that the AA values obtained by the FRAP method were higher than those obtained by the DPPH method, not only for the fruit but also for the juice and the dehydrated products. The same behavior was observed by Singh et al. (2016), analyzing lyophilized jambolan extract using the same methods. Rufino et al. (2010) determined the AA of jambolan using the ABTS and FRAP methods and reported values of 29.72±0.3 μ mol of Trolox/g fresh fruit and 35.5±0.3 in μ mol de FS/g fresh fruit, respectively, which was

similar to that seen in the present study, remembering that the ABTS method involves the same mechanism as DPPH.

When comparing the drying processes, although the analysis of individual compounds indicated different responses of the phenolic compounds, when analyzing the TPC and the AA there was no statistical difference ($P < 0.05$) between the values for the dried products including the lyophilized control. Aiming to produce powder from the jambolan fruit, Mussi et al. (2015) subjected jambolan residue (consisting mainly of seed, skin and pulp waste) to drying in a spouted bed at 60, 70 and 80 °C and observed that drying decreased the AA by very little, as it maintained between 93 and 97% of its initial value. In the study conducted by Jebita and Allwin (2016) using different drying techniques on jambolan pulp, including lyophilization and conventional warm air drying (50, 60 and 70 °C), was reported TPC values ranging from 8.43 to 13.99 mg of GAE/g of powder, values close to those found in our study where the fruit juice was used.

The AA values had large differences between them depending on the process, and those obtained by lyophilization were significantly higher. In a study conducted by Kappor et al. (2015), jambolan pulp was dried by lyophilization or by warm air (35-40 °C, 8 hours) and it was reported that the lyophilized product showed concentrations of TPC as well as an AA higher when compared with those determined for the product dried by conventional drying. The authors reported TPC values of the dehydrated product by conventional drying and lyophilization of 3.67 ± 0.49 and 4.16 ± 0.28 GAE/100 g, respectively, i.e. smaller values than the TPC determined in our study.

3.6. Color Parameters

The color parameters L^* , C^* and h^* were determined in juices and dehydrated products (freeze-dried and foam bed dried at 60, 70 and 80 °C), as presented in **Table 4.1**.

Tabela 4.5 – Color parameters (L^* , C^* , h^*) of products derived from the jambolan (juice, and dehydrated foams by freeze-drying and foam bed drying at 60, 70 and 80 °C).

Amostras ¹	L^*	C^*	h^*
Juice	12.15±5.26	20.55±5.48	326.59±1.55
Freeze-dried power	54.28±6.46 ab	21.74±0.67 a	315.63±1.35 c
Powder at 60 °C	57.75±2.29 a	16.29±1.58 c	327.86±3.81 a
Powder at 70 °C	51.24±3.07 bc	17.53±0.18 bc	326.34±2.83 a
Powder at 80 °C	49.55±3.47 c	17.37±0.58 b	323.50±2.06 b

¹Different letters in the same line indicate significant differences by analysis of variance (ANOVA) and multiple comparison test of Tukey or Student *t* at $P < 0.05$. Lowercase letters are used for comparison between dried products obtained by freeze-dried and warm air drying at 60, 70 and 80 °C.

The value of L^* , show lightness, is very low for the juice, due to the high concentration of anthocyanins. Among dehydrated products, there was a significant decrease ($P < 0.05$) in L^* values with temperature increase due to chemical and biochemical transformations during processing.

Dehydrated products of jambolan are statistically different ($P > 0.05$) in terms of C^* parameter and reduced saturation due to the effects of concentration, as part of the process of dehydration, and the freeze-dried showed a value significantly higher due to the elevated concentration of anthocyanins. According to the results of h^* , all the products presented purple color.

Santiago et al. (2015) produced jambolan powder as a natural dye from the dehydration of husks at 60 °C for 22 hours in a convective dryer, and their values for L^* (40.67), C^* (6.8) and h^* (351.41) were relatively similar to this work.

4. CONCLUSIONS

Given the results of the analysis of the qualitative and quantitative changes of individual phenolic compounds (anthocyanins, flavonols, hydrolysable tannins (gallotannins and ellagitannins)) of the products analyzed, it is possible to conclude that after obtaining the juices, the anthocyanins were more strongly degraded than the flavonols, whereas the hydrolysable tannins had their extraction facilitated. In the dried products using the foam mat drying method, it was observed that the elevation of the process temperature negatively influenced the total concentration of

anthocyanins while the flavonols and the hydrolysable tannins were more sensitive, respectively, to the oxidative processes and the heating time than the temperature during the drying process. However, the obtained juice and dried jambolan products contained important concentrations of phenolic compounds, highlighting the potential of this method to obtain dehydrated juice of great nutritional quality. In summary, it can be concluded that the processing at 70 °C is the most suitable in light of the nutritional quality against processing time. This work encourages the continuation of studies assessing the shelf-life of these dehydrated products as potential ingredients for the development of jambolan based products to enrich and improve the quality of products available to the consumer.

5. REFERENCES

- ABBASI, E.; AZIZPOUR, M. Evaluation of physicochemical properties of foam mat dried sour cherry powder. **LWT - Food Science and Technology**, v. 68, p. 105–110, 2016.
- AOAC, ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, **Official Methods of Analysis of the Association Analytical Chemists**. 18 ed. Gaithersburg, 2005.
- AQIL, F. et al. Antioxidant and antiproliferative activities of anthocyanin/ellagitannin-enriched extracts from *Syzygium cumini* L. (Jamun, the Indian Blackberry). **Nutrition and Cancer-an International Journal**, v. 64, p. 428–438, 2012.
- BENZIE, I. F.; STRAIN, J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: the FRAP assay. **Analytical biochemistry**, v. 239, p. 70–6, 1996.
- BRANCO, I. G. et al. Influence of pasteurization on antioxidant and in vitro anti-proliferative effects of jambolan (*Syzygium cumini* (L.) Skeels) fruit pulp. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 225–230, 2016.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, p. 25–30, 1995.
- CASTILLO-MUÑOZ, N. et al. Flavonol profiles of *Vitis vinifera* red grapes and their single-cultivar wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 992–1002, 2007.

- CASTILLO-MUÑOZ, N. et al. Flavonol 3-O-glycosides series of Cv. Petit Verdot red wine grapes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 209–219, 2009.
- CLYDESDALE, F. M. Color measurement. In: GRUENWEDEL, D. W.; WHITAKER, J. P. (Ed.). . **Food Analysis: Principles and Techniques**. 1. ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1984. p. 95–150.
- COELHO, E. M. et al. Phenolic profile, organic acids and antioxidant activity of frozen pulp and juice of the jambolan (*Syzygium cumini*). **Journal of Food Biochemistry**, v. 40, p. 211–219, 2016.
- COSTA, A. G. V. et al. Bioactive compounds and health benefits of exotic tropical red–black berries. **Journal of Functional Foods**, v. 5, p. 539–549, 2013.
- FRACASSETTI, D., COSTA, C., MOULAY, L., & TOMÁS-BARBERÁN, F. A. Ellagic acid derivatives, ellagitannins, proanthocyanidins and other phenolics, vitamin C and antioxidant capacity of two powder products from camu-camu fruit (*Myrciaria dubia*). **Food Chemistry**, v. 139, p. 578–588, 2013.
- HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. et al. Flavonol Profiles for Grape and Wine Authentication. In: EBELER, S. E.; TAKEOKA, G. R.; WINTERHALTER, P. (Eds.). **Progress in Authentication of Food and Wine**. Washington, DC: ACS symposium series, 2011. p. 113–129.
- JEBITA, R. S.; ALLWIN, J. S. Antioxidant activity, total phenol, flavonoid, and anthocyanin contents of jamun (*Syzygium cumini*) pulp powder. **Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research**, v. 9, p. 361-363, 2016.
- KAPOOR, S.; RANOTE, P. S. Antioxidant potentials and quality of blended pear-jamun (*Syzygium cumini* L.) juice. **International Research Journal Biological Sciences**, v. 4, p. 30–37, 2015.
- KAPOOR, S.; RANOTE, P. S.; SHARMA, S. Bioactive components and quality assessment of jamun (*Syzygium cumini* L.) powder supplemented chapatti. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 8, p. 287–295, 2015.
- LAGO-VANZELA, E. S. et al. Physical-chemical, caloric and sensory characterization of light jambolan (*Syzygium cumini* Lamarck) jelly. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, p. 666–673, 2011a.
- LAGO-VANZELA, E. S. et al. Phenolic composition of the brazilian seedless table grape varieties BRS Clara and BRS Morena. **Journal of Agricultural and Food**

Chemistry, v. 59, p. 8314–8323, 2011b.

LAGO-VANZELA, E. S. et al. Phenolic composition of the edible parts (flesh and skin) of Bordô grape (*Vitis labrusca*) using HPLC-DAD-ESI-MS/MS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 13136–13146, 2011c.

MICHALSKA, A. et al. Physicochemical properties of whole fruit plum powders obtained using different drying technologies. **Food Chemistry**, v. 207, p. 223–232, 2016.

MUSSI, L. P. et al. Spouted bed drying of jambolão (*Syzygium cumini*) residue: Drying kinetics and effect on the antioxidant activity, anthocyanins and nutrients contents. **LWT - Food Science and Technology**, v. 61, p. 80–88, 2015.

NUENGCHAMNONG, N.; INKANINAN, K. On-line characterization of phenolic antioxidants in fruit wines from family myrtaceae by liquid chromatography combined with electrospray ionization tandem mass spectrometry and radical scavenging detection. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, p. 297–302, 2009.

OUGH, C. S.; AMERINE, M. A. **Methods for analysis of musts and wines**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1988.

PENG, S.; SCALBERT, A.; MONTIES, B. Insoluble ellagitannins in *Castanea sativa* and *Quercus petraea* woods. **Phytochemistry**, v. 30, p. 775–778, 1991.

PRIYANKA, N. et al. Physico-chemical characters and sensory evaluation of jamun based blended squash beverages during storage. **Plant Archives**, v. 15, p. 939–946, 2015.

RUFINO, M. DO S. M. et al. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 121, p. 996–1002, 2010.

SANGAMITHRA, A. et al. Foam mat drying of food materials: A Review. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 39, p. 3165–3174, 2015.

SANTHALAKSHMY, S. et al. Effect of inlet temperature on physicochemical properties of spray-dried jamun fruit juice powder. **Powder Technology**, v. 274, p. 37–43, abr. 2015.

SANTIAGO, M. C. P. A. et al. Characterization of jamelão (*Syzygium cumini* (L.) Skeels) fruit peel powder for use as natural colorant. **Fruits**, v. 71, p. 3–8, 2015.

SANTOS, S. A. O.; et al. Characterization of phenolic components in polar extract of *Eucalyptus globulus* Labill, bark by High-Performance Liquid Chromatography-Mass

Spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.59, p. 9386-9393, 2011.

SHEIKH, S. A. et al. Phenolic contents and antioxidants activities in jamman fruit (*Eugenia jambolana*) products. **Journal of Pharmacy and Nutrition Sciences**, v. 1, p. 41–47, 2011.

SINGH, J. P. et al. Influence of jambolan (*Syzygium cumini*) and xanthan gum incorporation on the physicochemical, antioxidant and sensory properties of gluten-free eggless rice muffins. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 50, p. 1190–1197, 2015.

SINGH, J. P. et al. In vitro antioxidant and antimicrobial properties of jambolan (*Syzygium cumini*) fruit polyphenols. **LWT - Food Science and Technology**, v. 65, p. 1025–1030, 2016.

TAVARES, I. M. DE C. et al. Comprehensive study of the phenolic composition of the edible parts of jambolan fruit (*Syzygium cumini* (L.) Skeels). **Food Research International**, v. 82, p. 771–779, 2016.

TELESZKO, M.; NOWICKA, P.; WOJDYŁO, A. Effect of cultivar and storage temperature on identification and stability of polyphenols in strawberry cloudy juices. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 54, p. 10–19, 2016.

TOBAL, T. M. et al. Evaluation of the use of *Syzygium cumini* fruit extract as an antioxidant additive in orange juice and its sensorial impact. **International journal of food sciences and nutrition**, v. 63, p. 273–277, 2012.

TORRES, C. et al. Effect of freeze-drying and oven-drying on volatiles and phenolics composition of grape skin. **Analytica Chimica Acta**, v. 660, p. 177–182, 2010.

CAPÍTULO 5

Desidratação de suco de uva BRS Violeta (BRS Rúbea x IAC 1398-21)
pelo processo de secagem em leito de espuma: alterações quantitativas
e qualitativas dos compostos fenólicos



RESUMO

A uva BRS Violeta foi utilizada como matéria-prima para produção de suco e produtos desidratados por secagem em leito de espuma (60, 70 e 80 °C) e por liofilização (controle). Utilizando-se cromatografia líquida de alta eficiência com detectores de arranjo de diodos acoplada à espectrometria de massas por sistema de ionização eletrospray (CLAE-DAD-SIE-MS/MS) foram avaliadas as alterações quantitativas e qualitativas sofridas pelos principais compostos fenólicos (CF) (antocianinas, flavonóis e derivados de ácido hidroxicinâmico (DAHC) presentes na fruta após seu processamento. No caso do suco, pode-se observar que as antocianinas foram mais degradadas termicamente que os flavonóis enquanto que os apresentaram grande concentração no suco. Já os produtos desidratados, observou-se que a elevação da temperatura de secagem afetou negativamente os flavonóis, e principalmente as antocianinas, enquanto que os DAHC foram mais sensíveis aos processos oxidativos. A secagem a 70 °C foi a mais adequada visando a preservação dos compostos fenólicos e redução do tempo de processo. Apesar da degradação ocorrida durante o processamento da uva, os produtos obtidos ainda apresentaram considerável concentração de CF e boa atividade antioxidante.

Palavras-chave: Uva BRS Violeta. Suco. Secagem de esteira de espuma. Compostos fenólicos.

1. INTRODUÇÃO

As uvas e os produtos derivados são muito consumidos em todo mundo e são também considerados uma das mais importantes formas de incorporar compostos fenólicos (antocianinas, flavan-3-óis, flavonóis e estilbenos) na dieta (CASTILHOS et al., 2016; LAGO-VANZELA et al., 2011b, 2011c, 2013; PERESTRELO et al., 2014; REBELLO et al., 2013). No Brasil, a grande diversidade entre as cultivares de uvas produzidas permite o desenvolvimento de inúmeros produtos com diferentes características, tanto de sabor quanto de coloração. A cultivar BRS Violeta ('BRS Rúbea' x 'IAC 1398-21'), desenvolvida pela Embrapa, por exemplo, apresenta polpa e, principalmente, casca contendo elevado conteúdo de compostos fenólicos (REBELLO et al., 2013) e sabor aframboezado (CAMARGO et al., 2005). Estas características incentivam o desenvolvimento de tecnologias que viabilizem seu uso como matéria-prima para elaboração de produtos desidratados na forma de pó, que possam ser incorporados a diversos alimentos.

Para obtenção destes produtos, a secagem em leito de espuma tem sido uma técnica amplamente aplicada para polpas e sucos de frutas (FALADE; OKOCHA, 2012; KADAM; BALASUBRAMANIAN, 2011) devido as altas taxas de secagem e aos tempos de secagem envolvidos relativamente curtos, que resultam na redução do consumo energético e na elevação da qualidade dos produtos finais, em comparação com aqueles expostos ao ar aquecido por longos períodos na secagem convencional (FALADE; OKOCHA, 2012).

Assim, o objetivo deste estudo foi a elaboração de suco de uva BRS Violeta e posterior uso deste em formulações que foram desidratadas pelo método de secagem em leito de espuma a 60, 70 e 80 °C e por liofilização (controle) para obtenção de produtos desidratados (em pó). A avaliação das alterações quantitativas e qualitativas sofridas pelos compostos fenólicos após o processo foi realizada utilizando cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodo acoplada à sistema de ionização por eletronebulização e espectrômetro de massas (CLAE-DAD-SIE-EMⁿ). Parâmetros de cor, conteúdo de compostos fenólicos totais (CTF) e atividade antioxidante (AA) dos produtos obtidos também foram avaliados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes químicos

Todos os solventes utilizados possuíam grau cromatográfico (> 99%), bem como todos os padrões químicos eram de grau analítico (> 95%) e a água utilizada foi ultrapura (sistema Milli-Q). Padrões de diversas empresas foram utilizadas: da Phytolab (Vestenbergsgreuth, Alemanha) foram malvidina 3-glicosídeo, malvidina 3,5-diglicosídeo, peonidina 3,5-diglicosídeo, ácido *p*-cumárico, ácido *trans*-caftárico e *trans*-piceido; da Extrasynthese (Genay, França) foram cianidina 3-glicosídeo, cianidina 3,5-diglicosídeo, quercetina, kaempferol, isorametina, miricetina, siringetina, os 3-glicosídeos de miricetina, quercetina, kaempferol, isoramnetina, siringetina e os 3-galactosídeos de quercetina, kaempferol, miricetina e isoramnetina; e, da Sigma Aldrich (Tres Cantos, Madrid, Espanha) foi o ácido caféico. Outros padrões não disponíveis comercialmente foram utilizados: laricitrina 3-glicosídeo (isolada de cascas de uva Petit Verdot (Castillo-Muñoz et al., 2009), miricetina 3-glicosídeo e quercetina 3-glucuronídeo (fornecido pelo Dr. Ulrich Engelhardt, Instituto de Química Alimentar, Universidade Técnica de Braunschweig, Alemanha).

2.2. Uva BRS Violeta

A uva BRS Violeta, em estágio de maturação comercial, safra 2013, foi doada pela Estação Experimental de Viticultura Tropical da Embrapa, Jales, São Paulo, Brasil, localizado em 20°15'08" S e 50°33'29" O, 500 m acima do nível do mar (referido datum WGS84, World Geodetic System 1984). A uva BRS Violeta apresentou, em média, 66,84±1,26% de polpa, 27,39 ±0,71% de casca e, 5,78 ±0,65% de semente.

2.3. Preparação dos sucos e produtos desidratados de uva BRS Violeta

A obtenção dos sucos de uva BRS Violeta foi de acordo a metodologia descrita no item 2.2 do **CAPÍTULO 2**. O rendimento médio dos sucos foi de 88,60±1,88% (m/m).

Para desidratação do suco de uva empregando a técnica de secagem em leito de espuma nas temperaturas de 60, 70 e 80 °C foi utilizada uma formulação de 200

g contendo 71,5% (m/m) de suco, 12,5% (m/m) de Emustab® (Selecta), 1,0% (m/m) de Super Liga Neutra® (Selecta) e 15,0% (m/m) de Maltodextrina 10 DE (Ingredion). As metodologias de obtenção de espuma e de secagem das mesmas estão descritas nos itens **2.3** e **2.4**, respectivamente do **CAPÍTULO 2**. A mesma formulação da espuma utilizada para obtenção dos produtos desidratados foi submetida ao processo de liofilização (modelo FR-Drying Digital Unit, Thermo Fisher, Estados Unidos), durante 24 horas, sendo considerada amostra controle. Todos os produtos foram desidratados até atingir umidade de equilíbrio e, imediatamente embalados em pacotes com barreira a luz e ao oxigênio. As características físico-químicas dos produtos desidratados por secagem (60, 70 e 80 °C) (valor médio) e por liofilização foram determinadas segundo a AOAC (2005), sendo os valores, respectivamente, de: umidade, $3,99 \pm 0,39$ e $6,40 \pm 0,23\%$; pH, $3,80 \pm 0,11$ e $3,83 \pm 0,04$; e, acidez total titulável (ATT), $2,51 \pm 0,41$ e $2,34 \pm 0,14$ em ácido tartárico/100 g de produto desidratado.

2.4. Preparo das amostras para determinação dos compostos fenólicos

Para a determinação do perfil qualitativo e quantitativo de antocianinas, flavonóis e DAHC presentes na uva, suco e nos produtos desidratados por liofilização e por secagem a 60, 70 e 80 °C, realizou-se a extração dos compostos de interesse, utilizando metodologia descrita por Lago-Vanzela et al. (2011b, 2011c) com pequenas modificações, devido à inclusão das amostras de suco e produtos desidratados. Todos estes procedimentos foram realizados em triplicata.

Para as uvas (cerca de 100 g), as partes comestíveis (polpas e cascas) foram separadas das sementes e submetidas a três extrações, para completa retirada dos seus compostos fenólicos presentes na amostra. Os sobrenadantes obtidos foram reunidos perfazendo um único extrato, que foi rotaevaporado (Modelo Hei-Vap Advantage, Heidolph) a 35 °C e liofilizado. Para os sucos, cerca de 50 mL de cada amostra foi diretamente liofilizada em frascos âmbar de vidro. Ambas as amostras foram ressuspensas em solução de HCl 0,1N no momento das análises.

Para os produtos desidratados, cerca de 0,5 g de cada amostra foi homogeneizada com 5 mL de HCl 0,01 N, sonicada (10 minutos), e centrifugada (9400 g, 5 °C, 10 minutos). Os sobrenadantes foram recolhidos e os precipitados submetidos a nova extração. Os sobrenadantes referentes a cada amostra foram

unidos, perfazendo extratos únicos que foram utilizados para realização das análises.

2.5. Determinação do perfil qualitativo e quantitativo das antocianinas, flavonóis e derivados do ácido hidroxicinâmico (DAHC) por CLAE-DAD-SIE-EMⁿ

Os extratos fenólicos da uva, suco e produtos desidratados foram usados para análise de acordo com metodologia previamente descrita por Rebello et al. (2013). A separação, identificação e quantificação dos compostos fenólicos foram realizadas utilizando sistema cromatográfico composto por cromatógrafo Agilent 1100 Series (Agilent, Alemanha) equipado com DAD (Modelo G1315B, Agilent, Alemanha) e acoplado a um analisador de armadilha de íons (LC/MSD Trap VL, G2445C VL) por sistema de SIE-EMⁿ e acoplado a uma unidade de processamento de dados Agilent ChemStation (versão B.01.03). Os dados dos espectros de massa foram processados utilizando o software Agilent LC/MS Trap (versão 5.3). Uma coluna cromatográfica de fase reversa Zorbax Eclipse XDB-C18 (2,1 × 150 mm; partícula de 3,5 µm, Agilent, Alemanha) foi utilizada, termostaticada a 40 °C, com uma taxa de fluxo de 0,19 mL por minuto.

Para a análise das antocianinas, alíquotas dos extratos ressuspendidos obtidos das amostras foram diluídas (1:10, 1:9 e 1:0 v/v para os extratos de uva, suco e pós, respectivamente) em solução de HCl 0,1N, filtradas (0,20 µm, membrana de poliéster, Chromafil PET 20/25, Macherey-Nagel, Düren, Alemanha) e injetadas diretamente na coluna cromatográfica (10 µL para os extratos de uva e 20 µL para os extratos de suco e produtos desidratados).

Para a análise de flavonóis e DAHC, alíquotas de 3, 2 e 5 mL referentes aos extrato da uva, suco e pós, respectivamente, foram submetidas a extração em fase sólida com auxílio de cartucho Bond Elute Plexa PCX (Agilent; 6 cm³, 500 mg de adsorvente), para remoção das antocianinas (CASTILLO-MUÑOZ et al., 2009a). Estes extratos foram então filtrados (0,20 µm, membrana de poliéster, Chromafil PET 20/25, Macherey-Nagel, Düren, Alemanha) e diretamente injetados (20 µL para todas as amostras) em mesmo sistema cromatográfico usado para a análise de antocianinas.

Para a identificação dos compostos de interesse, um analisador de armadilha de íons (ion trap) IES-EM/EMⁿ foi usado no modo positivo (para determinação das antocianinas) e no modo negativo (para determinação de flavonóis e DAHC) de acordo com os parâmetros descritos por Rebello et al. (2013). Os parâmetros de ionização e fragmentação foram otimizados pela injeção direta das soluções padrões apropriados (malvidina 3,5-diglicosídeo em modo de ionização positiva e, quercetina 3-glicosídeo e ácido caftárico em modo de ionização negativo). A identificação baseou-se, principalmente, em dados espectroscópicos (UV-vis e EM/EM) obtidos a partir de padrões autênticos ou de achados previamente relatados (CASTILLO-MUÑOZ et al., 2009a; LAGO-VANZELA et al., 2011b, 2011c; REBELLO et al., 2013; TAVARES et al., 2016). Para a quantificação, os cromatogramas DAD foram extraídos a 520 nm (antocianinas), 360 nm (flavonóis) e 320 nm (DAHC). As concentrações totais de antocianinas, de flavonóis e de DAHC foram expressas em mg equivalentes de malvidina 3,5-diglicosídeo, quercetina 3-glicosídeo e ácido caftárico, respectivamente, por litro ou kg de amostra.

Para uma melhor discussão dos resultados, a concentração total dos compostos presentes na uva e nos sucos foi expressa em base úmida enquanto que nos produtos desidratados foi expressa em base seca.

2.6. Determinação de compostos fenólicos totais (CFT) e atividade antioxidante (AA)

A determinação da concentração de CFT presentes nos extratos obtidos das uvas, sucos e dos produtos desidratados foi realizada pelo método espectrofotométrico de Folin-Cicalteau (OUGH; AMERINE, 1988) e a quantificação foi realizada com base na curva de calibração construída com ácido gálico. Os resultados foram expressos em mg equivalente de ácido gálico (EAG)/g de uva ou de produto desidratado ou mL de suco. A determinação da AA das amostras foi realizada por meio do método DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995) e do método de FRAP (Método de Redução dos íons de Ferro) (BENZIE; STRAIN, 1996). As quantificações referentes ao método de DPPH e FRAP foram realizadas com base nas curvas de calibração construídas com Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico). No caso do método de FRAP, também foi construída uma curva de calibração com sulfato férrico (Fe₂SO₄).

Os resultados obtidos foram expressos em μmol equivalente de Trolox ou de $\text{Fe}_2\text{SO}_4/\text{g}$ de uva ou de produto desidratado ou mL de suco.

2.7. Parâmetros de cor

As determinações dos parâmetros de cor foram realizadas para as amostras de suco e produtos desidratados utilizando um colorímetro HunterLab (Modelo Color Flex 45/0), com iluminante D65, observador 10° e Software Universal versão 4.10. Utilizou-se o sistema CIE- $L^*a^*b^*$ (L^* = luminosidade; a^* = vermelho/verde; b^* = amarelo/azul), sendo também obtidos os valores de Chroma (C^*) e Hue (h^*) (CLYDESDALE, 1984) de acordo com as respectivas equações:

$$h^* = 360^\circ + \arctg(b^*/a^*) \quad \text{Eq. (1)}$$

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad \text{Eq. (2)}$$

2.8. Análises Estatísticas

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para interpretar os dados. As médias foram comparadas utilizando o teste t , para comparação entre duas amostras e, de Tukey para mais amostras. Todos os testes estatísticos utilizaram um nível de significância de 0,05, utilizando o software Minitab 17 (Minitab Inc.)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os tempos médios (em horas) transcorridos para desidratação das espumas em secador nas temperaturas de 60, 70 e 80 °C foram de $6,25 \pm 0,25$, $3,17 \pm 0,29$ e $2,67 \pm 0,24$, respectivamente. As alterações quantitativas e qualitativas sofridas pelos compostos fenólicos (antocianinas, flavonóis e DAHC), CFT, AA, assim como os parâmetros de cor, após o processamento da uva BRS Violeta na forma de suco e de produtos desidratados por secagem em leito de espuma a diferentes temperaturas e por liofilização (controle) estão apresentadas a seguir.

3.1. Antocianinas

Após estudo do perfil qualitativo de antocianinas da uva, bem como dos produtos derivados (suco e produtos desidratados) foi possível detectar 35

antocianinas (**Tabela 5.1**) derivadas da delphinidina (dp), cianidina (cy), petunidina (pt), peonidina (pn) e malvidina (mv). As antocianinas diglicosiladas derivadas destas cinco principais agliconas foram identificadas na forma não acilada, bem como na forma acilada (acetiladas, cumariladas e cafeiladas), sendo encontrada a delphinidina diglicosilada cumarilada (df-3-cmglc-5-glc) tanto na forma *cis* quanto na forma *trans*. No caso das monoglicosiladas, detectou-se também as derivadas das cinco agliconas não aciladas e aciladas (acetiladas e cumariladas), exceto pela acetilada derivada da mv. Há uma maior proporção de antocianinas diglicosiladas frente as monoglicosiladas para todas as amostras analisadas (uva, suco e produtos derivados). Em trabalho realizado por Rebello et al. (2013) foi encontrado perfil semelhante, porém, com exceção de antocianinas monoglicosiladas acetiladas derivadas da df, cy, pt e pn e a cumarilada derivada da df, que neste trabalho foi identificado em duas formas, *cis* e *trans*.

Após o processamento da uva para o suco e, posteriormente, do suco para os produtos desidratados por secagem em leito de espuma nas diferentes temperaturas testadas, ocorreram reduções significativas ($p < 0,05$) das porcentagens molares (soma) de antocianinas monoglicosiladas (de 24 para 13% e 13 para 9,5-11%, respectivamente). Concomitante, houve aumentos significativos das porcentagens molares referente as antocianinas diglicosiladas (aumentando de 76 para 87% da uva para o suco e de 87 para 88,5-90% do suco para o produto desidratado). Como esperado, não houve diferença significativa entre as porcentagens molares de monoglicosiladas e diglicosiladas referentes ao suco e o produto liofilizado (controle).

Estes resultados demonstram que a estrutura química das antocianidinas tem efeito sobre a estabilidade das antocianinas e que as elevadas temperaturas durante a extração do suco e durante a secagem das espumas potencializaram a degradação das antocianinas mais termolábeis. Observa-se que as antocianinas monoglicosiladas são mais instáveis e mais reativas que as respectivas derivadas diglicosiladas, especialmente a delphinidina 3-glicosídeo.

Tabela 5.1 - Características espectrais EM/EM das antocianinas identificadas na uva BRS Violeta, suco e produtos desidratados (por liofilização e por secagem em leito de espuma a 60, 70 e 80 °C) por CLAE-DAD-SIE-EM/EM (modo positivo de ionização), proporção molar (porcentagem de cada antocianina individual em relação ao teor total) e concentração total (em equivalentes de malvidina-3,5-diglicosídeo). Dado como valor médio \pm desvio padrão (n = 3).

Antocianina	Íon molecular; íons produtos (m/z)	Fruta <i>in natura</i>	Suco	Proporção molar (%)			
				Liofilização	Produtos desidratados		
					60 °C	70 °C	80 °C
Cy-3-glc	449;287	2,40 \pm 0,06 a	1,82 \pm 0,19 bc	2,16 \pm 0,07 ab	1,44 \pm 0,08 c	1,94 \pm 0,86 abc	1,64 \pm 0,01 cb
Dp-3-glc	465;303	9,37 \pm 0,17 a	4,89 \pm 0,38 b	5,50 \pm 0,03 b	3,52 \pm 0,30 c	3,88 \pm 0,03 c	3,85 \pm 0, 80 c
Mv-3-glc	493; 331	0,34 \pm 0,01 ab	0,40 \pm 0,04 a	0,39 \pm 0,03 ab	0,31 \pm 0,12 b	0,31 \pm 0,04 b	0,35 \pm 0,02 ab
Pn-3-glc	463; 301	0,31 \pm 0,03 b	0,59 \pm 0,09 a	0,41 \pm 0,01 ab	0,49 \pm 0,12 ab	0,50 \pm 0,07 ab	0,43 \pm 0,06 ab
Pt-3-glc (dp-3-acglc-5-glc)	479; 317 (669; 507, 465, 303)	1,20 \pm 0,01 b	1,52 \pm 0,16 a	1,09 \pm 0,01 b	1,33 \pm 0,13 ab	1,22 \pm 0,10 ab	1,44 \pm 0,18 ab
Dp-3-acglc	507; 465,303	0,05 \pm 0,02 c	0,16 \pm 0,02 a	0,15 \pm 0,02 ab	0,10 \pm 0,02 bc	0,10 \pm 0,03 bc	0,10 \pm 0,02 b
Cy-3-acglc	491	0,01 \pm 0,00 c	0,04 \pm 0,01 b	0,05 \pm 0,01 ab	0,08 \pm 0,02 a	0,05 \pm 0,03 ab	0,05 \pm 0,00 ab
Pt-3-acglc	521; 479, 317	0,01 \pm 0,00 c	0,06 \pm 0,00 a	0,03 \pm 0,00 b	0,04 \pm 0,01 b	0,03 \pm 0,01 b	0,04 \pm 0,01 b
Cy-3-cmglc	595; 287	1,15 \pm 0,03 a	0,51 \pm 0,09 bc	0,63 \pm 0,00 b	0,34 \pm 0,09 d	0,38 \pm 0,00 cd	0,40 \pm 0,05 cd
Dp-3-cmglc (pn-3-acglc)	611; 303 (505; 463, 301)	8,01 \pm 0,13 a	2,84 \pm 0,32 bc	3,37 \pm 0,18 b	1,65 \pm 0,31 d	1,76 \pm 0,09 d	2,29 \pm 0,27 cd
Mv-3-cmglc	639; 331	0,15 \pm 0,01 a	0,08 \pm 0,01 bc	0,09 \pm 0,00 b	0,05 \pm 0,02 d	0,06 \pm 0,01 cd	0,06 \pm 0,02 bcd
Pn-3-cmglc	609; 301	0,11 \pm 0,00 a	0,07 \pm 0,01 bc	0,08 \pm 0,00 b	0,05 \pm 0,01 bc	0,05 \pm 0,01 c	0,06 \pm 0,01 bc
Pt-3-cmglc	625; 317	0,67 \pm 0,01 a	0,27 \pm 0,03 b	0,32 \pm 0,00 b	0,14 \pm 0,03 c	0,15 \pm 0,00 c	0,20 \pm 0,02 c
Cy-3,5-diglc	611; 449, 287	5,87 \pm 0,06 d	7,43 \pm 0,32 bc	7,02 \pm 0,09 c	8,54 \pm 0,16 a	7,97 \pm 0,11 ab	8,11 \pm 0,23 a
Dp-3,5-diglc	627; 465, 303	14,07 \pm 0,36 a	12,55 \pm 0,85 b	12,11 \pm 0,29 b	11,64 \pm 0,23 b	11,59 \pm 0,32 b	11,94 \pm 0,23 b
Mv-3,5-diglc	655; 493, 331	12,63 \pm 0,40 c	16,85 \pm 1,04 b	17,96 \pm 0,73 ab	19,94 \pm 1,08 a	19,08 \pm 0,04 a	18,69 \pm 0,63 ab
Pn-3,5-diglc	625; 463, 301	9,33 \pm 0,15 c	13,46 \pm 1,09 b	14,15 \pm 0,17 ab	16,35 \pm 1,10 a	15,96 \pm 0,70 a	15,43 \pm 0,46 a
Pt-3,5-diglc	641; 479, 317	11,57 \pm 0,35 b	12,74 \pm 0,22 a	12,62 \pm 0,41 a	12,79 \pm 0,37 a	13,10 \pm 0,27 a	12,71 \pm 0,42 a
Cy-3-acglc-5-glc	653; 491, 449, 287	0,04 \pm 0,00 b	0,05 \pm 0,06 b	0,18 \pm 0,00 a	0,05 \pm 0,01 ab	0,07 \pm 0,02 ab	0,06 \pm 0,02 ab
Mv-3-acglc-5-glc	697; 535, 493, 331	0,02 \pm 0,00 b	0,15 \pm 0,02 a	0,15 \pm 0,02 a	0,15 \pm 0,06 a	0,15 \pm 0,05 a	0,16 \pm 0,03 a

Pt-3-acglc-5-glc	683;521, 479, 317	0,02±0,00 b	0,19±0,01 a	0,17±0,01 a	0,21±0,03 a	0,18±0,02 a	0,19±0,01 a
Pn-3-acglc-5-glc	667; 505, 463, 301	0,02±0,00 b	0,04±0,01 ab	0,04±0,02 ab	0,05±0,01 a	0,05±0,01 a	0,04±0,01 ab
Cy-3-cmglc-5-glc	757; 595, 449, 287						
(pn-3-cfglc-5-glc)	(787; 625, 463, 301)	3,27±0,08 b	3,81±0,14 a	3,48±0,16 ab	3,82±0,19 a	3,87±0,22 a	3,79±0,16 a
Dp-3- <i>c</i> -cmglc-5-glc	773; 611, 465, 303	0,11±0,00 bc	0,12±0,01 bc	0,08±0,00 c	0,27±0,04 a	0,15±0,04 b	0,23±0,04 a
Dp-3- <i>t</i> -cmglc-5-glc	773; 611, 465, 303						
(pt3cfglc5glc)	(803; 641, 479, 317)	11,59±0,20 a	9,94±1,13 ab	8,97±0,55 abc	7,67±0,59 c	8,18±0,55 bc	8,60±0,62 bc
Mv-3-cmglc-5-glc	801; 639, 493, 331	2,55±0,21 a	2,56±0,06 a	2,56±0,09 a	2,64±0,12 a	2,57±0,27 a	2,61±0,07 a
Pn-3-cmglc-5-glc	771; 609, 463, 301	0,99±0,05 b	1,29±0,06 a	1,24±0,05 a	1,36±0,07 a	1,29±0,12 a	1,36±0,09 a
Pt-3-cmglc-5-glc	787; 625, 479, 317						
(mv-3-cfglc-5-glc)	(817; 655, 493, 331)	3,01±0,03 b	4,00±0,24 a	3,48±0,05 ab	3,53±0,24 b	3,63±0,43 ab	3,51±0,16 b
Cy-3-cfglc-5-glc	773; 611, 449, 287	0,43±0,03 b	0,68±0,11 a	0,64±0,08 ab	0,70±0,11 a	0,75±0,02 a	0,75±0,06 a
Dp-3-cfglc-5-glc	789; 627, 465, 303	0,68±0,05 b	0,89±0,04 a	0,88±0,13 ab	0,75±0,18 ab	0,95±0,21 a	0,87±0,06 ab
%3glc		23,79±0,31 a	13,26±0,70 b	14,27±0,32 b	9,54±0,90 c	11,20±0,76 c	10,93±0,90 c
% 35diglc		76,21±0,31 c	86,74±0,70 b	85,73±0,32 b	90,46±0,90 a	88,56±0,76 a	89,46±0,90 a
Antocianinas totais – base úmida		3317,00±310,55	2020,29±124,05				
(mg/Kg de fruta; mg/L de suco)		A	B				
Antocianinas totais - base seca (mg/kg				5491,20±530,08	3797,77±119,78	4299,32±382,16	4027,24±228,86
de produto desidratado)				A	B	B	B

Abreviações: Dp, delfinidina; Cy, cianidina; Pt, petunidina; Pn, peonidina; Mv, malvidina; 3,5-diglc, 3,5-diglicosídeo; 3-glc, 3-glicosídeo; acglc, 6"-acetil-glicosídeo; cfglc, 6"-cafeil-glicosídeo; cmglc, 6"-cumaril-glicosídeo; *c*-cmglc, 6"-*cis*-cumaril- glicosídeo; *t*-cmglc, 6"-*trans*-cumaril-glicosídeo. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas pelo teste de Análise de Variância (ANOVA) e teste de comparação múltipla de Tukey ou teste t a P<0,05. Letras maiúsculas usadas para comparação entre todas as amostras e letras maiúsculas para comparação apenas entre fruta e suco ou entre as espumas desidratadas por liofilização e secagem a 60, 70 e 80 °C.

Barcia et al. (2014), ao desidratarem bagaço de uva BRS Violeta oriundo do processo de vinificação por liofilização e por secagem com ar aquecido a 50 °C, observaram, diminuição da maioria das antocianinas derivadas da delphinidina mono e diglicosiladas. Já as antocianinas malvidina e peonidina, em especial os não-aciladas diglicosiladas, aumentaram as suas proporções molares. Resultados similares foram observados por Torres et al. (2010), ao realizarem desidratação de cascas das uvas Carmenere e Cabernet Sauvignon utilizando liofilização e secagem a 60 °C. Isto acontece porque, de forma geral, as antocianinas diglicosiladas derivadas da malvidina e da petunidina, que são antocianidinas tri-substituídas metoxiladas, e da peonidina, que é uma antocianidina di-substituída metoxilada, resistem mais a degradação térmica que as antocianinas diglicosiladas derivadas da delphinidina e da cianidina, que são, respectivamente, tri- e di-substituídas não metoxiladas.

De acordo com a **Tabela 5.1** é possível observar que após o processamento da fruta em suco e, posteriormente, nos produtos desidratados houve uma manutenção ou aumento das proporções molares referentes as antocianinas diglicosiladas cumariladas. Nestas antocianinas há a presença do grupo *p*-cumaril, que está envolvido na formação de ambos os complexos de copigmentação inter e intra-molecular, contribuindo assim para aumentar a estabilidade das moléculas. Resultados similares foram relatados por Moser et al. (2017) ao desidratar suco de uva BRS Violeta por *spray drying* e armazená-los em diferentes temperaturas (5, 25 e 35 °C) e por Lago–Vanzela et al. (2014) ao envelhecer vinho da uva BRS Violeta em diferentes temperaturas (15, 25, 35 e 50 °C). Em ambos os estudos foi relatado que as antocianinas aciladas, especialmente a cumarilada, são as mais resistentes ao armazenamento em temperaturas mais elevadas quando comparadas as não aciladas, e que as diglicosiladas são mais resistentes em relação as mono.

Diante deste perfil de antocianinas, a uva BRS Violeta, utilizada como matéria-prima, apresentou concentração de antocianinas de aproximadamente 3317 mg/kg de uva *in natura* em equivalentes de malvidina 3,5-diglicosídeo (mv35diglc) (**Tabela 5.1**), valor este inferior ao apresentado por Rebello et al. (2013) (3950 mg/kg) para esta mesma cultivar. Sabe-se, porém, que a safra, colheita e condições climáticas e outros fatores extrínsecos como estação do ano (clima), incidência da

radiação UV e composição do solo podem interferir na concentração deste e de outros compostos presentes (GRANATO et al., 2016; MARGRAF et al., 2016).

Quanto ao processo de obtenção do suco, observa-se que o emprego de extração por arraste a vapor foi capaz de extrair 54% do total de antocianinas presentes na uva (após conversão dos dados utilizando o rendimento do suco), que corresponde a uma concentração de antocianinas de 2020 mg equivalente de mv35diglc/L de suco. Este valor é próximo ao encontrado por Moser et al. (2017) (1965 mg/L), ao produzir de forma similar o suco a partir da mesma cultivar. Lima et al. (2014), após desengace, esmagamento, tratamento enzimático com pectinase (3 mL/100kg de uva) e maceração a 60 °C por 1 hora obtiveram concentração de antocianinas no suco de BRS Violeta muito abaixo da encontrada neste estudo (464 mg de cianidina 3-glicosídeo (cy3glc)/L de suco ou 193 mg equivalente de mv35diglc/L). A utilização do vapor saturado para extrair o suco apresenta ainda outras vantagens, se envasado na forma correta, pois dispensa etapas subsequentes como a pasteurização, evita a turbidez por só extrair compostos solúveis, além de ser um processo de fácil execução e barato (Dutra, Lima, Barros, Mascarenhas, & Lafisca, 2014). Por outro lado, a exposição das uvas durante um longo período de tempo ao vapor saturado (2,5 h) causou uma degradação elevada das antocianinas e houve incorporação ao produto de água exógena do processo.

Já a concentração de antocianinas nos produtos desidratados variou de 3797 a 5491 mg equivalente de mv35diglc/kg de pó (base seca). Moser et al. (2017), ao produzirem produtos desidratados a partir do suco de uva BRS Violeta com adição de aditivos (maltodextrina e proteínas) utilizando a técnica de *spray drying*, encontraram concentrações de antocianinas com variação superior a encontrada neste trabalho (5850 a 9930 mg/kg de pó). No presente trabalho, não houve diferença estatística significativa ($P < 0,05$) entre as concentrações de antocianinas dos produtos desidratado utilizando secagem em leito de espuma nas temperaturas testadas (60, 70 e 80 °C), o que indica que o aumento de temperatura de secagem foi compensado pela redução do tempo de processo em até 57,28%. Porém, houve diferença estatística significativa ($P < 0,05$) entre estas amostras e o controle (amostra liofilizada), sendo observadas perdas no conteúdo entre 22 a 31%. Barcia et al. (2014) observaram perdas muito superiores (94%) ao desidratar bagaço de uvas BRS Violeta obtido após processo de vinificação por secagem convencional a

50 °C e comparar os resultados do conteúdo de antocianinas com os determinados no produto obtido por liofilização.

3.2. Flavonóis

O perfil de flavonóis da uva *in natura* e dos produtos derivados estão apresentados na **Tabela 5.2** e incluem derivados 3-glicosídeo (3-glc) da miricetina (M), quercitina (Q), laricitrina (L), isoramnetina (I) e siringetina (S), e derivados glucuronídeos (glcU) da M e Q. Derivados do kaempferol (K) não foram encontrados. Rebello et al. (2013) ao descreverem os flavonóis presentes na uva BRS Violeta, identificaram ainda derivados 3-galactosídeos da M e Q.

É possível observar pela **Tabela 5.2** que os flavonóis derivados da miricetina presentes no suco (miricetina 3-glicosídeo, M-3glc) e no produto desidratado a 80 °C (M-3glc e miricetina-3-glucuronídeo (M-3glcU)) apresentaram reduções significativas ($P > 0,05$) de suas porcentagens molares quando comparado com as respectivas porcentagens molares destes compostos presentes na uva. Em consequência, houve um aumento significativo das proporções molares de miricetina livre (M-livre). Nos produtos derivados que foram submetidos ao tratamento térmico (sucos e produtos desidratados por secagem em leito de espuma) ainda houve a formação de outras agliconas livres (Q-livre, L-livre, I-livre e S-livre) em menores proporções molares, principalmente no produto desidratado a 80 °C. Especialmente neste produto, porém em alguns outros casos, os desvios padrões referentes a estas proporções molares foram muito altos, provavelmente devido ao fator temperatura não ser o único que afeta o grau de hidrólise dos flavonóis glicosídeos durante o processo de desidratação, inclusive em amostras que são repetições de um mesmo experimento de desidratação na mesma temperatura testada.

No caso da uva e do produto liofilizado, a ocorrência de M-livre é considerado um artefato produzido pelo uso de soluções ácidas durante a extração dos compostos de interesse (HERMOSÍN-GUTIÉRREZ et al., 2011). A M é o flavonol majoritário destas amostras e também o mais instável frente aos processos degradativos.

Tabela 5.2 - Flavonóis na uva BRS Violeta, sucos e produtos desidratados (por liofilização e secagem em leito de espuma a 60, 70 e 80 °C) por CLAE-DAD-SIE-EM/EM (modo de ionização negativo). Dados de espectro de massa, proporção molar (porcentagem de cada flavonol individual em relação ao teor total) e concentração total (em equivalentes de quercitina 3-glicosídeo). Dado como valor médio \pm desvio padrão (n = 3).

Flavonol	Íon molecular; íons produtos (m/z)	Proporção molar (%)					
		Fruta <i>in natura</i>	Suco	Liofilizada	Produtos desidratados		
					Secagem em ar quente		
			60 °C	70 °C	80 °C		
M-3glcU	493; 317	5,81 \pm 0,59 a	5,13 \pm 0,76 a	4,17 \pm 0,54 a	4,68 \pm 0,76 a	4,82 \pm 0,02 a	1,53 \pm 2,16 b
M-3glc	479; 317	66,30 \pm 3,16 a	49,73 \pm 6,27 b	55,05 \pm 3,49 ab	43,61 \pm 11,06 b	55,12 \pm 0,10 ab	17,51 \pm 14,41 c
Q-3glcU	477; 301	6,74 \pm 0,95 b	8,05 \pm 1,53 b	12,09 \pm 1,59 a	8,56 \pm 2,66 ab	8,60 \pm 2,67 ab	5,52 \pm 1,02 b
Q-3glc	463; 301	8,88 \pm 0,17 ab	10,08 \pm 1,45 a	10,99 \pm 0,46 a	10,81 \pm 3,23 a	11,90 \pm 0,01 a	4,09 \pm 3,76 b
L-3glc	493; 331	3,51 \pm 0,53 a	3,59 \pm 0,30 a	3,90 \pm 0,51 a	3,83 \pm 0,94 a	4,29 \pm 0,09 a	3,73 \pm 0,56 a
I-3glc	477; 315	0,61 \pm 0,06 ab	0,86 \pm 0,18 a	0,78 \pm 0,12 ab	0,89 \pm 0,22 a	0,80 \pm 0,01 a	0,28 \pm 0,40 b
S-3glc	507; 345	3,00 \pm 0,12 b	4,00 \pm 0,44 bc	7,59 \pm 0,76 a	3,74 \pm 0,60 bc	3,93 \pm 0,07 b	1,97 \pm 1,28 c
M livre	317; 317	5,16 \pm 1,59 b	13,78 \pm 5,61 b	5,44 \pm 4,97 b	17,95 \pm 14,79 b	7,29 \pm 0,23 b	47,77 \pm 16,94 a
Q livre	301; 301	ND	3,44 \pm 1,23 b	ND	4,31 \pm 3,22 ab	2,22 \pm 0,20 b	11,32 \pm 2,59 a
L livre	331; 331	ND	0,321 \pm 0,16 a	ND	0,34 \pm 0,49 a	0,18 \pm 0,26 a	3,04 \pm 3,08 a
I livre	315; 315	ND	0,24 \pm 0,20 a	ND	0,28 \pm 0,39 a	0,31 \pm 0,08 a	0,63 \pm 0,03 a
S livre	345; 345	ND	0,79 \pm 0,26 b	ND	1,00 \pm 0,67 ab	0,45 \pm 0,09 b	2,61 \pm 0,94 a
M-tipo		77,27 \pm 1,70 a	68,65 \pm 3,85 b	64,65 \pm 2,48 b	66,24 \pm 2,98 b	67,23 \pm 0,31 b	66,81 \pm 0,37 b
Q-tipo		15,62 \pm 1,11 b	21,56 \pm 3,13 ab	23,08 \pm 1,79 a	23,68 \pm 2,77 a	22,71 \pm 0,27 ab	20,93 \pm 2,18 ab
L-tipo		3,51 \pm 0,53 b	3,90 \pm 0,22 b	3,90 \pm 0,51 b	4,18 \pm 0,45 b	4,23 \pm 0,35 ab	6,77 \pm 2,52 a
I-tipo		0,61 \pm 0,06 b	1,10 \pm 0,21 ab	0,78 \pm 0,78 ab	1,16 \pm 0,18 ab	1,21 \pm 0,07 a	0,91 \pm 0,37 ab
S-tipo		3,00 \pm 0,12 c	4,78 \pm 0,46 b	7,59 \pm 0,76 a	4,74 \pm 0,07 b	4,37 \pm 0,16 b	4,57 \pm 0,34 b
% hidrólise		5,16 \pm 1,59 b	18,56 \pm 7,08 b	5,44 \pm 4,97 b	23,88 \pm 19,56 b	10,45 \pm 0,01 b	65,37 \pm 23,57 a
Flavonóis – base úmida (mg/kg de fruta; mg/L de suco)		82,62 \pm 7,25 A	66,23 \pm 8,08 B				
Flavonóis – base seca (mg/kg de produto desidratado)				224,56 \pm 2,97 A	110,19 \pm 8,13 B	112,79 \pm 67,61 B	82,49 \pm 1,27 C

Abreviações: M, miricetina; L, laricitrina; S, siringetina; glcU: glucuronídeo; glc: glicosídeo; rhm: ramnosídeo; pent: pentosídeo; ND: não detectado. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas pelo teste de Análise de Variância (ANOVA) e teste de comparação múltipla de Tukey ou teste *t* a $P < 0,05$. Letras minúsculas utilizadas para comparação entre todas as amostras e letras maiúsculas apenas para comparação entre fruta e suco ou entre as espumas desidratadas por liofilização e secagem a 60, 70 e 80 °C.

Ao recalcular os dados de porcentagem molar referentes aos flavonóis individuais identificados na forma de perfil de flavonóis por tipo de aglicona, isto é, em: M-tipo, Q-tipo, L-tipo, I-tipo e S-tipo (somando tanto as formas glicosiladas como as livres de um mesmo tipo de aglicona), primeiramente, observou-se que os flavonóis derivados da M (66 a 77%) e Q (16 a 24%) somados representam aproximadamente 88 a 93% do total de flavonóis presentes nas amostras. Este mesmo perfil, com proporções semelhantes foi encontrado por Moser et al. (2017) ao produzir produto desidratado a base de suco de uva BRS Violeta por *spray drying* e por Barcia et al. (2014) ao realizar secagem de bagaço de resíduo de uva BRS Violeta obtido do processo de vinificação. Além disso, com a apresentação dos resultados desta forma, nota-se que não foram obtidos desvios padrões tão grandes e, a partir da análise estatística, conclui-se que os produtos derivados apresentaram diminuição significativa das porcentagens molares referentes aos derivados da M concomitantemente com um aumento significativo, principalmente, dos derivados da S. Este fato justifica-se devido a M possuir três grupos OH em sua estrutura, enquanto que a siringetina possui um grupo OH e dois grupos OCH₃. O grupo OCH₃ propicia o aumento da estabilidade da aglicona, especialmente contra oxidação e degradação térmica. Teleszko, Nowicka e Wojdylo (2016) ainda relatam que a formação das agliconas livres nos sucos pode ser devido a hidrólise enzimática dos flavonóis glicosídicos durante o processamento térmico. Nos produtos desidratados, especialmente na temperatura mais elevada, a deglicosilação dos flavonóis glicosilados foi intensificada por termohidrólise, liberando suas correspondentes agliconas.

A concentração de flavonóis presente na uva foi de, aproximadamente, 83 mg/kg de uva *in natura* em equivalente de quercetina 3-glicosídeo (Q3glc) (**Tabela 5.3**), valor este inferior ao relatado por Rebello et al. (2013) (155,8 mg/kg). A concentração média encontrada no suco foi de, aproximadamente, 66 mg/L de suco em equivalente de Q3glc, sendo então o processo capaz de extrair 71% do conteúdo encontrado na uva (após conversão utilizando o rendimento do suco). A extração de flavonóis foi maior do que a observada para antocianinas nas mesmas amostras, provavelmente pelo fato das antocianinas serem mais termolábeis, e poderem ter tido maior perda durante a produção do suco.

A concentração de flavonóis (em equivalente de Q3glc/kg) presente nos produtos desidratados variou de, aproximadamente, 82 a 225 mg/kg de pó (base seca). Houve diferença estatística significativa ($P < 0,05$) entre eles, sendo observado reduções na concentração entre o controle (liofilizado) e os demais produtos desidratados na faixa entre 45,32 e 63,26%, aproximadamente. Moser et al. (2017), após desidratar suco de uva BRS Violeta adicionado de diferentes proporções de maltodextrina e proteína de soro de leite por *spray drying*, encontraram concentrações de flavonóis com variação de 267 a 316 mg/kg de produto, os quais foram superiores as determinadas no presente trabalho. Torres et al. (2010), após determinar as concentrações de flavonóis em cascas de uva Carménère e Cabernet Sauvignon desidratadas por secagem a 60°C e comparar com um controle obtido por liofilização por 24 horas, relataram perdas de 20 e 17%, respectivamente. Perdas estas menores que as determinadas no presente trabalho, porém deve-se levar em conta a diferença nas variedades/cultivares estudadas e na matriz desidratada.

3.3. Derivados do ácido hidroxicinâmico (DAHC)

Na uva, suco e produtos desidratados foram encontrados onze DAHCs, apresentados na **Tabela 5.3**, a saber, ácido *trans*-caftárico, ácidos *trans*- e *cis*-cutárico, ácidos *trans*- e *cis*-fertárico, três ésteres do ácido caféico (cafeil-1-glucose, cafeil-2-glucose e cafeil-3-glucose) e três ésteres do ácido cumárico (*p*-cumaril-1-glucose, *p*-cumaril-2-glucose e *p*-cumaril-3-glucose). Estes mesmos DAHCs foram encontrados por Rebello et al. (2013) ao estudar as diferentes partes da uva BRS Violeta, e também são valores próximos ao encontrado por Moser et al. (2017) em produto desidratado de suco de uva BRS Violeta obtido por *spray drying*, exceto, que os autores não encontraram o ácido *cis*-cutárico e os isômeros do ácido fertárico, e ainda, que foi relatado a presença do ácido caféico livre. Os DAHCs mais predominantes nas amostras analisadas foram os derivados do ácido fertárico (13 a 38%) e do ácido caftárico (9 a 25%).

Tabela 5.3 – Características espectrais EM/EM dos derivados do ácido hidroxicinâmico (DAHC) identificadas na uva BRS Violeta, suco e produtos desidratados (por liofilização e por secagem em leito de espuma a 60, 70 e 80 °C) por CLAE-DAD-SIE-EM/EM (modo negativo de ionização), proporção molar (porcentagem de cada antocianina individual em relação ao teor total) e concentração total (em equivalentes de ácido caftárico). Dado como valor médio ± desvio padrão (n = 3).

DAHC	Íon molecular; íons produtos (m/z)	Porção molar (%)					
		Fruta <i>in natura</i>	Suco	Liofilizada	Produtos desidratadas		
					Secagem em ar quente		
				60 °C	70 °C	80 °C	
GRP		29.32±1.45 a	26.86±4.65 a	21.70±1.22 a	23.99±1.86 a	22.09±1.09 a	20.84±5.57 a
ácido <i>trans</i> -caftárico	311; 179, 149, 135	12.24±2.22 ab	12.80±1.92 b	10.46±2.86 b	9.35±1.65 b	8.39±0.34 b	25.10±16.70 a
cafeil-1-glicose	341; 179, 161, 135	0.75±0.23 b	1.20±0.71 ab	1.56±0.35 ab	1.34±1.01 ab	2.68±0.03 a	0.81±0.15 ab
cafeil-2-glicose	341; 179, 161, 135	1.15±0.09 c	2.75±0.47 ab	1.71±1.36 bc	3.93±0.42 a	3.44±0.03 ab	3.41±0.26 ab
ácido <i>trans</i> -cutárico	325; 193, 149, 119	3.31±0.19 ab	1.94±0.40 bc	1.01±1.13 c	1.90±0.12 bc	1.84±0.28 bc	4.67±1.61 a
ácido <i>cis</i> -cutárico	325; 193, 149, 119	1.68±0.37 a	0.00±0.00 c	0.00±0.00 c	0.79±0.09 b	0.66±0.21 b	0.00±0.00 c
cafeil-3-glicose	341; 179, 161, 135	0.89±0.12 b	2.02±0.36 ab	1.11±0.69 b	2.46±0.63 a	2.06±0.19 ab	1.64±0.50 ab
<i>p</i> -cumaril-1-glicose	325; 163, 145	3.79±1.89 a	1.36±0.56 b	1.02±0.24 b	1.07±0.02 b	1.67±0.22 ab	1.62±0.59 ab
ácido <i>trans</i> -fertárico	325; 193, 149	15.98±1.64 b	30.95±2.82 a	33.14±1.32 a	33.63±0.45 a	34.38±0.64 a	23.03±7.32 b
ácido <i>cis</i> -fertárico	325; 193, 149	3.64±0.46 a	4.29±0.70 a	5.27±0.84 a	4.33±0.56 a	4.04±0.47 a	3.99±0.50 a
<i>p</i> -cumaril-2-glicose	325; 163, 145	8.99±0.63 ab	10.17±2.06 ab	12.96±2.60 a	11.21±0.08 ab	12.05±0.05 ab	6.98±3.48 b
<i>p</i> -cumaril-3-glicose	325; 163, 145	3.63±0.46 a	4.29±0.70 a	5.27±0.84 a	4.33±0.56 a	4.04±0.75 a	3.99±0.05 a
DAHC – base úmida (mg/kg de fruta; mg/L de suco)		39,57±2,86 B	65,88±11,20 A				
DAHC – base seca (mg/kg de produto desidratado)				263,10±9,65 A	145,94±6,25 B	173,47±5,39 B	69,83±10,45 C

Abreviações: GRP, 2-S-glutacionil-*trans*-caftárico. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas pelo teste de Análise de Variância (ANOVA) e teste de comparação múltipla de Tukey ou teste *t* a P<0.05. Letras minúsculas utilizadas para comparação entre todas as amostras e letras maiúsculas apenas para comparação entre fruta e suco ou entre as espumas desidratadas por liofilização e secagem a 60, 70 e 80 °C.

Em todas as amostras foi detectado ainda o 2-S-glutationil-*trans*-caftárico (GRP) em proporções molares altas (21 a 29%). Em trabalho realizado por Barcia et al. (2014) este composto também foi encontrado em grandes proporções molares tanto na uva BRS Lorena (7 e 29%) quanto nos resíduos (cascas (2 e 47%) e borra (26%)) da produção de vinho. Nas uvas, o aparecimento do GRP deve-se a manipulação das amostras para obtenção dos extratos fenólicos. A homogeneização da uva com a solução extratora utilizando um homogeneizador não apenas realiza a quebra da integridade física da baga promovendo o contato dos substratos oxidáveis (DAHC) com as enzimas endógenas (polifenoxidase e peroxidase) (**Capítulo 3**), como também permite que haja oxigênio disponível em abundância para que desencadeie o processo de oxidação dos DAHC, que por conseguinte resulta na formação de O-quinonas. Posteriormente, estas quinonas, que são muito reativas, podem reagir com múltiplos compostos tal como a glutatona, gerando a formação do GRP, os quais foram detectados nas uvas do presente estudo. Porém, o conteúdo de glutatona na uva é limitado e, se as condições oxidativas persistirem, o próprio GRP pode também oxidar-se (quinona do GRP) e formar novas quinonas na ausência de glutatona, quando este já foi consumido. As proporções molares de GRP obtidas nos produtos derivados não diferiram significativamente das determinadas na uva.

A elevada formação de produtos de degradação na uva pode explicar a baixa concentração de DAHC encontrada (39,57 mg/kg de uva *in natura* como equivalente de ácido caftárico) (**Tabela 5.3**), quando comparado a valor relatado por Rebello et al. (2013) para a mesma cultivar de uva (133,9 mg/kg). Todavia, é importante ressaltar que o método de análise para determinação dos DAHC apresenta limitações, já que apenas são identificados e quantificados os derivados nativos das uvas e um dos seus produtos iniciais de reação, o GRP, além de alguns dos produtos de hidrólise (ácidos hidroxicinâmicos livres). Além disso, as quinonas formadas durante o processo de degradação não são quantificáveis pelo método empregado, e podem seguir reagindo até formar compostos polimerizados que não são extraídos ou que precipitam no extrato.

No suco, diferentemente do que ocorreu com as antocianinas e flavonóis, a concentração de DAHC (65 mg/L de suco como equivalente de ácido caftárico) foi significativamente maior que a da uva, resultando em aumento de aproximadamente 48% (após conversão utilizando o rendimento do suco). Genova, Tosetti e Tonutti

(2016), após pasteurizarem (30 minutos a 78 °C) suco de uva Sangiovese (*Vitis vinifera*) extraído a frio, relataram um aumento entre 3,76 a 9,90% do conteúdo de DAHC, dependendo da data da colheita e do pré-tratamento a que a uva foi submetida. No presente trabalho, a baga da uva foi colocada intacta na panela extratora e a extração do suco foi realizada a quente utilizando vapor saturado. Nestas condições, os DAHC presentes nas uvas foram mais protegidos dos processos oxidativos devido ao vapor de água possibilitar a evacuação do ar dentro da panela extratora, o que resultou em produto com maior concentração destes compostos.

A quantidade de DAHC presente nos produtos desidratados (em mg equivalente de ácido caftárico) variou de aproximadamente 69,89 a 263,10 mg/kg de pó (base seca). Houve diferença estatística significativa ($P < 0,05$) entre as concentrações dos DAHC do produto liofilizado (controle) e dos produtos desidratados com ar aquecido nas diferentes temperaturas, com reduções que variaram entre 35 a 73%. Moser et al. (2017), após desidratar suco de uva BRS Violeta por *spray drying*, encontraram concentrações de DAHC nos pós resultantes com variação um pouco superior (242,6 a 327,5 mg/kg de pó) a obtida no presente estudo.

Diferentemente do efeito marcante de degradação térmica que ocorre nas antocianinas, nos DAHC, o fator que mais afeta é a degradação oxidativa, o que fica claro quando se compara os produtos desidratados com fluxo de ar quente e os produtos liofilizados (na ausência de ar). Além disso, observou-se diferença significativa entre as concentrações de DAHC do produto desidratado a 80 °C e as determinadas nos produtos desidratados a 60 e 70 °C. Neste caso, pode-se inferir que ao elevar a temperatura acima de 70 °C ocorreu um efeito acelerador da degradação oxidativa, uma vez que o aumento da temperatura aumenta a velocidade de reação, com a consequente redução na concentração total destes compostos. Nos produtos desidratados a 80 °C ocorreu uma redução de 73% ao comparar com o controle (produto liofilizado).

3.4. Compostos fenólicos totais (CFT) e atividade antioxidante (AA)

Os valores de CFT e de AA da uva BRS Violeta, suco e produtos desidratados estão apresentados na **Tabela 5.4**.

Tabela 5.4 – Concentração de CFT e AA de uva BRS Violeta, suco e produtos desidratados (por liofilização e por secagem em leito de espuma a 60, 70 e 80 °C).

Amostras ¹	CFT (EAG/g ou mL)	Atividade antioxidante		
		FRAP (µmol equivalentes de Fe ₂ SO ₄ /g ou mL)	FRAP (µmol equivalentes de Trolox/g ou mL)	DPPH (µmol equivalentes de Trolox/g ou mL)
Fruta	3,51±0,39 A	76,53±7,92 B	32,79±3,31 B	17,27±0,08 B
Suco	4,01±0,27 A	99,11±9,85 A	42,19±4,12 A	32,95±3,09 A
Pó liofilizado	9,73±0,01 a	207,42±3,28 a	88,98±1,36 a	39,75±0,15 a
Pó a 60 °C	8,15±0,64 ab	173,16±2,32 c	74,52±0,97 c	31,47±0,79 c
Pó a 70 °C	8,34±0,27 b	192,67±3,55 ab	82,76±1,15 ab	33,24±0,83 c
Pó a 80 °C	8,98±0,61 b	178,88±6,42 bc	76,98±1,36 bc	36,10±1,10 b

Os resultados referentes aos pós de uva foram expressos em base seca. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas pelo teste de Análise de Variância (ANOVA) e teste de comparação múltipla de Tukey ou teste *t* a $P < 0,05$. Letras maiúsculas para comparação entre fruta e suco minúsculas utilizadas para comparação entre as espumas desidratadas por liofilização e secagem a 60, 70 e 80 °C

A concentração de CFT e de AA da uva BRS Violeta foi de 3,51±0,39 mg/g de uva como equivalente de EAG e de 32,79±3,31 µmol/g de uva como equivalente de Trolox (ou 76,53±7,92 µmol/g como equivalente de Fe₂SO₄) pelo método de FRAP e 17,27±0,08 µmol/g de uva como equivalente de Trolox pelo método de DPPH, respectivamente. Em uva Bordô (*Vitis labrusca*), Lago-Vanzela et al. (2011a) relataram valores para CFT e AA de, respectivamente, 1,13 mg/g e 37,60 µmol/g pelo método de DPPH.

Em relação ao suco, determinou-se uma concentração de CFT de 4,01±0,27 mg/mL de suco como equivalente de EGA bem como AA por FRAP e DPPH de 42,19±4,12 µmol/mL como equivalente de Trolox (ou 99,11±9,85 µmol/mL como equivalente de Fe₂SO₄) e 32,95±3,09 µmol/mL como equivalente de Trolox, respectivamente. Lima et al. (2014), após desengace, esmagamento, tratamento enzimático com pectinase (3 mL/100 kg de uva) e maceração a 60 °C por 1 hora da uva BRS Violeta, obtiveram suco contendo concentração de CFT inferior (2,72 mg EGA/mL) a encontrada neste estudo, porém, superiores a relatada para outras variedades ou cultivares como as uvas Isabel, BRS Cora e BRS Magna (0,78, 1,9 e 2,10 mg EAG/mL, respectivamente). Os mesmos autores relataram AA, analisada pelo método de DPPH, com valor superior (51,6 mM de Trolox/L) ao encontrado neste trabalho e ainda superior as uvas citadas (11,5, 44,2 e 49,2 mM de Trolox/L, respectivamente).

Ao comparar a concentração de CFT da uva e do suco (levando em consideração o rendimento do suco) observa-se um aumento de, aproximadamente,

1,2%. Ressalta-se que a análise de CFT realizada pelo método de Folin-Ciocalteu sofre interferência de pelo menos 50 compostos orgânicos (ácido ascórbico, açúcares (frutose e sacarose), aminas aromáticas, ácidos orgânicos, e Fe (II)) encontrados naturalmente nas frutas ou incorporados devido a metodologia de extração empregada, o que pode interferir nos valores finais encontrados (PRIOR; WU; SCHAICH, 2005).

Observando a AA determinada pelo método de DPPH, há um aumento de 69% na AA da uva para o suco (levando em consideração o rendimento do suco). Na literatura também é relatado aumento da atividade antioxidante pelo processamento empregando temperatura. Nicoli, Anese e Parpinel (1999), mostra um exemplo das diferentes e simultâneas reações que podem acontecer na matriz vegetal submetida ao tratamento térmico curto ou prolongado. Para tratamentos térmicos curtos uma redução nas propriedades antioxidantes globais devido à perda de antioxidantes que ocorrem naturalmente e/ou a formação de pró-oxidantes devido reação de Maillard pode ser detectada. Um prolongado tempo de aquecimento, por outro lado, gera uma perda destes compostos que pode ser minimizada pela recuperação ou mesmo uma melhoria da atividade antioxidante, devido à formação de produtos de reação de Maillard avançada.

No presente estudo, os produtos derivados ainda apresentam elevada concentração de CFT e expressiva AA, mesmo sofrendo processos de degradação oxidativos e térmicos. Moser et al. (2017) ao produzirem pós a partir do suco de uva BRS Violeta por *spray drying*, encontraram valores de AA superiores (79,4 a 110,6 $\mu\text{mol/g}$ como equivalente de Trolox, pelo método de DPPH) ao encontrado neste trabalho.

A análise dos compostos fenólicos individuais também apontou respostas diferentes dos compostos frente aos processos de secagem a diferentes temperaturas, e ao analisar CFT e AA nas amostras, observou-se diferença estatística ($P < 0,05$) entre os valores referentes ao produto liofilização e os por secagem a 60, 70 e 80 °C. Os CFT e AA pelo método de DPPH e FRAP tiveram redução em relação a amostra liofilizada (controle) de 8 a 16%, 9 a 21% e 7 a 17%, respectivamente. Observa-se que a AA do produto desidratado a 70 °C, determinada pelo método de FRAP, não diferiu da AA determinada no produto liofilizado (controle). Já em trabalho realizado por Sogi, Siddiq e Dolan (2015) secaram manga Tommy em cubos (10 mm) testando diversos métodos de secagem (liofilização,

secagem convencional e a vácuo a 60 °C e infra-vermelho). Além disso, após analisar a AA por vários métodos, não verificou-se diferença estatística entre as amostras secas por liofilização e secagem convencional pelo método de DPPH enquanto que pelos métodos de ABTS, FRAP e ORAC obtiveram diferença estatística.

3.5. Parâmetros de cor

Os parâmetros cromáticos L^* , C^* e h^* dos sucos e produtos desidratados (por liofilização e secagem a 60, 70 e 80 °C) foram determinados e estão apresentados na **Tabela 5.1**.

Tabela 5.5 - Dados de cor (L^* , C^* , h^*) das amostras de suco e produtos desidratados por secagem a 60, 70 e 80 °C e por liofilização.

Amostras ¹	L^*	C^*	h^*
Suco	1,19±0,03	2,69±0,16	356,06±3,32
Pó liofilizado	31,56±0,49 a	16,25±0,07 a	335,97±0,08 c
Pó a 60 °C	29,84±1,22 a	14,51±0,16 b	355,71±0,17 b
Pó a 70 °C	25,92±2,00 b	14,30±0,44 b	355,16±2,15 b
Pó a 80 °C	26,59±1,23 b	13,19±0,11 c	357,76±1,42 a

¹Letras distintas na mesma coluna diferem-se significativamente entre si pelo teste de Análise de Variância (ANOVA) e pelo teste de comparação múltipla de Tukey a $P < 0.05$. Letras maiúsculas utilizadas para comparação entre os pós liofilizado e secos a 60, 70 e 80 °C).

O parâmetro L^* indica luminosidade, ou seja, se as cores são claras ou escuras ($L^* = 0$, preto, 100, branco) (RAMOS; GOMIDE, 2007). Pode ser observado que o suco de uva teve um valor de L^* muito baixo, devido a elevada concentração de antocianinas. Entre produtos desidratados, houve uma diminuição significativa ($P < 0,05$) dos valores de L^* com o aumento da temperatura devido às transformações químicas e bioquímicas durante o processamento. Em estudo realizado por Souza et al. (2015), após secagem de suco de uva Bordô por *spray drying*, em temperaturas de 130 a 170 °C, com a adição de maltodextrina em diferentes concentrações, os produtos desidratados apresentaram valores de L^* próximos (23,45 a 35,08) aos obtidos neste trabalho para os produtos desidratados de uva.

O suco e produtos desidratados de uva diferiram significativamente entre si quanto ao parâmetro C^* , com aumento da saturação dos produtos desidratados devido ao efeito de concentração inerente do processo de retirada da água durante a desidratação. Dentre os produtos desidratados, o liofilizado apresentou valor

significativamente maior devido a maior concentração de antocianinas. De acordo com os resultados de h^* , todos os produtos apresentaram coloração avermelhada.

4. CONCLUSÃO

As análises das alterações qualitativas e quantitativas dos compostos fenólicos (antocianinas, flavonóis e ácidos hidroxicinâmicos) dos produtos avaliados, mostra que após a obtenção do suco, as antocianinas foram mais fortemente degradadas termicamente que os flavonóis. Os DAHCs sofreram degradação durante a manipulação das frutas para obtenção dos extratos, mas durante o processamento do suco, o vapor saturado exerceu efeito protetor sobre estes compostos, resultando em suco com maior conteúdo destes compostos. O método de secagem em leito de espuma em diferentes temperaturas, mostrou que a elevação da temperatura de secagem afetou negativamente a concentração total de flavonóis, e principalmente as antocianinas. Entretanto, os DAHCs foram mais sensíveis aos processos oxidativos. Embora tenha ocorrido degradação durante o processamento da uva, os produtos obtidos ainda apresentaram considerável concentração de CFT e boa AA. Diante dos resultados obtidos dos produtos desidratados por secagem em leito de espuma, conclui-se que a secagem a 70 °C foi a mais adequada visando a preservação dos compostos fenólicos e redução do tempo de processo. Este trabalho também incentiva a continuação de estudos de avaliação da vida útil desses produtos desidratados visando a sua disponibilização comercial como mais um produto à base de uvas híbridas disponível ao consumidor.

5. REFERÊNCIAS

- AOAC, ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, **Official Methods of Analysis of the Association Analytical Chemists**. 18 ed. Gaithersburg, 2005.
- BARCIA, M. T. et al. Phenolic composition of grape and winemaking by-products of Brazilian hybrid cultivars BRS Violeta and BRS Lorena. **Food Chemistry**, v. 159, p. 95–105, 2014.
- BENZIE, I. F.; STRAIN, J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: the FRAP assay. **Analytical biochemistry**, v. 239, p. 70–6, 1996.

- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, p. 25–30, 1995.
- CAMARGO, U. A. et al. **BRS Violeta: Nova cultivar de uva para suco e vinho de mesa - Comunicado técnico**. 63. ed. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2005.
- CASTILLO-MUÑOZ, N. et al. Flavonol 3-O-glycosides series of Cv. Petit Verdot red wine grapes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 209–219, 2009.
- CLYDESDALE, F. M. Color measurement. In: GRUENWEDEL, D. W.; WHITAKER, J. P. (Ed.). **Food Analysis: Principles and Techniques**. 1. ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1984. p. 95–150.
- CASTILHOS, M. B. M. et al. Phenolic composition of BRS Violeta red wines produced from alternative winemaking techniques: relationship with antioxidant capacity and sensory descriptors. **European Food Research and Technology**, v. 242, p. 1913–1923, 2016.
- FALADE, K. O.; OKOCHA, J. O. Foam-mat drying of plantain and cooking banana (*Musa spp.*). **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, p. 1173–1180, 2012.
- GENOVA, G.; TOSETTI, R.; TONUTTI, P. Berry ripening, pre-processing and thermal treatments affect the phenolic composition and antioxidant capacity of grape (*Vitis vinifera* L.) juice. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 96, p. 664–671, 2016.
- GRANATO, D. et al. Effects of geographical origin, varietal and farming system on the chemical composition and functional properties of purple grape juices: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 52, p. 31–48, 2016.
- HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. et al. Flavonol profiles for grape and wine authentication. In: EBELER, S. E.; TAKEOKA, G. R.; WINTERHALTER, P. (Eds.). **Progress in Authentication of Food and Wine**. Washington, DC: ACS symposium series, 2011. p. 113–129.
- KADAM, D. M.; BALASUBRAMANIAN, S. Foam mat drying of tomato juice. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 35, p. 488–495, 2011.
- LAGO-VANZELA, E. S. et al. Phenolic composition of the edible parts (flesh and skin) of Bordô grape (*Vitis labrusca*) using HPLC-DAD-ESI-MS/MS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 13136–13146, 2011a.

- LAGO-VANZELA, E. S. et al. Phenolic composition of the Brazilian seedless table grape varieties BRS Clara and BRS Morena. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 8314–8323, 2011b.
- LAGO-VANZELA, E. S. et al. Aging of red wines made from hybrid grape cv. BRS Violeta: Effects of accelerated aging conditions on phenolic composition, color and antioxidant activity. **Food Research International**, v. 56, p. 182–189, 2014.
- LIMA, M. D. S. et al. Phenolic compounds, organic acids and antioxidant activity of grape juices produced from new Brazilian varieties planted in the Northeast Region of Brazil. **Food Chemistry**, v. 161, p. 94–103, 2014
- MARGRAF, T. et al. Effects of geographical origin, variety and farming system on the chemical markers and in vitro antioxidant capacity of Brazilian purple grape juices. **Food Research International**, v. 82, p. 145–155, 2016.
- MOSER, P. et al. Storage stability of phenolic compounds in powdered BRS Violeta grape juice microencapsulated with protein and maltodextrin blends. **Food Chemistry**, v. 214, p. 308–318, 2017.
- NICOLI, M.; ANESE, M.; PARPINEL, M. Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, p. 94–100, 1999.
- OUGH, C. S.; AMERINE, M. A. **Methods for analysis of musts and wines**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1988.
- PERESTRELO, R. et al. Healthy effects of bioactive metabolites from *Vitis Vinifera* L. grapes: a review. In: CÂMARA, J. DE S. (Ed.). **Grapes: Production, Phenolic Composition and Potential Biomedical Effects**. [s.l.] Nova Science Technology, 2014. p. 305–338.
- RAMOS, E. M.; GOMIDE, L. A. M. **Avaliação da qualidade de carnes: fundamentos e metodologia**. Viçosa: Editora UFV, 2007.
- REBELLO, L. P. G. et al. Phenolic composition of the berry parts of hybrid grape cultivar BRS Violeta (BRS RubeaxIAC 1398-21) using HPLC–DAD–ESI-MS/MS. **Food Research International**, v. 54, p. 354–366, 2013
- SOGI, D. S.; SIDDIQ, M.; DOLAN, K. D. Total phenolics, carotenoids and antioxidant properties of Tommy Atkin mango cubes as affected by drying techniques. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, p. 564–568, 2015.
- SOUZA, V. B. et al. Effect of spray drying on the physicochemical properties and color stability of the powdered pigment obtained from vinification byproducts of the

Bordo grape (*Vitis labrusca*). **Food and Bioproducts Processing**, v. 93, p. 39–50, 2015.

TAVARES, I. M. C. et al. Comprehensive study of the phenolic composition of the edible parts of jambolan fruit (*Syzygium cumini* (L.) Skeels). **Food Research International**, v. 82, p. 771–779, 2016.

TORRES, C. et al. Effect of freeze-drying and oven-drying on volatiles and phenolics composition of grape skin. **Analytica Chimica Acta**, v. 660, p. 177–182, 2010.

CAPÍTULO 6

Monitoramento das alterações quantitativas e qualitativas dos compostos fenólicos em produtos desidratados a base de suco de uva BRS Violeta (BRS Rúbea x IAC 1398-21) e suco de jambolão (*Syzygium cumini* (L.)) durante o armazenamento sob diferentes temperaturas

RESUMO

Entre as frutas brasileiras que são ricas em compostos bioativos com potencial para processamento destacam-se a uva BRS Violeta e o jambolão. Este trabalho objetivou avaliar as alterações quantitativas e qualitativas sofridas pelos compostos fenólicos dos produtos desidratados de sucos de uva BRS Violeta e de jambolão, produzidos pelo método de secagem em leito de espuma, durante 150 dias de armazenamento em três temperaturas (4, 25 e 35 °C). Para tanto, foi utilizada cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodo acoplada à sistema de ionização por eletronebulização e espectrômetro de massas (CLAE-DAD-SIE-EMⁿ). Para isto formulações de espuma contendo suco de ambas as frutas além dos aditivos Emustab® (Selecta), Super Liga Neutra® (Selecta) e Maltodextrina 10 DE foram desidratados a 80 °C até atingirem umidade de equilíbrio. Antocianinas é a classe de composto fenólico majoritária nos dois produtos desidratados elaborados, e foi a classe que mais sofreu degradação durante o estudo de armazenamento, principalmente na temperatura de 35 °C (36-45% e 8-9% de perda para amostras de produto desidratado de suco de uva e jambolão, respectivamente). Especificamente para o produto contendo suco de uva pode-se afirmar que os derivados do ácido hidroxicinâmico degradaram significativamente após 120 dias de armazenamento a temperaturas superiores a 25 °C (28-38 % de perdas). Os resultados demonstraram que o produto desidratado de suco de jambolão apresentou maior estabilidade quando comparado ao de uva, o que pode ter sido influenciado pela maior quantidade de aditivos presentes. Porém, ambos os produtos apresentam concentrações de compostos fenólicos finais consideráveis.

Palavras-chave: Produtos desidratados. Armazenamento. Uva BRS Violeta. Jambolão.

1. INTRODUÇÃO

Os corantes alimentares de origem natural estão progressivamente substituindo os sintéticos (MARTINS et al., 2016), uma vez que estes últimos causam prejuízos à saúde, como reações alérgicas, comportamentais e efeitos neurocognitivos, principalmente em crianças (CEYHAN et al., 2013; MCCANN et al., 2007). Muitas frutas apresentam potencial como matéria-prima para obtenção destes corantes naturais, pois contém diversos compostos com coloração atrativa, bem como, com propriedades bioativas (DUANGMAL; SAICHEUA; SUEEPRASAN, 2008; MUNAWAR; JAMIL, 2014; OBÓN et al., 2009; SÁNCHEZ et al., 2006; SANTIAGO et al., 2015). Dentre as frutas brasileiras ricas destacam-se o jambolão (KAPOOR; RANOTE; SHARMA, 2015; SANTIAGO et al., 2015) e a uva BRS Violeta (MOSER et al., 2017; REBELLO et al., 2013) devido a alta concentração de compostos fenólicos, especialmente antocianinas.

Na atualidade, o desafio da indústria é produzir corantes naturais estáveis aos processos alimentícios e durante o período de vida útil dos produtos (MARTINS et al., 2016), afim de que possam atribuir a coloração desejada aos produtos e ainda promover benefícios adicionais (MUNAWAR; JAMIL, 2014).

Devido a versatilidade dos corantes naturais desidratados frente aos extratos, técnicas de desidratação tem sido testadas em diversas frutas para esta finalidade e estudos sobre o monitoramento das alterações de cor e dos compostos fenólicos ao longo do armazenamento sob diferentes temperaturas são amplamente realizadas (KANDANSAMY; SOMASUNDARAM, 2012; MOSER et al., 2017; SANTIAGO et al., 2015). Dentre as técnicas de desidratação investigadas destaca-se a secagem em leito de espuma. Esta técnica consiste basicamente de três etapas: modificação na consistência líquida ou semilíquida do suco ou polpa em uma espuma estável, pela adição de aditivos; subsequente secagem convectiva do material em camada fina, de espuma se necessário; e, desintegração da massa seca em flocos ou pó (ABBASI; AZIZPOUR, 2016). Embora a inserção de aditivos para obtenção dasespumas possa causar um efeito de diluição sobre os produtos desidratados finais, estudos demonstram que é possível fazer uso de aditivos ou ingredientes (carboidratos, proteínas e gomas) com os objetivos de não só auxiliarem no processo de secagem como também ser usado como agente complexante com os pigmentos presentes na matéria-prima (KANDANSAMY; SOMASUNDARAM, 2012)

de forma a minimizarem a sua degradação via reação química durante a vida útil (DUANGMAL; SAICHEUA; SUEEPRASAN, 2008).

Além de ser um método relativamente simples e barato, destacam-se as menores temperaturas de desidratação (SANKAT; CASTAIGNE, 2004), bem como o menor tempo de secagem, em comparação com a secagem convencional, devido à maior área de superfície exposta ao ar e à velocidade de secagem, acelerando o processo de remoção de água (KARIM; WAI, 1999). Para prever quais alterações qualitativas e quantitativas dos compostos fenólicos presentes em produtos desidratados em pó podem ocorrer em condições conhecidas de processamento e compreender como estas alterações podem refletir na cor e atividade antioxidante dos produtos durante o armazenamento, estudos cinéticos mostram-se um dos métodos mais eficazes.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar as alterações quantitativas e qualitativas sofridas pelos compostos fenólicos dos produtos desidratados contendo sucos de uva BRS Violeta e de jambolão, produzidos pelo método de secagem em leito de espuma, durante 150 dias de armazenamento em três temperaturas (4, 25 e 35 °C) buscando formas de viabilizar seu uso como corante natural. Para tanto, foi utilizada cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodo acoplada à sistema de ionização por eletronebulização e espectrômetro de massas (CLAE-DAD-SIE-EMⁿ). Os conteúdos de compostos fenólicos totais (CTF) e antocianinas totais (AT), bem como o percentual de antocianinas polimerizadas (AP), a atividade antioxidante (AA) e parâmetros de cor dos produtos desidratados durante o armazenamento também foram avaliados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes químicos

Todos os solventes utilizados possuíam grau cromatográfico (> 99%), bem como todos os padrões químicos eram de grau analítico (> 95%) e a água ultrapura (sistema Milli-Q). Padrões de diversas empresas foram utilizadas: da Phytolab (Vestenbergsgreuth, Alemanha) foram malvidina 3-glicosídeo, malvidina 3,5-diglicosídeo, peonidina 3,5-diglicosídeo, ácido *p*-cumárico, ácido *trans*-caftárico e *trans*-piceido; da Extrasynthese (Genay, França) foram cianidina 3-glicosídeo, cianidina 3,5-diglicosídeo, quercetina, kaempferol, isorametina, miricetina,

siringetina, os 3-glicosídeos de mirecítina, quercetina, kaempferol, isoramnetina, siringetina e os 3-galactosídeos de quercetina, kaempferol, miricetina e isoramnetina; Da Sigma Aldrich (Tres Cantos, Madrid, Espanha): ácido caféico. Além da doação de flavonóis não comerciais (miricetina 3-glicosídeo, quercetina 3-glucuronídeo e laricitrina-3-glicosídeo) que foram isolados a partir da casca da uva Petit Verdot usando metodologia descrita por Castillo-Muñoz et al. (2009). Todos os padrões químicos foram utilizados para a identificação dos compostos. A determinação da concentração total das principais classes de compostos (em mg do padrão equivalente por litro ou kg de amostra) foi realizada como base nas curvas de calibração construídas com os compostos mais representativos de cada grupo de compostos fenólicos analisados (antocianinas e flavonóis, no caso de ambas os produtos desidratados, e derivados do ácido hidroxicinâmico (DAHC), somente para o desidratado contendo suco de uva). Quando o padrão não estava disponível, a quantificação foi realizada usando a curva de calibração do composto mais similar. Deste modo, as concentrações totais de antocianinas foram expressas em mg equivalente de malvidina 3,5-diglicosídeo; as de flavonóis foram em mg equivalente de quercetina 3-glicosídeo ou em miricetina 3-glicosídeo, para os produtos desidratados de uva e de jambolão, respectivamente, uma vez que o flavonol mais abundante em cada produto é distinto e, as de DAHC foram em mg equivalente de ácido cafárico.

2.2. Frutas

As frutas utilizadas neste experimento foram a uva BRS Violeta, descrita no item 2.2 do **CAPÍTULO 5**, e o jambolão, descrito no item 2.2 do **CAPÍTULO 4**.

2.3. Obtenção dos produtos desidratados

Os produtos desidratados foram obtidos utilizando a técnica de secagem em leito de espuma. Para isto, primeiramente foram extraídos sucos de ambas as frutas como descrito no item 2.2 do **CAPÍTULO 2**. Estes sucos foram utilizados para elaboração das formulações.

No **CAPÍTULO 2** foram determinadas as melhores formulações de espuma para cada fruta: 12,5 e 10,0% de Emustab® (Selecta), 1,0 e 2,5% de Super Liga Neutra® (Selecta) e 15,0 e 20,0% de Maltodextrina 10 DE (Ingredion) adicionado ao suco da uva BRS Violeta e ao suco do fruto de jambolão, respectivamente. A

secagem de ambas as espumas se deu a 80 °C e a metodologia empregada foi descrita no item **2.3** e no item **2.4** desse referido capítulo. As características físico-químicas dos produtos desidratados foram determinadas segundo a AOAC (2005), para uva e jambolão, respectivamente, de: umidade, $2,46 \pm 0,17$ e $1,85 \pm 0,05\%$; pH, $3,85 \pm 0,01$ e $4,57 \pm 0,01$; acidez total titulável (ATT), $2,88 \pm 0,05$ e $1,13 \pm 0,02$ em ácido tartárico/100 g de pó.

2.4. Monitoramento das alterações dos compostos fenólicos, atividade antioxidante e cor dos produtos desidratados contendo os sucos de BRS Violeta e de jambolão durante armazenamento em diferentes temperaturas

Para a realização deste estudo, porções de 5 g dos produtos desidratados foram embaladas em sacos de plástico metalizados, seladas e incubadas em estufas tipo B.O.D. a 4, 25 e 35 °C, simulando, respectivamente, sua utilização como aditivo em produtos armazenados a baixa temperatura, temperatura ambiente e em condições mais extremas visando estudo de vida útil acelerada (TONON; BRABET; HUBINGER, 2010). As amostras foram analisadas ao longo de 150 dias de armazenamento.

Para realização das análises, cerca 1 g de cada amostra foi homogeneizada com 5 mL de HCl 0,01 N e submetida a banho de ultrassom por 10 minutos. Os homogenatos foram centrifugados (9400 g, 5 °C, 10 minutos), os sobrenadantes recolhidos, e os precipitados submetidos a nova extração, seguindo o mesmo procedimento para completa recuperação dos compostos fenólicos presentes na amostra. Os sobrenadantes obtidos foram unidos, perfazendo um único extrato de volume conhecido. Este extrato foi utilizado em todas as análises descritas a seguir, com exceção da análise de cor, que foi realizada diretamente com os produtos desidratados.

2.4.1. Alteração do perfil qualitativo e quantitativo de antocianinas, flavonóis, e derivados do ácido hidroxicinâmico (DAHC) presentes nos produtos desidratados por CLAE-DAD-SIE-EMⁿ

Os extratos referentes aos produtos desidratados foram usados para análise de acordo com metodologia previamente descrita por Rebello et al. (2013). A separação, identificação e quantificação dos compostos fenólicos foram realizadas utilizando sistema cromatográfico composto por cromatógrafo Agilent 1100 Series

(Agilent, Alemanha) equipado com DAD (Modelo G1315B, Agilent, Alemanha) e acoplado a um analisador de armadilha de íons (LC/MSD Trap VL, G2445C VL) por sistema de SIE-EMⁿ e acoplado a uma unidade de processamento de dados Agilent ChemStation (versão B.01.03). Os dados dos espectros de massa foram processados utilizando o software Agilent LC/MS Trap (versão 5.3). Uma coluna cromatográfica de fase reversa Zorbax Eclipse XDB-C18 (2,1 × 150 mm; partícula de 3,5 µm, Agilent, Alemanha) foi utilizada, termostaticada a 40 °C, com uma taxa de fluxo de 0,19 mL por minuto.

Para a análise das antocianinas, em triplicata, alíquotas dos extratos ressuspensos obtidos das amostras foram filtradas (0,20 µm, membrana de poliéster, Chromafil PET 20/25, Macherey-Nagel, Düren, Alemanha) e injetadas diretamente na coluna cromatográfica (20 µL).

Já para a análise de flavonóis e de DAHC seguiu-se metodologia descrita por Rebello et al. (2013), sendo que DAHC foi determinada apenas para os produtos desidratados de uva. Para tanto, alíquotas de 6 e 7 mL dos extratos dos produtos desidratados de uva e jambolão, respectivamente, em triplicata, foram submetidas a extração em fase sólida com auxílio de cartucho Bond Elute Plexa PCX (Agilent; 6 cm³, 500 mg de adsorvente) (CASTILLO-MUÑOZ et al., 2009).

Para a identificação das três classes de compostos investigados um analisador de armadilha de íons (íon trap) IES-EM/EM foi usado no modo positivo (para determinação das antocianinas) e no modo negativo (para determinação de flavonóis e DAHCs), de acordo com os parâmetros descritos por Rebello et al. (2013). Os parâmetros de ionização e fragmentação foram otimizados através da injeção direta de soluções padrão apropriadas a saber: para antocianinas, malvidina 3,5-diglicosídeo; para flavonóis, quercetina 3-glicosídeo (Q3glc) para produtos desidratados de uva e miricetina 3-glicosídeo (M3glc) para produtos desidratados de jambolão; e para DAHC, ácido caftárico

A identificação foi, principalmente, baseada nos dados de espectroscópicos UV-Vis e EM/EM obtidos de padrões originais, ou descobertas anteriores (CASTILLO-MUÑOZ et al., 2009; LAGO-VANZELA et al., 2011b, 2011c; REBELLO et al., 2013; TAVARES et al., 2016). Para a quantificação, os cromatogramas-DAD foram extraídos a 520 nm (antocianinas), 360 nm (flavonóis) e 320 nm (DAHC).

2.4.2. Evolução dos compostos fenólicos totais (CFT), antocianinas totais (AT) e poliméricas (AP) atividade antioxidante (AA) e cor durante

A determinação da concentração de CFT dos produtos desidratados foi realizada pelo método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu (OUGH; AMERINE, 1988). A quantificação foi realizada com base na curva de calibração construída com ácido gálico, que apresentou faixa de linearidade entre 50 e 750 mg/L. Os resultados foram expressos em mg equivalente de ácido gálico (EAG)/g de produto desidratado.

A determinação da AA dos produtos desidratados foi realizada seguindo método DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazila) (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995) e método de FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) (BENZIE; STRAIN, 1996). As quantificações referentes aos métodos de DPPH e FRAP foram realizadas com base nas curvas de calibração construídas com Trolox (6-hydroxy-2,5,7-tetramethylchroman-2-carboxylic acid), com faixas de linearidade, respectivamente, de 1,0 a 8,0 mM e 0,5 a 2,0 mM. No caso do método de FRAP, também foi construída uma curva de calibração com sulfato férrico (Fe_2SO_4), contendo faixa de linearidade de 0,5 a 2,0 mM de Fe_2SO_4 , para auxiliar na discussão dos resultados. Os resultados obtidos foram expressos em μmol equivalente de Trolox ou de Fe_2SO_4 /g de produto desidratado.

A concentração de AT e o percentual de AP (calculado após comparação a concentração de AT) dos produtos desidratados foram determinados pelo método de descoloração por dióxido de enxofre utilizando espectrofotômetro Shimadzu UV (UV-1800, Quioto-Japão) (RIBEREAU-GAYON; STONESTREET, 1965). A concentração (mg/L) foi determinada a partir de uma curva de calibração obtida com solução padrão de mv35diglc, com faixa de linearidade de 29,75 a 1190,00 mg/L. Os resultados foram expressos em mg equivalente de mv35diglc/g de produto desidratado.

A cinética de degradação foi calculada para AT, por ser o composto majoritário nos dois produtos elaborados. A constante cinética de reação (k) e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) foram calculados pela cinética de primeira ordem a partir das seguintes equações:

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = kt \quad (1)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (2)$$

onde C_0 é a concentração de antocianinas totais iniciais e C_t é a concentração de antocianinas no tempo de reação (t).

Por meio da equação de Arrhenius, a variação de k em função da temperatura de armazenamento foi analisada e calculou-se a Energia de ativação (E_a) da reação de degradação das antocianinas (Eq. 3):

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

onde E_a é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

A determinação dos parâmetros de cor (L^* , C^* e h^*) foram realizadas para os produtos desidratados utilizando um espectrofotômetro portátil CM-2500c (Konica Minolta Inc.) com iluminante D65, observador 10°, calibrado para o sistema CIE- $L^*a^*b^*$ (L^* = luminosidade; a^* = vermelho/verde; b^* = amarelo/azul), sendo também obtidos os valores de Chroma (C^*) e Hue (h^*) (CLYDESDALE, 1984) de acordo com as respectivas equações:

$$h^* = 360^\circ + \arctg(b^*/a^*) \quad (4)$$

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad (5)$$

2.5. Análises Estatísticas

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e comparação de média pelo teste Tukey para permitir verificar diferenças na porcentagem molar de cada composto fenólico bem como nas concentrações totais referentes as classes de compostos fenólicos (antocianinas, flavonóis e derivados do ácido hidroxicinâmico) analisados por CLAE-DAD-SIE-EMⁿ, durante o armazenamento dos produtos desidratados sob diferentes temperaturas. Estas análises estatísticas foram realizadas no programa estatístico Minitab 17 software (Minitab Inc.).

Os resultados para cada classe de composto referente a cada produto desidratado por CLAE-DAD-SIE-EMⁿ ainda foram submetidos a uma análise multivariada (análise de componentes principais - ACP) para reduzir o número de variáveis bem como a detecção de “*outlier*”, tendências e uma visão global do estudo. Para a construção dos gráficos foram escolhidos os componentes principais (CPs) que permitiram uma melhor separação entre as amostras. No texto foram consideradas as variáveis (compostos fenólicos de cada classe química, bem como

concentrações totais referentes a cada classe) mais correlacionadas com cada CP (“loadings” em “Rotated Component Matrix” > 0,80). Portanto, após o nome do composto fenólico foi descrito em parênteses sua sigla seguida pelo valor de “loadings”. Estas análises foram realizadas utilizando o programa estatístico Statistica (StatSoft Inc., USA), versão 12.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Alteração do perfil qualitativo e quantitativo de antocianinas, flavonóis, e derivados do ácido hidroxicinâmico (DAHC) presentes nos produtos desidratados por CLAE-DAD-SIE-EMⁿ

3.1.1. Antocianinas presentes nos produtos desidratados contendo sucos de uva e de jambolão

As concentrações de antocianinas totais (mg/kg em mv35diglc, em base seca) nos produtos desidratados por secagem em leito de espuma contendo sucos de uva e de jambolão, no tempo de armazenamento inicial (0 dia), foram de 4365 e 2478 (**Tabela 6.1 e 6.2**), respectivamente. Ao comparar estes valores com os obtidos após armazenamento dos produtos desidratados de uva a 120 e 150 dias nas diferentes temperaturas observa-se a 4 °C perdas de 0 e 5%, a 25 °C, perdas de 8 a 19%, e, a 35 °C, perdas entre 36 e 45%, podendo afirmar que, tanto a temperatura quanto o tempo, influenciaram negativamente os conteúdos de antocianinas dos produtos desidratados de uva analisados.

Moser et al. (2017), ao armazenar durante 150 dias pós de uva BRS Violeta com adição de aditivos (maltodextrina e proteínas) obtidos por *spray drying* em diferentes temperaturas (5, 25 e 35 °C), observaram perdas entre 2 e 11% nos pós armazenados nas temperaturas de 5 e 25 °C, respectivamente, enquanto perdas entre 30 e 45% foram calculadas nos pós armazenados na maior temperatura testada, comportamento este semelhante ao encontrado neste trabalho para produto desidratado de suco da mesma cultivar de uva.

Tabela 6.1 - Características espectrais EM/EM das antocianinas identificadas nos produtos desidratados a partir de suco de uva BRS Violeta, por secagem em leito de espuma, analisados em 0, 120 e 150 dias de estocagem a 4, 25 e 35 °C por CLAE-DAD-SIE-EM/EM (modo positivo de ionização), proporção molar (porcentagem de cada antocianina individual em relação ao teor total) e concentração total (em equivalentes de mv35diglc). Dado como valor médio \pm desvio padrão (n = 3).

Antocianina	Íon molecular; íons produtos (m/z)	Tempo (dias)						
		0		120		150		
		Temperatura (°C)						
		-	4	25	35	4	25	35
<i>Antocianinas 3,5-diglicosiladas</i>								
Dp-3,5-diglc	627; 465, 303	13,96 \pm 0,05 a	13,85 \pm 0,04 a	13,95 \pm 0,06 a	13,51 \pm 0,15 b	13,35 \pm 0,05 b	13,54 \pm 0,20 b	12,92 \pm 0,06 c
Cy-3,5-diglc	611; 449, 287	7,16 \pm 0,03 ab	7,22 \pm 0,04 ab	7,30 \pm 0,02 a	7,23 \pm 0,05 ab	6,95 \pm 0,08 c	7,06 \pm 0,11 bc	6,91 \pm 0,05 c
Pt-3,5-diglc	641; 479, 317	13,01 \pm 0,02 a	12,97 \pm 0,05 a	12,93 \pm 0,35 a	12,67 \pm 0,05 ab	12,73 \pm 0,16 ab	12,66 \pm 0,21 ab	12,39 \pm 0,20 b
Pn-3,5-diglc	625; 463, 301	12,04 \pm 0,01 ab	12,09 \pm 0,05 a	11,94 \pm 0,02 abc	11,93 \pm 0,24 abc	11,73 \pm 0,12 ab	12,00 \pm 0,12 abc	11,69 \pm 0,06 c
Mv-3,5-diglc	655; 493, 331	17,93 \pm 0,01 ab	17,86 \pm 0,07 abc	17,39 \pm 0,17 bcd	17,27 \pm 0,28 cd	18,34 \pm 0,16 a	17,40 \pm 0,41 bcd	17,15 \pm 0,24 d
Pt-3-acglc-5-glc	683;521, 479, 317	0,25 \pm 0,01 c	0,24 \pm 0,02 c	0,26 \pm 0,01 abc	0,29 \pm 0,02 ab	0,23 \pm 0,02 c	0,25 \pm 0,02 bc	0,30 \pm 0,00 a
Mv-3-acglc-5-glc	697; 535, 493, 331	0,17 \pm 0,01 bc	0,17 \pm 0,02 c	0,17 \pm 0,03 c	0,15 \pm 0,02 c	0,32 \pm 0,02 a	0,28 \pm 0,01 a	0,22 \pm 0,01 b
Dp-3-c-cmglc-5-glc	773; 611, 465, 303	0,19 \pm 0,00 ab	0,20 \pm 0,00 ab	0,20 \pm 0,01 ab	0,21 \pm 0,02 a	0,19 \pm 0,02 ab	0,17 \pm 0,01 b	0,19 \pm 0,01 ab
Dp-3-t-cmglc-5-glc	773; 611, 465, 303	11,48 \pm 0,10 c	11,58 \pm 0,12 bc	11,91 \pm 0,03 bc	12,79 \pm 0,16 a	11,69 \pm 0,14 bc	12,00 \pm 0,33 b	12,83 \pm 0,04 a
Cy-3-cmglc-5-glc	757; 595, 449, 287	3,64 \pm 0,00 cd	3,77 \pm 0,04 bc	3,80 \pm 0,02 b	4,10 \pm 0,02 a	3,52 \pm 0,02 d	3,73 \pm 0,12 bc	4,04 \pm 0,02 a
Pt-3-cmglc-5-glc	787; 625, 479, 317	4,55 \pm 0,01 c	4,91 \pm 0,05 b	5,04 \pm 0,06 b	5,70 \pm 0,06 a	4,02 \pm 0,12 d	4,32 \pm 0,26 cd	4,90 \pm 0,04 b
Pn-3-cmglc-5-glc	771; 609, 463, 301	1,20 \pm 0,00 cd	1,24 \pm 0,00 bc	1,27 \pm 0,01 b	1,41 \pm 0,02 a	1,18 \pm 0,01 d	1,26 \pm 0,04 b	1,39 \pm 0,01 a
Mv-3-cmglc-5-glc	801; 639, 493, 331	2,64 \pm 0,02 d	2,59 \pm 0,01 d	2,61 \pm 0,02 d	2,96 \pm 0,06 b	2,62 \pm 0,05 d	2,80 \pm 0,08 c	3,16 \pm 0,03 a
Dp-3-cfglc-5-glc	789; 627, 465, 303	0,85 \pm 0,02 a	0,80 \pm 0,02 a	0,82 \pm 0,00 a	0,89 \pm 0,02 a	0,80 \pm 0,05 a	0,81 \pm 0,06 a	0,87 \pm 0,07 a
Cy-3-cfglc-5-glc	773; 611, 449, 287	0,54 \pm 0,03 ab	0,56 \pm 0,03 a	0,56 \pm 0,04 a	0,53 \pm 0,02 ab	0,55 \pm 0,01 a	0,59 \pm 0,01 a	0,49 \pm 0,01 b
<i>Antocianinas 3-monoglicosiladas</i>								
Dp-3-glc	465;303	4,53 \pm 0,05 a	4,36 \pm 0,04 ab	4,24 \pm 0,05 ab	3,52 \pm 0,02 c	4,52 \pm 0,16 a	3,99 \pm 0,44 bc	3,58 \pm 0,05 c
Cy-3-glc	449;287	1,32 \pm 0,03 cd	1,32 \pm 0,08 cd	1,25 \pm 0,05 d	1,03 \pm 0,03 e	1,60 \pm 0,05 a	1,53 \pm 0,05 ab	1,45 \pm 0,05 bc
Pn-3-glc	463; 301	0,45 \pm 0,00 a	0,44 \pm 0,01 a	0,44 \pm 0,00 a	0,45 \pm 0,01 a	0,44 \pm 0,04 a	0,44 \pm 0,02 a	0,46 \pm 0,03 a
Mv-3-glc	493; 331	0,35 \pm 0,01 ab	0,33 \pm 0,00 ab	0,32 \pm 0,01 b	0,33 \pm 0,01 ab	0,39 \pm 0,05 a	0,33 \pm 0,02 ab	0,37 \pm 0,01 ab
Dp-3-acglc	507; 465,303	0,21 \pm 0,03 a	0,22 \pm 0,02 a	0,21 \pm 0,01 a	0,21 \pm 0,01 a	0,21 \pm 0,02 a	0,20 \pm 0,01 a	0,20 \pm 0,01 a
Pt-3-acglc	521; 479, 317	0,05 \pm 0,01 ab	0,04 \pm 0,01 b	0,03 \pm 0,01 b	0,00 \pm 0,00 c	0,07 \pm 0,01 a	0,05 \pm 0,00 ab	0,00 \pm 0,00 c
Dp-3-cmglc	611; 303	2,62 \pm 0,08 b	2,39 \pm 0,01 bc	2,34 \pm 0,10 bc	1,96 \pm 0,18 c	3,46 \pm 0,05 a	3,51 \pm 0,37 a	3,39 \pm 0,11 a
Cy-3-cmglc	595; 287	0,49 \pm 0,05 b	0,59 \pm 0,01 a	0,63 \pm 0,02 a	0,58 \pm 0,03 a	0,62 \pm 0,02 a	0,62 \pm 0,04 a	0,62 \pm 0,01 a
Pt-3-cmglc	625; 317	0,25 \pm 0,02 c	0,26 \pm 0,00 bc	0,27 \pm 0,01 bc	0,25 \pm 0,03 c	0,30 \pm 0,01 ab	0,30 \pm 0,01 ab	0,32 \pm 0,01 a

Pn-3-cmglc	609; 301	0,06±0,00 ab	0,05±0,01 ab	0,05±0,00 ab	0,02±0,04 b	0,09±0,02 a	0,07±0,01 ab	0,08±0,02 a
Mv-3-cmglc	639; 331	0,06±0,00 a	0,06±0,01 a	0,07±0,02 a	0,04±0,06 a	0,10±0,02 a	0,08±0,01 a	0,09±0,00 a
%35diglc		89,62±0,14 bc	90,05±0,11 b	90,15±0,22 b	91,62±0,3 a	88,20±0,07 d	88,88±0,93 cd	89,43±0,19 bc
%3glc		10,38±0,14 bc	9,95±0,11 c	9,85±0,22 c	8,38±0,31 d	11,80±0,07 a	11,12±0,93 ab	10,57±0,19 bc
Antocianinas Totais (mg/kg)		4365,18±1,53 b	4506,97±6,85 a	3995,51±37,73 d	2814,35±15,88 f	4118,53±31,88 c	3534,40±36,64 e	2396,31±39,58 g

Abreviações: Dp, delphinidina; Cy, cianidina; Pt, petunidina; Pn, peonidina; Mv, malvidina; 3,5-diglc, 3,5-diglicosídeo; 3-glc, 3-glicosídeo; diglc, diglicosídeo; acglc, 6"-acetil-glicosídeo; cflgc, 6"-cafeoil-glicosídeo; cmglc, 6"-coumaroil-glicosídeo; c-cmglc, 6"-cis-coumaroil-glicosídeo; t-cmglc, 6"-trans-coumaroil-glicosídeo; Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas pelo teste de Análise de Variância (ANOVA) e teste de comparação múltipla de Tukey a P<0,05.

Tabela 6.2 - Características espectrais EM/EM das antocianinas identificadas nos produtos desidratados a partir de suco de jambolão, por secagem em leito de espuma, analisados em 0, 120 e 150 dias de estocagem a 4, 25 e 35 °C por CLAE-DAD-SIE-EM/EM (modo positivo de ionização), proporção molar (porcentagem de cada antocianina individual em relação ao teor total) e concentração total (em equivalentes de mv35diglc). Dado como valor médio ± desvio padrão (n = 3).

Antocianina	Íon molecular; íons produtos (m/z)	Tempo (dias)								
		0			120			150		
		-	4	25	Temperatura (°C)			4	25	35
<i>Antocianinas 3,5-diglicosiladas</i>										
Dp-3,5-diglc	627; 465, 303	23,46±0,09 ab	23,43±0,08 ab	23,39±0,12 ab	23,61±0,18 a	23,24±0,25 abc	22,71±0,03 c	22,92±0,00 bc		
Cy-3,5-diglc	611; 449, 287	2,82±0,04 ab	2,83±0,03 ab	2,79±0,01 ab	2,86±0,07 a	2,58±0,10 c	2,67±0,11 abc	2,66±0,00 bc		
Pt-3,5-diglc	641; 479, 317	33,79±0,09 a	33,83±0,05 a	33,72±0,10 a	33,62±0,01 a	33,38±0,51 a	33,30±0,22 a	33,08±0,00 a		
Pn-3,5-diglc	625; 463, 301	0,91±0,04 a	0,90±0,03 a	0,91±0,01 a	0,91±0,01 a	0,78±0,07 b	0,85±0,03 ab	0,84±0,00 ab		
Mv-3,5-diglc	655; 493, 331	38,68±0,05 b	38,62±0,03 b	38,81±0,17 ab	38,58±0,30 b	39,60±0,60 ab	39,95±0,19 a	39,98±0,00 a		
<i>Antocianinas 3-monoglicosiladas</i>										
Dp-3-glc	465;303	0,14±0,02 c	0,17±0,03 bc	0,16±0,01 c	0,17±0,02 bc	0,21±0,01 b	0,27±0,01 a	0,27±0,00 a		
Cy-3-glc	449;287	0,00±0,00 a	0,00±0,00 a	0,00±0,00 a	0,00±0,00 a	0,00±0,00 a	0,00±0,00 a	0,00±0,00 a		
Pt-3-glc	479; 317	0,00±0,00 a	0,00±0,00 a	0,00±0,00 a	0,00±0,00 a	0,00±0,00 a	0,00±0,00 a	0,00±0,00 a		
Mv-3-glc	493; 331	0,20±0,01 c	0,21±0,02 abc	0,23±0,02 abc	0,25±0,01 ab	0,21±0,02 bc	0,24±0,03 abc	0,26±0,00 a		
%35diglc		99,66±0,03 a	99,62±0,05 a	99,61±0,02 a	99,57±0,04 a	99,58±0,03 a	99,48±0,04 b	99,46±0,01 b		
%3glc		0,34±0,03 b	0,38±0,05 b	0,39±0,02 b	0,43±0,04 b	0,42±0,03 b	0,52±0,04 a	0,53±0,00 a		
Antocianinas Totais (mg/kg)		2478,75±27,00	2378,78±41,99	2418,78±29,26	2385,93±26,29	2315,96±64,80	2279,87±1,69	2251,23±3,45		
		a	abc	ab	abc	bc	cd	d		

Abreviações: Dp, delphinidina; Cy, cianidina; Pt, petunidina; Pn, peonidina; Mv, malvidina; 3,5-diglc, 3,5-diglicosídeo; 3-glc, 3-glicosídeo. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas pelo teste de Análise de Variância (ANOVA) e teste de comparação múltipla de Tukey a P<0,05.

Para a concentração de antocianinas no produto desidratado de suco de jambolão, não houve diferença estatística ($P>0,05$) entre a amostra inicial e as amostras armazenadas a 120 dias, porém estas diferenciam-se das amostras armazenadas a 150 dias. A 150 dias de armazenamento, a 4 °C não observou-se reduções significativas no conteúdo de antocianinas quando comparado a amostra armazenada na mesma temperatura em 120 dias, porém, a amostra armazenada a 150 dias se diferencia da amostra inicial, tendo uma redução de 7% do seu conteúdo. Pode ser observada ainda reduções de 8 e 9% do conteúdo de antocianinas nas amostras armazenadas a 25 e 35 °C em relação a amostra inicial. Santiago et al. (2015), ao armazenarem produto desidratado de polpa de jambolão a temperatura ambiente, sem adição de nenhum aditivo, observaram uma estabilidade somente até o segundo mês de armazenamento (60 dias) e uma perda de 36% das antocianinas após 5 meses de armazenamento, perdas estas muito maiores do que as observadas no presente trabalho. Estes autores associaram esta perda as reações de oxidação e heterogeneidade da estrutura do material seco, além de possível polimerização das antocianinas monoméricas devido a absorção de água durante o armazenamento.

Os resultados indicam claramente que os produtos desidratados a base de suco de jambolão apresentaram menores perdas de antocianinas ao final do armazenamento quando comparado as obtidas para o produto desidratado contendo suco de uva. Uma das hipóteses para este resultado pode ser devido o produto contendo jambolão conter uma concentração de maltodextrina um pouco maior quando comparada com a presente no produto contendo suco de uva (15 e 20%, nas formulações contendo suco de uva e suco de jambolão, respectivamente). Moser et al. (2017), ao utilizarem diferentes concentrações de maltodextrina e proteína como agentes suportes, observaram que as amostras que continham uma maior quantidade de maltodextrina resultaram em produto contendo antocianinas mais estáveis. Os autores sugeriram que a complexação do cátion flavílico das antocianinas com dextrinas pode ter impedido a transformação destes compostos em outras formas mais instáveis, além da maltodextrina ter um efeito estabilizador adicional devido à sua capacidade de reduzir a mobilidade dos componentes da formulação do produto que são higroscópicos e, portanto, os produtos absorvem menos a água, reduzindo as reações de degradação. Duangmal; Saicheua e

Sueeprasan (2008) também observaram que a maltodextrina teve um efeito estabilizador maior das antocianinas durante a armazenagem de produto desidratado por liofilização de extrato de rosélia, quando comparado ao produto desidratado que tinha como aditivo a trealose.

Outro fator relevante que deve ter auxiliado na preservação das antocianinas presentes no produto contendo suco de jambolão pode estar relacionada ao fato deste fruto conter considerável concentração de taninos que são potentes antioxidantes e podem reacionar com o oxigênio presente na embalagem minimizando possíveis reações oxidativas com as antocianinas.

O perfil molar do produto desidratado contendo suco de uva, no tempo inicial e em 120 e 150 dias de armazenamento, nas três temperaturas testadas, estão apresentados na **Tabela 6.1**. Foram detectadas 26 antocianinas derivadas da delphinidina (dp), cianidina (cy), petunidina (pt), peonidina (pn) e malvidina (mv): os 3,5-diglicosídeos não acilados e os correspondentes derivados cumaril, acetil (somente da pt e mv) e cafeil (somente da df e cy); e os 3-glicosídeos não acilados (menos a correspondente da pt) e os correspondentes derivados cumaril e acetil somente das agliconas df e pt. Perfil um pouco diferente do encontrado por Rebello et al. (2013) na casca e na polpa da uva BRS Violeta (total de 31 antocianinas) e por Moser et al. (2017) ao caracterizarem as antocianinas presentes em produto desidratado contendo suco de uva BRS Violeta por *spray drying* (total de 21 antocianinas).

Há uma maior proporção de antocianinas diglicosiladas (88,88 a 91,15%) do que monoglicosiladas (8,38 a 11,12%), sendo observado uma diminuição das mono e aumento das diglicosiladas com o aumento da temperatura nos tempos analisados, provavelmente pela maior termolabilidade das monoglicosiladas em comparação as antocianinas diglicosiladas. Porém, em 150 dias há uma quantidade maior de monoglicosiladas quando comparado a presente em 120 dias, devido ao aumento a proporção molar de algumas antocianinas monoglicosiladas, com destaque para as antocianinas cumariladas derivadas da delphinidina, peonidina e petunidina e para cianidina-3-glicosídeo. De forma geral, pode ser observado uma perda maior de antocianinas não aciladas e aumento das aciladas com o aumento do tempo e/ou da temperatura.

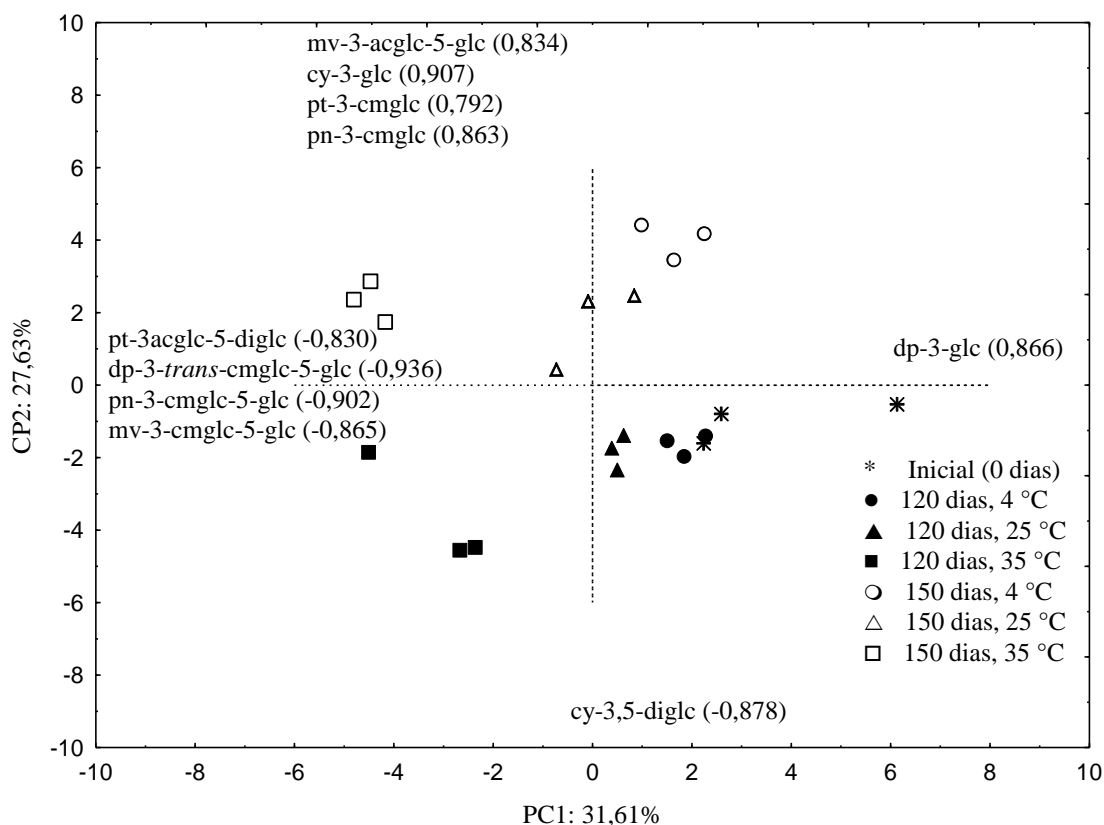
Uma análise multivariada (análise de componentes principais - ACP) para a classe de antocianinas presentes no produto desidratado contendo suco de uva foi realizada e para a construção dos gráficos foram escolhidos os CPs que permitiram uma melhor separação entre as amostras.

Na **Figura 6.1** foi possível a diferenciação das amostras em relação a temperatura no primeiro componente principal (CP1) e em relação ao tempo no segundo componente principal (CP2). O CP1 explicou 31,61% da variação, enquanto o CP 2 explicou 27,63%, totalizando 59,24% da variação. As amostras no tempo inicial (0 dias) juntamente com as armazenadas a 4 e 25 °C (menores temperaturas) a 120 e 150 dias estão alocadas na parte positiva do CP1 (exceto por duas amostras a 25 °C, 150 dias) enquanto as amostras armazenadas a 120 e 150 dias a 35 °C estão alocadas na parte negativa do CP1. Já as amostras no tempo zero e armazenadas a 120 dias, em todas as temperaturas testadas estão alocadas na parte negativa da CP2, enquanto que as amostras a 150 dias também em todas as temperaturas testadas, estão alocadas na parte positiva da CP2.

A proporção molar referente a delphinidina 3-glicosídeo (3-glc) está correlacionada a parte positiva da CP1, onde estão localizadas as amostras no tempo inicial e as armazenadas nas menores temperaturas (4 e 25 °C) em 120 dias e as armazenadas a 4°C em 150 dias. Este resultado já era esperado uma vez que esta antocianina é muito termolábil.

Na parte negativa do CP1 estão mais correlacionadas as proporções molares referentes as antocianinas diglicosiladas aciladas e, especialmente as cumariladas, pois estas tiveram suas percentagens molares aumentadas na temperatura de 35 °C. Comportamento similar foi relatado por Lago Vanzela et al. (2014) ao avaliarem a evolução das antocianinas em vinho de uva BRS Violeta durante o armazenamento acelerado das diferentes temperaturas (15, 25, 35 e 50 °C). Os autores verificaram que as antocianinas não-aciladas, principalmente os derivados de delphinidina e petunidina foram menos estáveis em relação a cianidina, peonidina e malvidina, assim como as cumariladas em relação as respectivas não aciladas.

Figura 6.1 - Análise de componentes principais aplicada às proporções molares das antocianinas presentes nos produtos desidratados contendo suco de uva BRS Violeta em relação ao tempo (0, 120 e 150 dias) e temperatura (4, 25 e 35 °C) de armazenamento.



Na parte negativa do CP2 estão mais correlacionadas as proporções molares referentes as antocianinas monoglicosiladas aumentadas derivadas da petunidina e da peonidina, a malvidina diglicosilada acetilada e a cianidina monoglicosilada. Já era esperado que as antocianinas cumariladas eram mais resistentes as degradações térmicas. A proporção molar da cy-3-glc, provavelmente, aumentou no tempo de 150 dias em todas as temperaturas, devido a diminuição mais pronunciada da proporção molar de outras antocianinas tal como as derivadas da delphinidina.

Na parte positiva do CP2 está mais correlacionada a proporção molar referente a cianidina diglicosilada não acilada. Isto possivelmente deve-se ao fato desta antocianinas sua proporção molar ter permanecido nos primeiros de 120 dias de armazenamento praticamente estável e, posteriormente, ter sofrido uma redução após 150 dias.

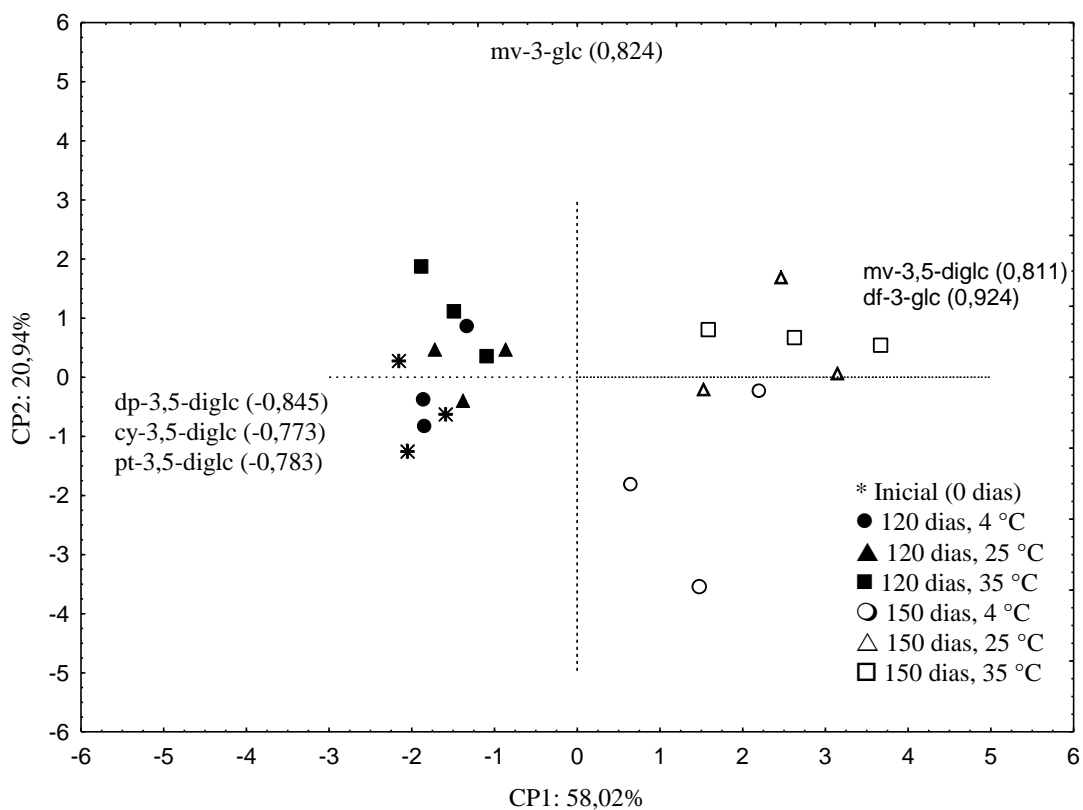
Com relação ao perfil molar do produto desidratado contendo jambolão, foram detectadas no total 9 antocianinas (**Tabela 6.2**): as derivadas não aciladas

diglicosiladas da dp, cy, pt, pn e mv, assim como as derivadas monoglicosiladas das mesmas agliconas, exceto a da pn. Este perfil foi idêntico ao anteriormente descrito por Tavares et al. (2016). Há uma maior proporção de antocianinas diglicosiladas (99,47 a 99,62%), dependendo do tempo e temperatura de estocagem, tendo diferença estatística ($P > 0,05$) entre as amostras somente na temperatura de 25 e 35 °C no tempo de 150 dias de armazenamento.

Após análise de ACP para a proporção molar das antocianinas presentes nos produtos desidratados contendo suco de jambolão (**Figura 6.2**) foi possível verificar a diferenciação das amostras em relação ao tempo na CP1 e em relação a temperatura na CP2. O CP1 explicou 58,02% da variação e o CP 2 explicou 20,94%, totalizando 78,96% da variação. Na parte negativa do CP1 estão alocadas as amostras iniciais e de 120 dias de armazenamento em todas as temperaturas, e estão correlacionadas as proporções molares das antocianinas diglicosiladas não aciladas derivadas da dp, cy e pt. Estas antocianinas tiveram suas proporções molares reduzidas após 150 dias de armazenamento. Na parte positiva do CP 1 estão alocadas as amostras com 150 dias de armazenamento em todas as temperaturas, onde estão correlacionadas as proporções molares da df-3-glc e a mv-3,5-diglc, que aumentaram suas proporções molares neste tempo em todas as temperaturas de armazenamento. Esta antocianina diglicosilada é a majoritária e considerada a mais termoestável entre as antocianinas presentes, pois é uma antocianina trissubstituída metoxilada.

Já na parte negativa do CP 2 estão alocadas a maior parte das amostras de 120 e 150 dias de armazenamento a 4 °C e duas das amostras iniciais (tempo 0 dias), enquanto que na parte positiva do CP2 estão localizadas a quase totalidade das amostras armazenadas a 25 e 35 °C. A única proporção molar correlacionada ao CP2 foi a mv3glc, que está alocada na parte positiva. O aumento da proporção molar desta antocianina nestas amostras pode estar relacionado a sua maior termorresistência as maiores temperaturas (25 e 35 °C) em comparação as outras antocianinas identificadas.

Figura 6.2 - Análise de componentes principais aplicada às proporções molares das antocianinas presentes no produto desidratado contendo suco de jambolão em relação ao tempo (0, 120 e 150 dias) e temperatura (4, 25 e 35 °C) de armazenamento.



3.1.2. Flavonóis presentes nos produtos desidratados de suco de uva e de jambolão

Os produtos desidratados contendo suco de uva e suco de jambolão por secagem em leito de espuma obtiveram concentração de flavonóis de aproximadamente 203 (mg/kg em Q3glc) (**Tabela 6.3**) e 96 (mg/kg em M3glc) (**Tabela 6.4**), respectivamente, no tempo inicial de armazenamento.

Tabela 6.3 - Características espectrais EM/EM dos flavonóis identificados nos produtos desidratados a partir de suco de uva BRS Violeta por secagem em leito de espuma, analisados em 0, 120 e 150 dias de armazenamento a 4, 25 e 35 °C por CLAE-DAD-SIE-EM/EM (modo negativo de ionização), proporção molar (porcentagem de cada flavonol individual em relação ao teor total) e concentração total (em equivalentes de Q3glc. Dado como valor médio \pm desvio padrão (n = 3).

Flavonol	Íon molecular; íons produtos (m/z)	Tempo (dias)						
		0	120				150	
		-	4	25	Temperatura (°C)		25	35
					35	4		
M-3glcU	493; 317	81,37 \pm 0,06 b	83,84 \pm 0,54 a	84,04 \pm 0,41 a	84,01 \pm 0,60 a	79,10 \pm 0,04 c	79,11 \pm 0,93 c	79,42 \pm 0,53 bc
Q-3glcU	477; 301	14,17 \pm 0,25 b	14,31 \pm 0,12 b	14,55 \pm 0,00 b	15,49 \pm 0,58 a	14,66 \pm 0,22 b	14,69 \pm 0,15 b	14,72 \pm 0,17 b
M livre	317; 317	4,46 \pm 0,19 c	0,00 \pm 0,00 d	0,00 \pm 0,00 d	0,00 \pm 0,00 d	5,79 \pm 0,08 a	5,71 \pm 0,31 ab	5,30 \pm 0,26 b
Q livre	301; 301	0,00 \pm 0,00 b	1,33 \pm 0,55 a	1,10 \pm 0,39 a	0,00 \pm 0,00 b	0,00 \pm 0,00 b	0,00 \pm 0,00 b	0,00 \pm 0,00 b
I livre	315; 315	0,00 \pm 0,00 a	0,51 \pm 0,11 a	0,31 \pm 0,03 a	0,50 \pm 0,02 a	0,46 \pm 0,34 a	0,49 \pm 0,55 a	0,56 \pm 0,16 a
M-tipo		85,83 \pm 0,25 a	83,84 \pm 0,54 c	84,04 \pm 0,41 bc	84,01 \pm 0,60 bc	84,88 \pm 0,12 ab	84,82 \pm 0,62 abc	84,72 \pm 0,31 bc
Q-tipo		14,17 \pm 0,25 b	15,65 \pm 0,43 a	15,65 \pm 0,38 a	15,49 \pm 0,58 a	14,66 \pm 0,22 b	14,69 \pm 0,15 b	14,72 \pm 0,17 b
I-tipo		0,00 \pm 0,00 a	0,51 \pm 0,11 a	0,31 \pm 0,03 a	0,50 \pm 0,02 a	0,46 \pm 0,34 a	0,49 \pm 0,55 a	0,56 \pm 0,16 a
% de hidrólise		4,46 \pm 0,19 b	1,85 \pm 0,65 c	1,41 \pm 0,41 cd	0,50 \pm 0,02 d	6,25 \pm 0,26 a	6,20 \pm 0,85 a	5,86 \pm 0,36a
Flavonóis totais (mg/kg)		203,33 \pm 6,10 a	174,48 \pm 4,14 a	178,74 \pm 9,42 a	171,84 \pm 3,16 a	190,79 \pm 14,52 a	197,37 \pm 14,30 a	194,89 \pm 13,64 a

Abreviações: Abreviações: M, miricetina; Q, quercetina; I, isoramnetina; glcU: glucurônido. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas pelo teste de Análise de Variância (ANOVA) e teste de comparação múltipla de Tukey a $P < 0,05$.

Tabela 6.4 - Características espectrais EM/EM dos flavonóis identificados nos produtos desidratados a partir de suco de jambolão por secagem em leito de espuma, analisados em 0, 120 e 150 dias de armazenamento a 4, 25 e 35 °C por CLAE-DAD-SIE-EM/EM (modo negativo de ionização), proporção molar (porcentagem de cada flavonol individual em relação ao teor total) e concentração total (em equivalentes de M3glc). Dado como valor médio \pm desvio padrão (n = 3).

Flavonol	Íon molecular; íons produtos (m/z)	Tempo (dias)						
		0	120				150	
		-	4	25	Temperatura (°C)		25	35
					35	4		
M-3glcU	493; 317	1,23 \pm 0,12 c	2,54 \pm 0,02 ab	2,79 \pm 0,14 a	2,86 \pm 0,17 a	2,04 \pm 0,04 ab	2,72 \pm 0,14 a	2,80 \pm 0,49 a
M-3-gal	479;317	1,25 \pm 0,03 ab	1,22 \pm 0,03 b	1,29 \pm 0,02 ab	1,37 \pm 0,10 a	1,16 \pm 0,05 b	1,16 \pm 0,02 b	1,23 \pm 0,04 b
M-3-glc	479;317	69,45 \pm 0,25 a	66,51 \pm 1,10 b	67,34 \pm 0,03 ab	67,53 \pm 0,67 ab	68,42 \pm 1,40 ab	67,05 \pm 0,52 ab	67,34 \pm 1,40 ab
M-3-rhm	463;317	10,07 \pm 0,03 a	9,27 \pm 0,13 a	9,23 \pm 0,12 a	9,43 \pm 0,19 a	9,75 \pm 0,75 a	9,68 \pm 0,20 a	9,53 \pm 0,54 a
L-3glc	493; 331	3,75 \pm 0,05 b	5,30 \pm 1,18 a	4,22 \pm 0,13 ab	4,09 \pm 0,17 ab	3,97 \pm 0,29 b	3,92 \pm 0,05 b	3,77 \pm 0,09 b
S-3gal	507; 345	2,31 \pm 0,18 a	2,67 \pm 0, 53 a	2,19 \pm 0,06 a	2,17 \pm 0,02 a	2,33 \pm 0,08 a	2,28 \pm 0,04 a	2,17 \pm 0,04 a
S-3glc	507; 345	1,51 \pm 0,01 ab	1,93 \pm 0,30 a	1,62 \pm 0,03 ab	1,50 \pm 0,11 b	1,51 \pm 0,22 b	1,56 \pm 0,09 ab	1,40 \pm 0,08 b
M livre	317; 317	9,97 \pm 0,34 a	9,50 \pm 0,83 a	10,21 \pm 0,03 a	10,01 \pm 0,63 a	10,08 \pm 1,33 a	10,68 \pm 0,34 a	10,87 \pm 1,14 a
L livre	331; 331	0,46 \pm 0,02 a	0,70 \pm 0,10 a	0,68 \pm 0,13 a	0,67 \pm 0,12 a	0,50 \pm 0,23 a	0,52 \pm 0,06 a	0,54 \pm 0,19 a
S livre	345; 345	0,00 \pm 0,00 b	0,35 \pm 0,04 a	0,42 \pm 0,03 a	0,37 \pm 0,05 a	0,24 \pm 0,16 ab	0,42 \pm 0,07 a	0,34 \pm 0,19 a
M-tipo		91,97 \pm 0,15 a	89,05 \pm 2,07 b	90,87 \pm 0,25 ab	91,20 \pm 0,47 ab	91,46 \pm 0,83 ab	91,30 \pm 0,22 ab	91,77 \pm 0,38 a
L-tipo		4,21 \pm 0,02 b	6,00 \pm 1,28 a	4,90 \pm 0,26 ab	4,76 \pm 0,30 ab	4,46 \pm 0,53 b	4,45 \pm 0,11 b	4,32 \pm 0,16 b
S-tipo		3,82 \pm 0,24 b	4,95 \pm 1,11 a	4,23 \pm 0,01 ab	4,04 \pm 0,25 ab	4,08 \pm 0,43 ab	4,26 \pm 0,16 ab	3,91 \pm 0,23 b
% hidrólise		10,41 \pm 0,32 a	10,55 \pm 0,77 a	11,31 \pm 0,19 a	11,05 \pm 0,83 a	10,83 \pm 1,73 a	11,62 \pm 0,47 a	11,75 \pm 1,49 a
Flavonóis totais (mg/kg)		96,26 \pm 6,91 a	91,79 \pm 6,36 a	97,70 \pm 3,01 a	96,62 \pm 3,33 a	96,84 \pm 0,58 a	97,90 \pm 3,32 a	98,89 \pm 0,93 a

Abreviações: M, miricetina; L, laricitrina; S, siringetina; glcU: glucurônido, gal: galactosídeo; glc: glicosídeo; rhm: ramnosídeo; pent: pentosídeo. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas pelo teste de Análise de Variância (ANOVA) e teste de comparação múltipla de Tukey a P<0,05.

Ao analisar estes produtos a 120 e 150 dias de armazenamento nas três temperaturas testadas, não se observou diferença significativa ($P > 0,05$) nas concentrações de flavonóis, o que demonstra uma estabilidade destes compostos durante o armazenamento. Sabe-se que os flavonóis têm a capacidade de formar complexos de copigmentação com antocianinas (BARCIA et al., 2014; CASTILLO-MUÑOZ et al., 2009; LAGO-VANZELA et al., 2014), o que pode ter auxiliado para esta melhor preservação dos compostos. Apesar de haver oxigênio presente na embalagem, este estava em pequena quantidade, não sendo suficiente para influenciar negativamente os flavonóis devido a reações oxidativas indesejáveis durante a o armazenamento

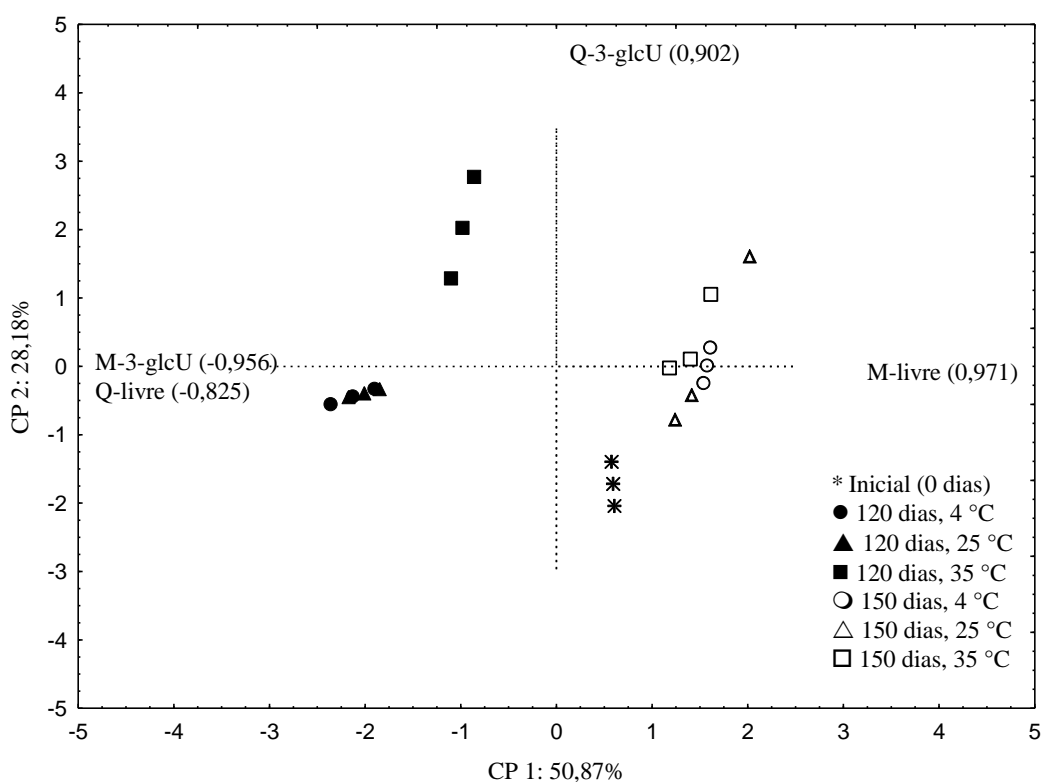
O perfil de flavonóis do produto desidratado de suco de uva está apresentado na **Tabela 6.3** e incluem derivados glucuronídeos (glcU) da miricetina (M), quercetina (Q), assim como M, Q e isoramnetina (I) na forma livre, inclusive na amostra inicial (tempo 0). Outros autores ainda relatam a presença de derivados 3-glicosídeos (3-glc) da M, Q, I, além de laricitrina (L) e siringetina (S) e derivados 3-galactosídeo (3-gal) da M e Q na uva BRS Violeta (BARCIA et al., 2014; MOSER et al., 2017b; REBELLO et al., 2013). Esta diferença do perfil molar pode ser devido a degradação durante a extração do suco e produção do pó, uma vez que são empregadas altas temperaturas durante os processos.

Não houve alteração do perfil molar ao final dos 150 dias de armazenamento em nenhuma temperatura, porém, de forma geral há uma diminuição da proporção molar dos flavonóis glcU e aumento dos flavonóis na forma livre. A 120 dias pode ser observado um comportamento inverso, o que se deve a degradação dos flavonóis na forma livre neste tempo de armazenamento, proporcionando um aumento da proporção molar dos derivados glcU e diminuição dos flavonóis na forma livre, principalmente a M, que é mais instável.

Este comportamento pode ser comprovado ao observar a **Figura 6.3**, no qual está apresentada a ACP para a proporção molar dos flavonóis presentes nos produtos desidratados contendo suco de uva, onde o primeiro componente principal (CP 1) explicou 50,87% da variação e o CP 2 explicou 28,18%, totalizando 87,05% da variação. Na parte positiva do CP 1 estão alocadas as amostras com 150 dias de armazenamento em todas as temperaturas e as amostras iniciais (0 dias), no qual estão correlacionadas as proporções molares da M livre. Esta aglicona livre formada

durante o processamento do produto é muito instável e, provavelmente, degradou até 120 dias de armazenamento e a 150 dias voltou a formar devido a hidrólise da M3glc. Já na parte negativa do CP1 estão alocadas as amostras iniciais e de 120 dias de armazenamento em todas as temperaturas, e estão relacionadas as proporções molares do flavonol M-glcU e Q na forma livre. Estes resultados reforçam que nos produtos armazenados a 120 dias nas três temperaturas o flavonol majoritário é predominante e que ocorreu hidrólise marcante do segundo composto mais abundante no produto. Na parte positiva do CP 2 estão alocadas as amostras de 120 e 150 dias de armazenamento a 35 °C e algumas das repetições das outras temperaturas a 150 dias, sendo correlacionada a Q-3-glcU, enquanto que na parte negativa estão alocadas as demais amostras.

Figura 6.3 - Análise de componentes principais aplicada às proporções molares dos flavonóis presentes no produto desidratado contendo suco de uva em relação ao tempo (0, 120 e 150 dias) e temperatura (4, 25 e 35 °C) de armazenamento.



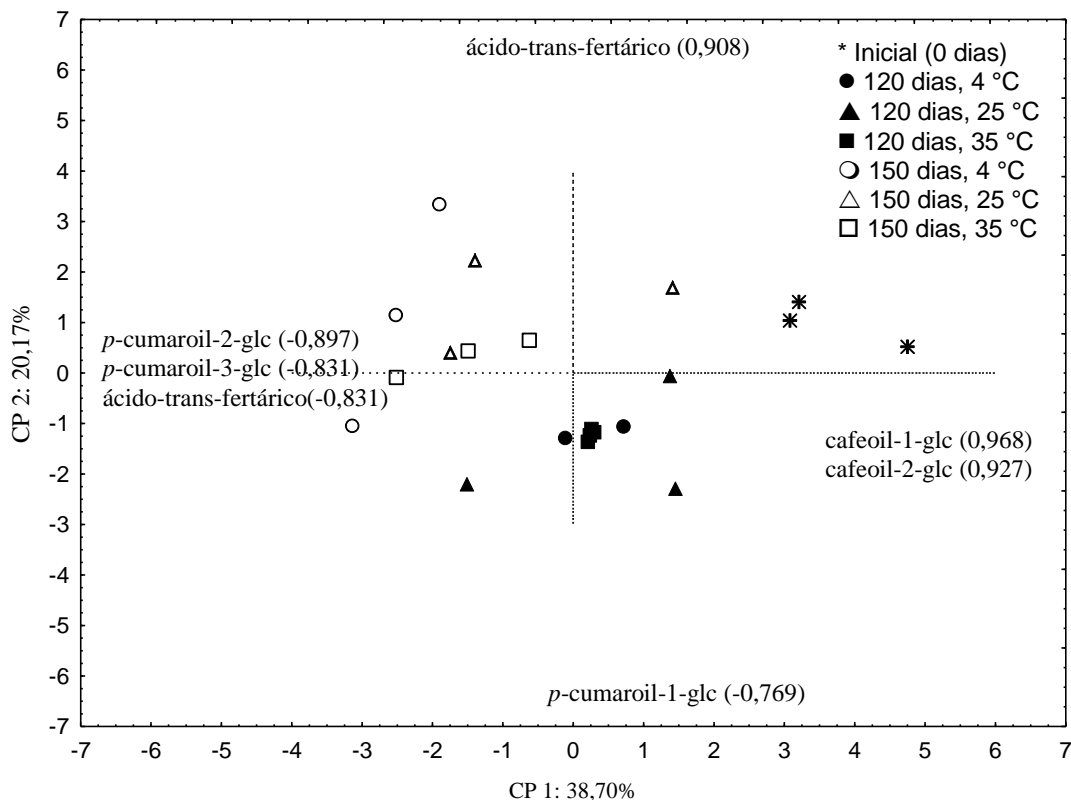
O perfil de flavonóis do produto desidratado contendo suco de jambolão está apresentado na **Tabela 6.5** onde foram identificados: os derivados 3-glc da M, L e S;

3-gal da M e S; e derivados 3-glcU e 3-raminosídeo (3-rhm) da M, além de todos estes flavonóis na forma livre, sendo os flavonóis derivados da M aqueles predominantes em todas as amostras (89 a 91%). Este perfil de flavonóis apresentado foi similar ao relatado por Tavares et al. (2016) no fruto do jabolão, com exceção do derivado pentosídico da M e galactosídico da L, que não foram identificadas em nenhuma das amostras deste trabalho.

Não houve alteração do perfil molar dos flavonóis ao final dos 150 dias de armazenamento em nenhuma temperatura, porém, há uma oscilação da proporção molares nos três tempos analisados, assim como ocorreu nas amostras de produtos desidratados de uva. É observado diferença estatística ($P < 0,05$) entre os perfis molares das amostras, sendo mais frequente entre a amostra inicial e as amostras armazenadas a 120 e 150 dias, porém menos frequente entre estas últimas. Não foi observado também diferença estatística entre a porcentagem de hidrólise.

Este comportamento pode ser comprovado ao observar a ACP para a proporção molar dos flavonóis presentes nos pós armazenados de jabolão apresentados na **Figura 6.4**, onde o primeiro componente principal (CP 1) explicou 49,36% da variação e o CP 2 explicou 28,38%, totalizando 77,74% da variação. Na parte positiva do CP 1 estão alocadas as amostras iniciais (0 dias), bem como as amostras armazenadas por 150 dias a 4 e 35 °C, onde estão correlacionadas as proporções molares da M-glcU e M-rhm, enquanto que na parte negativa do CP1 estão alocadas principalmente as amostras armazenadas por 120 dias, nas três temperaturas testadas, no qual estão correlacionadas a laricitrina e a siringetina na forma livre. Na parte positiva do CP 2 estão alocadas as amostras iniciais e duas repetições das amostras armazenadas por 120 e 150 dias a 4 °C, onde está correlacionada a proporção molar da S-3-gal, enquanto que na parte negativa do CP 2 estão alocadas as amostras armazenadas por 120 e 150 dias a 35 °C, no qual está correlacionada a M livre.

Figura 6.4 - Análise de componentes principais aplicada às proporções molares dos flavonóis presentes no produto desidratado contendo suco de jambolão em relação ao tempo (0, 120 e 150 dias) e temperatura (4, 25 e 35 °C) de armazenamento.



3.1.3. Derivados do ácido hidroxicinâmico (DAHC) para os produtos desidratados de uva

Os produtos desidratados de suco de uva por secagem em leito de espuma obtiveram concentração de derivados do ácido hidroxicinâmico (DAHC) de aproximadamente 448 (mg/kg em ácido caftárico) no tempo inicial (**Tabela 6.5**). Observou-se diferença significativa ($P > 0,05$) na concentração de DAHC no produto desidratado contendo suco de uva da amostra inicial e das amostras armazenadas a partir de 120 dias a 25 °C, ocorrendo perdas de 28 a 38%, provavelmente por reações de oxidação aceleradas pela temperatura.

Tabela 6.5- Características espectrais EM/EM dos derivados do ácido hidroxicinâmico (DAHC) identificados nos produtos desidratados a partir de uva BRS Violeta por secagem em leito de espuma, analisados em 0, 120 e 150 dias de estocagem a 4, 25 e 35 °C por CLAE-DAD-SIE-EM/EM (modo negativo de ionização), proporção molar (porcentagem de cada DAHC individual em relação ao teor total) e concentração total (em equivalentes de ácido caftárico). Dado como valor médio \pm desvio padrão (n = 3).

DAHC	Íon molecular; íons produtos (m/z)	Tempo (dias)						
		0		120		150		
		-	4	25	Temperatura (°C)			
			4	25	35	4	25	35
GRP		26,17 \pm 5,93 ab	23,70 \pm 5,17 ab	24,43 \pm 2,78 ab	24,75 \pm 1,74 ab	26,53 \pm 1,14 ab	18,13 \pm 1,62 b	29,71 \pm 2,88 a
ácido <i>trans</i> -caftárico	311; 179, 149, 135	4,94 \pm 0,71 b	8,68 \pm 1,09 ab	8,83 \pm 1,07 a	8,33 \pm 1,26 ab	7,86 \pm 1,59 ab	6,67 \pm 1,39 ab	6,87 \pm 2,06 ab
cafeil-1-glc	341; 179, 161, 135	2,62 \pm 0,49 b	2,61 \pm 0,12 b	2,64 \pm 0,63 b	2,81 \pm 0,19 a	3,91 \pm 0,15 ab	3,26 \pm 0,70 ab	3,41 \pm 0,39 ab
cafeil-2-glc	341; 179, 161, 135	0,89 \pm 0,15 b	1,33 \pm 0,18 ab	1,31 \pm 0,14 ab	1,44 \pm 0,15 ab	1,71 \pm 0,37 a	1,80 \pm 0,24 a	1,76 \pm 0,40 a
cafeil-3-glc	341; 179, 161, 135	1,27 \pm 0,19 b	3,20 \pm 0,01 a	3,15 \pm 1,16 a	2,74 \pm 0,32 ab	4,11 \pm 0,34 a	3,72 \pm 1,09 a	3,71 \pm 0,61 a
ácido <i>trans</i> -cutárico	325; 193, 149, 119	0,98 \pm 0,17 b	1,46 \pm 0,14 ab	1,60 \pm 0,31 a	1,56 \pm 0,01 a	1,32 \pm 0,27 ab	1,36 \pm 0,25 ab	1,30 \pm 0,05 ab
ácido <i>cis</i> -cutárico	325; 193, 149, 119	1,78 \pm 0,43 a	1,29 \pm 0,04 a	1,85 \pm 0,46 a	1,58 \pm 0,23 a	1,90 \pm 0,15 a	1,91 \pm 0,45 a	1,80 \pm 0,18 a
<i>p</i> -cumaril-1-glc	325; 163, 145	32,71 \pm 3,38 a	27,91 \pm 1,82 ab	24,79 \pm 3,87 abc	26,89 \pm 0,47 abc	20,79 \pm 1,57 bc	30,69 \pm 5,01 a	18,90 \pm 1,14 c
<i>p</i> -cumaril-2-glc	325; 163, 145	7,22 \pm 1,07 f	11,45 \pm 0,99 cd	8,76 \pm 0,84 ef	10,06 \pm 1,37 de	16,16 \pm 0,35 a	14,19 \pm 0,92 ab	13,31 \pm 0,69 bc
<i>p</i> -cumaril-3-glc	325; 163, 145	1,06 \pm 0,15 a	1,27 \pm 0,15 a	1,47 \pm 0,18 a	1,55 \pm 0,17 a	1,31 \pm 0,74 a	0,90 \pm 0,27 a	1,70 \pm 0,09 a
ácido <i>trans</i> -fertárico	325; 193, 149	20,35 \pm 5,69 a	17,08 \pm 0,91 a	21,17 \pm 0,93 a	18,29 \pm 1,97 a	14,40 \pm 1,48 a	17,38 \pm 1,46 a	17,54 \pm 0,71 a
% caféico		35,89 \pm 5,67 ab	39,53 \pm 3,79 abc	40,35 \pm 3,62 abc	40,07 \pm 0,18 abc	44,12 \pm 2,55 ab	33,57 \pm 2,21 c	45,45 \pm 1,49 a
% cumárico		43,76 \pm 3,82 ab	43,38 \pm 2,88 ab	38,48 \pm 3,15 b	41,64 \pm 1,79 ab	41,48 \pm 1,07 ab	49,05 \pm 3,57 a	37,01 \pm 1,73 b
% ferúlico		20,35 \pm 5,69 a	17,08 \pm 0,91 a	21,17 \pm 0,93 a	18,29 \pm 1,97 a	14,40 \pm 1,48 a	17,38 \pm 1,46 a	17,54 \pm 0,71 a
DAHCs (mg/kg)		448,05 \pm 38,98 a	367,38 \pm 2,24 ab	298,14 \pm 19,35 b	321,57 \pm 28,88 b	277,44 \pm 7,68 b	292,63 \pm 17,46 b	320,34 \pm 26,13 b

Abreviações: GRP, 2-S-glutationil-*trans*-caftárico; glc, glicosídeo. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas pelo teste de Análise de Variância (ANOVA) e teste de comparação múltipla de Tukey a P<0,05.

Moser et al. (2017) ao produzirem pós a partir do suco de uva BRS Violeta com adição de aditivos utilizando a técnica de *spray drying* e avaliarem o teor de DAHC em 150 dias de armazenamento a 5, 25 e 35 °C, observaram que todas as amostras diferiram entre si quanto ao tempo de armazenamento, mas não quanto a temperatura, observando uma redução de 56% no conteúdo destes compostos presentes na formulação com menor concentração de aditivos. Os autores relataram que os produtos que continham menores concentrações de aditivos, especialmente maltodextrinas, serem mais higroscópicos, o que poderia facilitar mais o desencadeamento das reações de degradação.

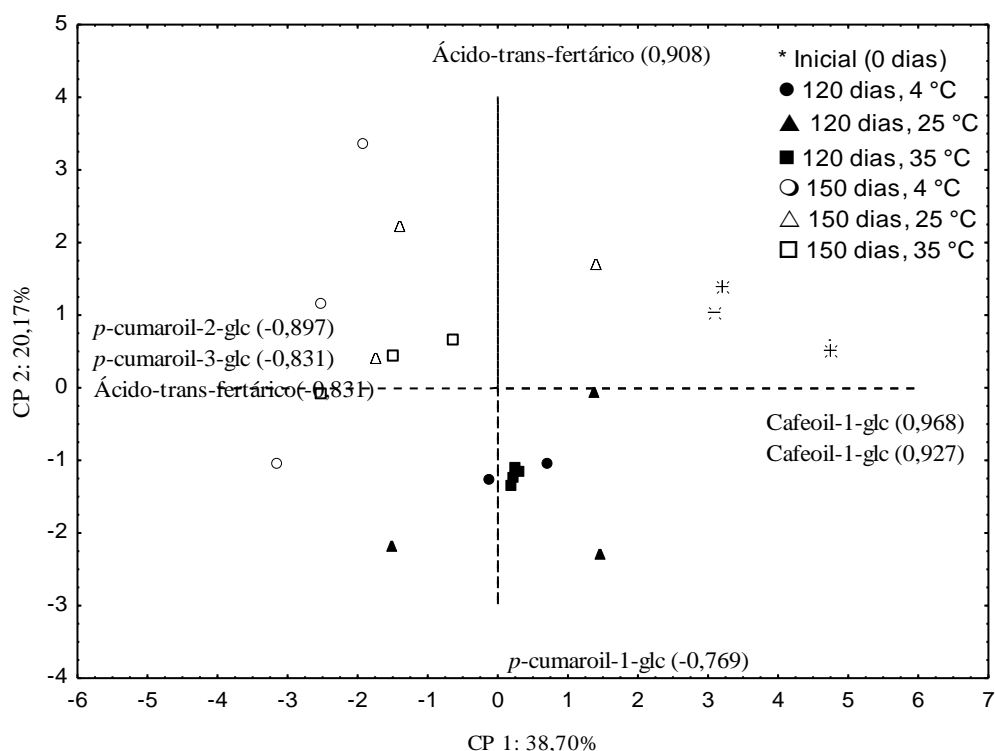
Na uva, suco e produtos desidratados foram encontrados onze tipos de DAHCs, apresentados na **Tabela 6.5**: ácido *trans*-caftárico, três isômeros de cafeil-glicose (cafeil-1-glicose, cafeil-2-glicose e cafeil-3-glicose), dois isômeros do ácido cutárico (ácido *trans*-cutárico e ácido *cis*-cutárico), três isômeros do *p*-cumaril-glicose (*p*-cumaril-1-glicose, *p*-cumaril-2-glicose e *p*-cumaril-3-glicose) e dois isômeros do ácido fertárico (ácido *trans*-fertárico e ácido *cis*-fertárico). Os mesmos encontrados por Rebello et al. (2013) ao estudar os DAHCs presentes nas diferentes partes da uva BRS Violeta.

Não houve alteração do perfil molar dos DAHC ao final dos 150 dias de armazenamento em nenhuma temperatura, porém, há uma oscilação da proporção molares nos três tempos analisados. É observado uma diminuição, principalmente, do *p*-cumaril-1-glc que está em grande quantidade na amostra inicial. Este comportamento pode ser comprovado ao observar a ACP para a proporção molar dos DAHC presentes nos pós (**Figura 6.5**), onde o primeiro componente principal (CP 1) explicou 38,70% da variação e o CP 2 explicou 20,17%, totalizando 58,77% da variação.

Na parte positiva do CP 1 estão localizadas as amostras iniciais (0 dias) e a maior parte das amostras armazenadas a 120 dias nas três temperaturas testadas, onde estão correlacionadas as proporções molares dos isômeros cafeil 1 e 2-glicose, bem como o ácido *trans*-fertárico, enquanto que na parte negativa do CP 1 estão alocadas quase todas as amostras armazenadas a 150 dias nas três temperaturas testadas, no qual estão correlacionados os isômeros *p*-cumaril 2 e 3-glicose. Na parte positiva do CP 2 estão alocadas as amostras iniciais e a maioria das amostras armazenadas a 150 dias nas três temperaturas testadas, sendo correlacionado

proporção molar referente ao ácido *trans*-ferrárico enquanto na parte negativa do CP 2 estão alocadas as amostras armazenadas a 120 dias nas três temperaturas testadas, com correlação do composto *p*-cumaril-1-glicose.

Figura 6.5. Análise de componentes principais aplicada às proporções molares dos derivados do ácido hidroxicinâmico no produto desidratado contendo suco de jambolão em relação ao tempo (0, 120 e 150 dias) e temperatura (4, 25 e 35 °C) de armazenamento.

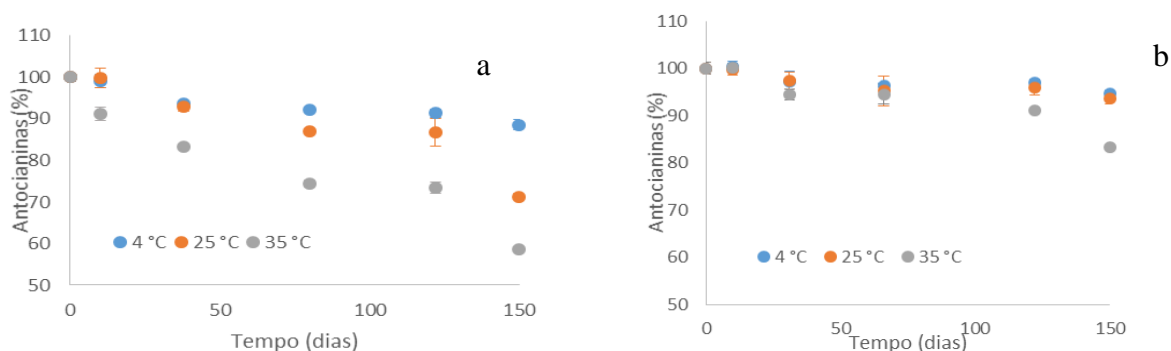


3.2. Evolução dos compostos fenólicos totais (CFT), antocianinas totais (AT) e poliméricas (AP) atividade antioxidante (AA) e cor

3.2.1. Antocianinas totais (AT) e polimerizadas (AP)

A fim de estudar o efeito do tempo e da temperatura separadamente, as quantidades de antocianinas no início do tempo de armazenamento foram consideradas 100%, excluindo as diferenças nas concentrações de antocianinas entre os produtos desidratados das duas frutas (uva e jambolão), sendo apresentadas na **Figura 6.6**.

Figura 6.6 - Total de antocianinas nos produtos desidratados contendo suco de uva (a) e de jambolão (b) armazenados a 4, 25 e 35 °C durante 150 dias.



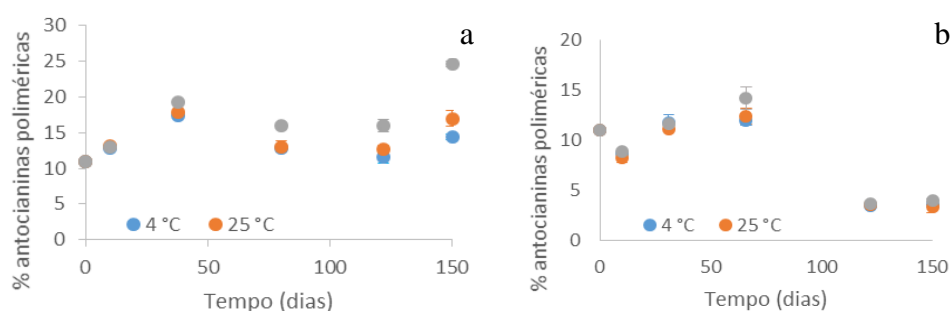
A partir dos resultados acima foram obtidos os valores de meia vida e de energia de ativação para os produtos desidratados de uva e de jambolão (**Tabela 6.6**). Foram encontrados valores de meia vida menores no produto desidratado de uva (257 a 990 dias) do que no de jambolão (630 a 2310 dias), enquanto que a energia de ativação foi maior no produto desidratado de uva (31,53) do que no de jambolão (26,15). Moser et al. (2017) ao armazenarem suco de uva desidratado por *spray drying* utilizando diferentes concentrações de aditivos (maltodextrina e proteínas) por 150 dias a 5, 25 e 35 °C observaram tempos de meia vida que variaram de 198 a 1195 dias e energia de ativação 14,83 a 29,12, sendo observada que quanto maior a concentração de maltodextrina nas formulações de seus produtos, menor era a energia de ativação encontrada. Neste trabalho foram encontrados valores semelhantes e também foi encontrado uma menor energia de ativação para a amostra com maior concentração de maltodextrina. Resultados similares foram encontrados no presente trabalho já que o produto desidratado de jambolão contém maior proporção de maltodextrina que o produto de uva.

Tabela 6.6 - Parâmetros da cinética de degradação e energia de ativação (E_a) das antocianinas presentes nos produtos desidratados contendo suco de uva e de jambolão armazenados a 4, 25 e 35 °C durante 150 dias.

Tratamento	Temperatura (°C)	k (dias ⁻¹)	t _{1/2} (dias)	R ²	E _a (kJ/mol)
pó de uva	4	0,0007	990	0,89	31,53
	25	0,0020	347	0,83	
	35	0,0027	257	0,89	
pó de jambolão	4	0,0003	2310	0,67	26,15
	25	0,0004	1733	0,77	
	35	0,0011	630	0,85	

A contribuição das antocianinas poliméricas para a concentração de antocianina totais foi estimada e os resultados estão apresentados na **Figura 6.7**. Pode ser observado em ambos os casos uma oscilação no percentual de antocianinas poliméricas formadas, sendo maior nas amostras armazenadas a 35 °C, como já era esperado. No caso das amostras de produto desidratado de uva, ao final dos 150 dias de armazenamento houve um aumento do percentual de antocianinas polimerizadas em comparação ao tempo 0, enquanto que para o produto desidratado de jambolão houve uma diminuição deste percentual.

Figura 6.7 - Antocianinas poliméricas nos produtos desidratados contendo de suco de uva (a) e de jambolão (b) estocados a 4, 25 e 35 °C durante 150 dias.

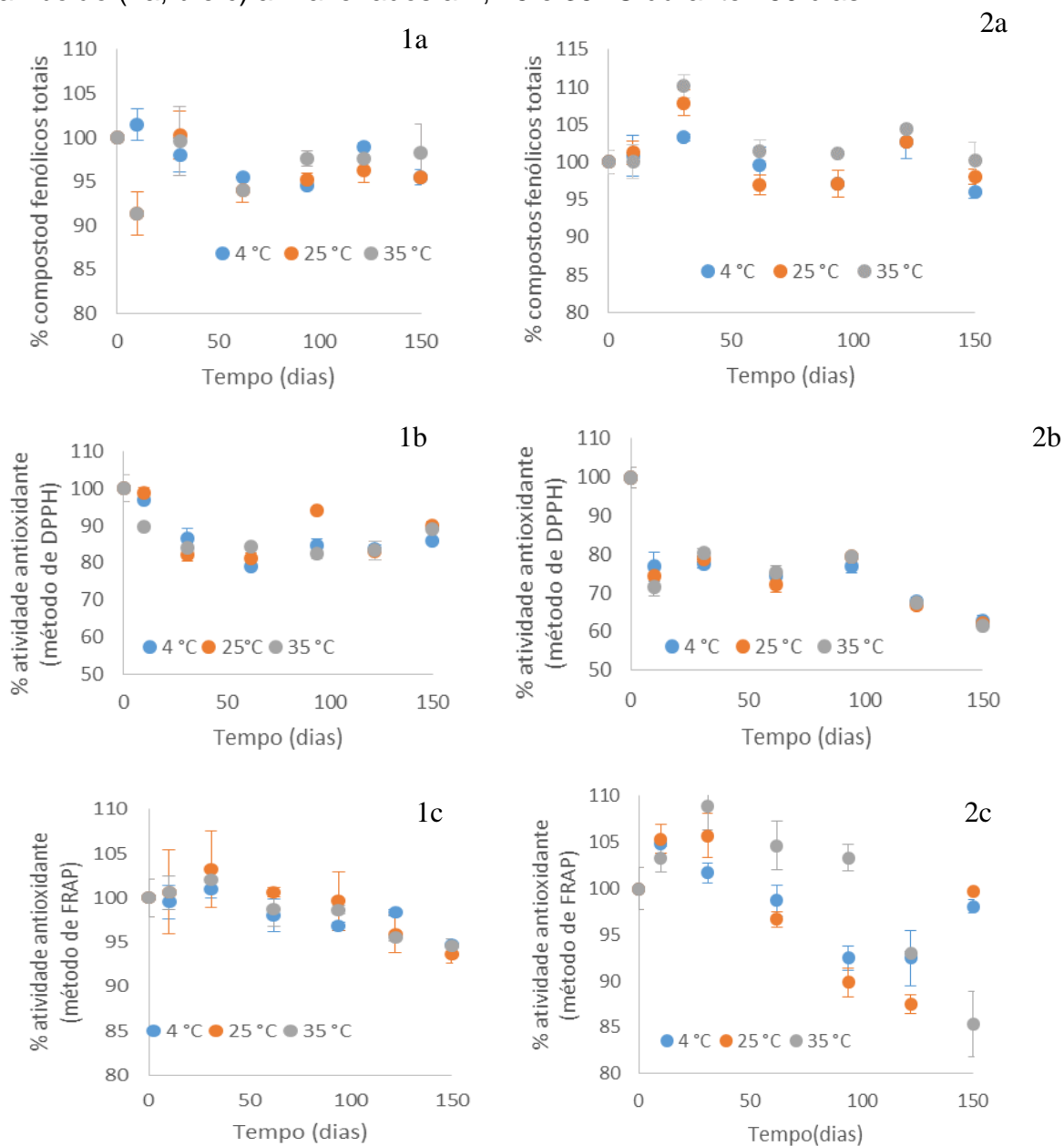


3.2.2. Compostos fenólicos totais (CFT) e atividade antioxidante (AA)

As concentrações de compostos fenólicos totais (CFT) e os valores de atividade antioxidante (AA) determinados pelo método de DPPH e FRAP estão apresentados na **Figura 6.8**. Os valores de CFT no tempo inicial (tempo 0) para os produtos desidratados contendo suco de uva e suco de jambolão, respectivamente, foram de, aproximadamente, 9,30 e 3,30 em mg equivalentes de ácido gálico (EGA)/g. Ao final de 150 dias de armazenamento a 35 °C, os produtos ainda

apresentaram de 92 e 96% do conteúdo de CFT iniciais. Os valores de AA determinado pelo método de DPPH foram de 45,59 a 14,36 em $\mu\text{mol/g}$ como equivalente de Trolox, respectivamente, mantendo após o armazenamento na temperatura mais extrema entre 79,13 a 61,50% da sua atividade. Os valores de AA pelo método de FRAP foram de 183,43 e 63,59 $\mu\text{mol/g}$ (ou 78,99 e 39,73 $\mu\text{mol/g}$ como equivalente de Trolox) como equivalente de Fe_2SO_4 , mantendo ainda ao final do estudo de 93,70 a 85,35% da atividade.

Figura 6.8 - Compostos fenólicos totais e atividade antioxidante pelos métodos de DPPH e FRAP nos produtos desidratados contendo suco de uva (1a, b e c) e de jambolão (2a, b e c) armazenados a 4, 25 e 35 °C durante 150 dias.



Tanto para os os valores de CFT quanto AA dos produtos desidratados de ambas as frutas, as temperaturas de estocagem praticamente não tiveram efeito ao longo do armazenamento, podendo-se observar aumentos e reduções alternadas. Isto se deve provavelmente pelos valores AA não estarem relacionados a um composto único ou classe de composto, mas a um sinergismo entre as capacidades antioxidantes de diferentes classes de compostos. Comportamento similar foi relatado por Lago Vanzela et al. (2014) ao avaliarem a evolução das antocianinas em vinho de BRS Violeta durante o armazenamento acelerado (15, 25, 35 e 50 °C).

Pode ser observado que os valores da AA obtida pelo método de FRAP foram superiores aos obtidos pelo método de DPPH, utilizando a mesma curva padrão, nos produtos desidratados de ambas as frutas. O mesmo comportamento foi observado por Sigh et al. (2016) ao analisar extrato liofilizado de jambolão pelos mesmos métodos e por Sun et al. (2015) ao produzir pó de citrus por diferentes métodos de determinação de AA.

No que diz respeito à base destes métodos, FRAP mede a capacidade de uma amostra para reduzir metais e, a partir de um ponto de vista mecânico, é uma reação de transferência de elétrons (ET). A capacidade de redução de um composto pode servir como um indicador significativo da sua capacidade potencial antioxidante. Em FRAP, há um aumento na absorvância a um comprimento de onda predeterminado quando o antioxidante reage com o reagente cromogênico (inferior valência do ferro - Fe (II) formando complexos de transferência de carga com o ligante) (HUANG; BOXIN; PRIOR, 2005). O método de DPPH, por outro lado mede a capacidade de eliminação de radicais livres de uma amostra e, do ponto de vista mecânico, combina reações de Transferência de Átomos de Hidrogénio (HAT) e reações ET (FOTI; DAQUINO; GERACI, 2004). Isto é devido ao fato do DPPH ser impedido estericamente com o centro radical. Além disso, as reações em solventes com fortes ligações de hidrogénio, tal como metanol, podem interferir na liberação de átomos de hidrogénio e, assim, aumentar fortemente as reações de ET sobre o HAT (FOTI et al., 2008; FOTI; DAQUINO; GERACI, 2004). Os ensaios espectrofotométricos baseados em ET espectrofotométrica medem a capacidade de um antioxidante reduzir um oxidante, que muda de cor quando reduzido. DPPH é um radical livre estável com a absorção característica a 517 nm e antioxidantes podem reagir com DPPH e convertendo-o em 2,2-difenil-1-picrylhydrazine. O grau de

mudança de cor está correlacionada com a concentração de antioxidantes na amostra.

3.2.3. Parâmetros de cor

Os parâmetros cromáticos L^* , h^* e C^* dos produtos desidratados contendo suco de uva e suco de jambolão durante 150 dias de armazenamento a 4, 25 e 35 °C estão apresentados nas **Tabelas 6.7 e 6.8**, respectivamente.

Os valores de L^* para os produtos desidratados de suco de uva e jambolão no tempo inicial (0 dias) foram de 44,14 e 58,11, respectivamente. O parâmetro L^* indica luminosidade, ou seja, se as cores são claras ou escuras ($L^*= 0$, preto, 100, branco) (RAMOS; GOMIDE, 2007), sendo que o valor mais alto para o produto desidratado de jambolão pode ser devido a maior quantidade de aditivos e menor concentração de antocianinas nestas amostras. Pode ser observado em ambos os casos que o valor de L^* aumenta ao final dos 150 dias de estocagem, sendo maior nos produtos desidratados estocados a temperatura de 35 °C, o que provavelmente se deve a maior redução de antocianinas acontecer a esta temperatura.

Os valores de h^* para os produtos desidratados de suco de uva e de suco de jambolão no tempo inicial (0 dias) foi de 351,74 e 321,70, respectivamente. De acordo com estes resultados, pode-se afirmar que os produtos desidratados apresentaram coloração avermelhada, embora o de jambolão tende mais para uma coloração vermelho-roxeado. Ao final do estudo de armazenamento ambas as amostras apresentaram aumento no valor de h^* , principalmente as amostras armazenadas a maior temperatura (35 °C). Já os valores de C para os produtos desidratados contendo suco de uva e suco de jambolão no tempo inicial (0 dias) foram de 7,53 e 13,02, respectivamente, o que demonstra uma saturação maior dos produtos desidratados de suco de jambolão do que de uva. Ao final do estudo de armazenamento os valores de C foram diminuindo, principalmente nos produtos armazenados a 25 e 35 °C.

Tabela 6.7 - Parâmetros de cor L^* , h^* e C^* das amostras de produtos desidratados contendo suco uva armazenados a 4, 25 e 35 °C durante 150 dias.

Parâmetro de cor	Temperatura de armazenamento (°C)	Tempo (dias)					
		0	10	31	80	122	150
L^*	4	44,14±0,33	45,57±0,46	44,71±0,29	44,83±0,47	44,18±0,10	44,46±0,91
	25	44,14±0,33	45,45±0,67	44,88±0,24	45,11±0,22	44,21±0,12	44,90±0,10
	35	44,14±0,33	44,32±0,41	44,60±0,16	45,05±0,16	44,87±0,33	45,10±0,40
h^*	4	351,74±0,29	351,70±0,43	354,27±0,39	353,75±1,16	353,53±0,72	353,25±0,38
	25	351,74±0,29	350,98±1,04	353,68±0,68	356,20±0,69	356,66±0,50	357,65±0,60
	35	351,74±0,29	353,10±0,98	358,08±0,87	4,56±0,80	8,75±0,65	9,91±0,71
C^*	4	7,53±0,46	8,43±0,30	8,08±0,45	8,33±0,51	7,15±0,29	7,59±0,49
	25	7,53±0,46	7,82±0,29	7,78±0,50	8,11±0,13	6,91±0,49	7,33±0,06
	35	7,53±0,46	7,04±0,26	7,27±0,65	7,29±0,63	6,71±0,17	7,00±0,07

Tabela 6.8 - Parâmetros de cor L^* , h^* e C^* das amostras de produtos desidratados contendo suco jambolão armazenados a 4, 25 e 35 °C durante 150 dias.

Parâmetro de cor	Temperatura de armazenamento (°C)	Tempo (dias)					
		0	10	31	62	122	150
L^*	4	58,11±1,29	57,44±1,54	57,87±1,41	57,96±2,08	57,75±0,71	58,94±0,62
	25	58,11±1,29	57,03±1,66	58,58±0,86	59,42±1,15	58,90±0,71	59,42±0,76
	35	58,11±1,29	58,75±0,23	59,37±1,17	59,31±1,27	57,78±0,74	59,70±0,68
h^*	4	321,70±0,86	322,27±1,25	321,73±0,66	321,88±0,61	322,57±0,47	322,58±0,36
	25	321,70±0,86	322,17±0,70	322,19±0,30	322,97±0,84	327,08±1,51	326,57±0,49
	35	321,70±0,86	322,56±1,12	323,45±0,84	323,46±0,63	326,93±1,60	327,05±0,70
C^*	4	13,02±0,85	13,00±0,96	13,41±0,59	12,77±0,54	13,18±0,91	13,02±0,28
	25	13,02±0,85	12,53±0,45	13,48±0,14	12,44±0,62	11,82±0,83	11,94±0,33
	35	13,02±0,85	13,19±1,07	13,52±0,65	12,46±0,67	12,15±0,71	12,02±0,46

4. CONCLUSÃO

A classe de composto fenólico majoritária nos dois produtos desidratados elaborados, tendo sido a classe que mais degradou durante o estudo de armazenamento, principalmente na temperatura de 35 °C (36-45% e 8-9% de perda para amostras de produto desidratado de suco de uva e jabolão, respectivamente). Especificamente para o produto contendo suco de uva pode-se afirmar que os derivados do ácido hidroxicinâmico degradaram significativamente após 120 dias de armazenamento a temperaturas superiores a 25 °C (28-38 % de perdas). Os resultados demonstraram que o produto desidratado de suco de jabolão apresentou maior estabilidade quando comparado ao de uva, o que pode ter sido influenciado pela maior quantidade de aditivos presentes. Porém, ambos os produtos apresentam concentrações de compostos fenólicos finais consideráveis.

5. REFERÊNCIAS

- ABBASI, E.; AZIZPOUR, M. Evaluation of physicochemical properties of foam mat dried sour cherry powder. **LWT - Food Science and Technology**, v. 68, p. 105–110, 2016.
- AOAC, ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, **Official Methods of Analysis of the Association Analytical Chemists**. 18 ed. Gaithersburg, 2005.
- BARCIA, M. T. et al. Phenolic composition of grape and winemaking by-products of Brazilian hybrid cultivars BRS Violeta and BRS Lorena. **Food Chemistry**, v. 159, p. 95–105, 2014.
- CASTILLO-MUÑOZ, N. et al. Flavonol 3-O-glycosides series of Cv. Petit Verdot red wine grapes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 209–219, 2009.
- CEYHAN, B. M. et al. Effects of maternally exposed coloring food additives on receptor expressions related to learning and memory in rats. **Food and chemical toxicology: an international journal published for the British Industrial Biological Research Association**, v. 56, p. 145–8, 2013.
- CLYDESDALE, F. M. Color measurement. In: GRUENWEDEL, D. W.; WHITAKER, J. P. (Ed.). **Food Analysis: Principles and Techniques**. 1. ed. New York: Marcel

Dekker Inc., 1984. p. 95–150.

DUANGMAL, K.; SAICHEUA, B.; SUEEPRASAN, S. Colour evaluation of freeze-dried roselle extract as a natural food colorant in a model system of a drink. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, p. 1437–1445, 2008.

FOTI, M. C. et al. Reaction of phenols with the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical. Kinetics and DFT calculations applied to determine ArO-H bond dissociation enthalpies and reaction mechanism. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 73, p. 9270–9282, 2008.

FOTI, M. C.; DAQUINO, C.; GERACI, C. Electron-transfer reaction of cinnamic acids and their methyl esters with the DPPH• radical in alcoholic solutions. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 69, p. 2309–2314, 2004.

HUANG, D.; BOXIN, O. U.; PRIOR, R. L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 1841–1856, 2005.

KANDANSAMY, K.; SOMASUNDARAM, P. D. Microencapsulation of colors by spray drying-A review. **International Journal of Food Engineering**, v. 8, p. 1–15, 2012.

KAPOOR, S.; RANOTE, P. S.; SHARMA, S. Bioactive components and quality assessment of jamun (*Syzygium cumini* L.) powder supplemented chapatti. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 8, p. 287–295, 2015.

ARIM, A. A.; WAI, C. C. Foam-mat drying of starfruit (*Averrhoa carambola* L.) purée. Stability and air drying characteristics. **Food Chemistry**, v. 64, p. 337–343, 1999.

LAGO-VANZELA, E. S. et al. Phenolic composition of the edible parts (flesh and skin) of Bordô grape (*Vitis labrusca*) using HPLC-DAD-ESI-MS/MS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 13136–13146, 2011a.

LAGO-VANZELA, E. S. et al. Phenolic composition of the brazilian seedless table grape varieties BRS Clara and BRS Morena. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 8314–8323, 2011b.

LAGO-VANZELA, E. S. et al. Aging of red wines made from hybrid grape cv. BRS Violeta: Effects of accelerated aging conditions on phenolic composition, color and antioxidant activity. **Food Research International**, v. 56, p. 182–189, 2014.

MARTINS, N. et al. Food colorants: Challenges, opportunities and current desires of agro-industries to ensure consumer expectations and regulatory practices. **Trends in Food Science & Technology**, v. 52, p. 1–15, 2016.

MCCANN, D. et al. Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-

year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial. **The Lancet**, v. 370, p. 1560–7, 3 nov. 2007.

MOSER, P. et al. Storage stability of phenolic compounds in powdered BRS Violeta grape juice microencapsulated with protein and maltodextrin blends. **Food Chemistry**, v. 214, p. 308–318, 2017.

MUNAWAR, N.; JAMIL, H. M. T. BT H. The islamic perspective approach on plant pigments as natural food colourants. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 121, p. 193–203, 2014.

OBÓN, J. M. et al. Production of a red-purple food colorant from *Opuntia stricta* fruits by spray drying and its application in food model systems. **Journal of Food Engineering**, v. 90, p. 471–479, 2009.

OUGH, C. S.; AMERINE, M. A. **Methods for analysis of musts and wines**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1988.

RAMOS, E. M.; GOMIDE, L. A. M. **Avaliação da qualidade de carnes: fundamentos e metodologia**. Viçosa: Editora UFV, 2007.

REBELLO, L. P. G. et al. Phenolic composition of the berry parts of hybrid grape cultivar BRS Violeta (BRS RubeaxIAC 1398-21) using HPLC–DAD–ESI-MS/MS. **Food Research International**, v. 54, p. 354–366, 2013.

RIBEREAU RIBEREAU-GAYON; STONESTREET. **Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge**. Bulletin de la Societe Chimique de France, 1965

SÁNCHEZ, F. D. et al. Colourant extract from red prickly pear (*Opuntia lasiacantha*) for food application. **Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry**, v. 5, p. 1330–1337, 2006.

SANKAT, C. K.; CASTAIGNE, F. Foaming and drying behaviour of ripe bananas. **LWT - Food Science and Technology**, v. 37, p. 517–525, 2004.

SANTIAGO, M. C. P. A. et al. Characterization of jamelão (*Syzygium cumini* (L.) Skeels) fruit peel powder for use as natural colorant. **Fruits**, v. 71, p. 3–8, 2015.

SINGH, J. P. et al. In vitro antioxidant and antimicrobial properties of jambolan (*Syzygium cumini*) fruit polyphenols. **LWT - Food Science and Technology**, v. 65, p. 1025–1030, 2016.

SUN, Y. et al. Effects of drying methods on phytochemical compounds and antioxidant activity of physiologically dropped un-matured citrus fruits. **LWT - Food Science and Technology**, v. 60, p. 1269–1275, 2015.

TAVARES, I. M. C. et al. Comprehensive study of the phenolic composition of the edible parts of jambolan fruit (*Syzygium cumini* (L.) Skeels). **Food Research International**, v. 82, p. 771–779, 2016.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice produced with different carrier agents. **Food Research International**, v. 43, p. 907–914, 2010.

4. CONCLUSÕES GERAIS

Nesta pesquisa, o emprego de extração a vapor como processo para obtenção do suco resultou em longo período de exposição (2,5 h) das frutas ao vapor quente acarretando na incorporação de água exógena ao produto e degradação dos flavonóis e, principalmente, das antocianinas. Porém, a utilização do vapor saturado para extrair os sucos apresenta vantagens, se envasado na forma correta, pois dispensa etapas subsequentes como a pasteurização, é um processo de fácil execução e, evita a turbidez do suco por só extrair compostos solúveis. Além disso, observou-se que o contato direto da fruta com o vapor saturado minimiza os processos oxidativos, pelos quais os compostos derivados do ácido hidroxicinâmico da uva são fortemente afetados e, facilita a extração dos taninos hidrolisáveis do jambolão.

Constatou-se a presença das enzimas polifenol oxidase (PPO), peroxidase (PDO) e pectinametilesterase (PME) nas matérias-primas (uva e jambolão), porém com valores significativamente maiores especialmente para a PPO e POD da uva BRS Violeta. Após o processamento das frutas na forma de suco, houve redução da atividade de todas as enzimas nos sucos produzidos, sendo mais pronunciada para a PPO e POD da uva BRS Violeta, enquanto que para os produtos desidratados produzidos por secagem em leito de espuma utilizando as temperaturas de 60, 70 e 80 °C, a inativação foi de 100% para todas as enzimas. A partir dos resultados referentes aos produtos desidratados, conclui-se que as melhores formulações de espuma quanto as análises de densidade, expansão e estabilidade foram as que continham suco de uva e de jambolão, respectivamente, com as seguintes proporções de aditivos: 12,5, 1,0 e 15,0% e 10,0, 2,5 e 20,0% de Emustab® (Selecta) Super Liga Neutra® (Selecta) e Maltodextrina 10 DE, respectivamente. Espumas contendo apenas Emustab® tinham baixos valores de densidade e altos valores de expansão e estabilidade. A adição de Super Liga Neutra foi essencial para a estabilidade das espumas, porém se obteve um produto higroscópico e de consistência gomosa após a secagem. Somente nas as formulações contendo os três aditivos foi possível obtenção de um pó de boa qualidade, sendo a adição de Maltodextrina essencial para a secagem. A melhor temperatura de secagem do ponto de vista nutricional, visando a máxima preservação de compostos fenólicos

das frutas foi a de 70 °C porém, do ponto de vista econômico, diante da significativa redução do tempo de processo foi de 80 °C.

Os produtos desidratados obtidos a partir dos sucos das frutas a 60, 70 e 80 °C pelo processo de leite de espuma apresentaram importantes concentrações de compostos fenólicos individuais (antocianinas, flavonóis, derivados do ácido hidroxicinâmico (DAHCs), apenas para a uva) e taninos hidrolisáveis (galotaninas e elagitaninos), apenas para o jambolão, destacando o potencial desse método para obtenção de produto desidratado de grande qualidade nutricional. Foi observado que a elevação da temperatura do processo influenciou negativamente a concentração total de antocianinas enquanto que os flavonóis e DAHCs e os taninos hidrolisáveis foram mais sensíveis, respectivamente, aos processos oxidativos e ao tempo de aquecimento do que a temperatura durante a secagem. O processamento a 70 °C foi o mais adequado para obtenção dos produtos de ambas as frutas do ponto de vista da qualidade nutricional. Durante o armazenamento dos produtos desidratados de suco de uva e jambolão durante 150 dias a 4, 25 e 35 °C, ficou claro que os compostos fenólicos presentes no produto desidratado contendo suco de jambolão foram mais estáveis que os presentes no produto contendo suco de uva, o que pode ter sido influenciado pela maior quantidade de aditivos presentes, destacando-se a maltodextrina. Porém, ambos os produtos apresentaram considerável concentração de compostos fenólicos e boa atividade antioxidante, demonstrando que é possível obter produtos ainda com conteúdos interessantes destes compostos a partir de técnicas que envolvam tratamento térmico como a secagem em leite de espuma. Este trabalho incentiva novos estudos sobre o uso destes produtos desidratados como ingredientes em diferenciados produtos alimentícios com o intuito de atender uma demanda crescente de consumidores que desejam produtos enriquecidos e de melhor qualidade nutricional.