



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

LILIANE DE SOUZA PIRES

**ALHO NEGRO E CEBOLA NEGRA: determinação e avaliação de  
parâmetros de processamento, propriedades físico-químicas e  
termodinâmicas**

São José do Rio Preto  
2020

LILIANE DE SOUZA PIRES

**ALHO NEGRO E CEBOLA NEGRA: determinação e avaliação de  
parâmetros de processamento, propriedades físico-químicas e  
termodinâmicas**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora 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: CAPES  
FAPESP – Proc. 2017/02808-6

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida Mauro

São José do Rio Preto  
2020

P667a Pires, Liliâne de Souza  
Alho negro e cebola negra: determinação e avaliação de parâmetros de processamento, propriedades físico-químicas e termodinâmicas / Liliâne de Souza Pires.  
-- São José do Rio Preto, 2020  
170 f. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto  
Orientadora: Maria Aparecida Mauro

1. Tecnologia de alimentos. 2. Alimentos – Conservação – Tratamento Térmico. 3. Alho e Cebola – Secagem. 4. Alho negro e Cebola Negra – Processamento. 5. Antioxidantes – Fenóis. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

LILIANE DE SOUZA PIRES

**ALHO NEGRO E CEBOLA NEGRA: determinação e avaliação de  
parâmetros de processamento, propriedades físico-químicas e  
termodinâmicas**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora 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: CAPES  
FAPESP – Proc. 2017/02808-6

Comissão Examinadora

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida Mauro  
UNESP – Campus de São José do Rio Preto  
Orientadora

Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer  
UNIUBE – Campus Uberaba

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Cristina de Souza  
UFTM – Campus Uberaba

Prof. Dr. Javier Telis Romero  
UNESP – Campus de São José do Rio Preto

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Natália Soares Janzantti  
UNESP – Campus de São José do Rio Preto

São José do Rio Preto  
04 de dezembro de 2019

Dedico este trabalho aos meus pais, Eliana e José, pelo incentivo e apoio irrestrito em todos os momentos de minha vida.

## AGRADECIMENTOS

À Deus.

Aos meus pais, Eliana Dias de Souza Pires e José de Almeida Pires, pelo apoio irrestrito em todos os momentos de minha vida, que mais do que me proporcionar uma excelente e feliz infância e vida acadêmica, formaram os fundamentos do meu caráter e me apontaram o caminho para ter uma vida digna e íntegra. Obrigada por serem a minha referência de tantas maneiras e estarem sempre presentes na minha vida de uma forma indispensável e inigualável. Amo e sempre amarei vocês!

Ao meu namorado Matheus Mourthé Pinheiro, pelo apoio, companheirismo, carinho e incentivo, por ser tão atencioso e estar presente nos momentos mais difíceis e aliviarem estes momentos, me alimentando de certezas, força e alegria. Obrigada meu amor!

Ao meu avô Wilson Dias de Souza (*in memoriam*), por ter me ensinado valores que carregarei por toda minha vida. Sei que está olhando por mim.

Aos meus familiares, pela companhia constante e tão querida, sacrifício ilimitado em todos os sentidos, orações, palavras, abraços e aconchego. Meu eterno amor e muito obrigada.

Aos amigos eternos, Ana Paula de Almeida Oliveira e Ana Cláudia Franco, pelo amor, carinho e preocupação demonstrados ao longo de minha vida.

À minha orientadora Dra. Maria Aparecida Mauro, a quem devo manifestar a minha enorme gratidão, pelo aceite na orientação, pelas sugestões e críticas concedidas na elaboração do projeto, pelo apoio, confiança, incentivo, compreensão, paciência e enorme contribuição para minha formação como pesquisadora.

Ao Dr. José Roberto Delalibera Finzer, que me acompanhou desde o início do desenvolvimento do projeto de pesquisa durante a graduação, pelas relevantes sugestões no mestrado, pelo incentivo e apoio a seguir a carreira acadêmica.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, à qual agradeço, pela bolsa de estudos e apoio financeiro à pesquisa.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo auxílio financeiro à pesquisa, sob o processo nº 2017/02808-6.

Agradeço a todos os professores e funcionários do departamento de Engenharia de Alimentos da UNESP de São José do Rio Preto, que proporcionaram conhecimento, com paciência, dedicação e sabedoria. Incentivando, compartilhando, encorajando fazendo-nos chegar com alegria e amor ao conhecimento por meio do estudo.

Aos professores Dr. José Roberto Delalibera Finzer, Dr<sup>a</sup>. Ana Cristina de Souza, Dr. Javier Telis Romero, Dr<sup>a</sup>. Natália Soares Janzantti pelas valorosas sugestões, correções e participação da banca da Defesa da Tese.

Ao prof. Dr. Maurício Boscolo pelas valorosas sugestões.

Aos amigos de laboratório e companheiros de estudo, Ana Maria Chaux Gutiérrez, Ana Paula Filippin, Laís Ravazzi Amado, Letícia Yuri Nagai, Maria Mariana Garcia de Oliveira e Víctor Huamaní Meléndez, pela companhia, gentileza, conselhos, paciência e pela ajuda na realização da pesquisa.

Muito obrigada, nunca será suficiente para demonstrar a grandeza do que recebi de vocês. Peço a Deus que os recompense à altura.

“Imagination is more important than knowledge. For knowledge is limited, whereas imagination embraces the entire world, stimulating progress, giving birth to evolution. It is, strictly speaking, a real factor in scientific research.”

**Albert Einstein** (2009, p. 97)



## RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência dos parâmetros de processamento sobre a produção de cebola e de alho negro, visando otimizar o tempo de maturação com base na formação de substâncias desejáveis, como compostos fenólicos totais (CFT) e atividade antioxidante (AA), e de consumo limitado, como hidroximetilfurfural (HMF). Buscaram-se parâmetros de processo que garantissem qualidade física e nutricional e, ao mesmo tempo, minimizassem gasto de energia. Para tanto, bulbos de cebola e bulbilhos de alho descascados foram expostos a atmosferas com umidade relativa controlada por meio de soluções salinas saturadas de NaCl, KCl e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em três níveis de temperatura (75 °C, 80 °C e 85 °C) para a cebola, e em dois níveis de temperatura (80 °C e 85 °C) para o alho. Curvas de desidratação foram determinadas mediante pesagens periódicas das amostras. Para a cebola, a equação de difusão foi capaz de representar bem o processo de variação de umidade durante sua maturação a 80 °C em atmosferas controladas por NaCl e KCl, enquanto para o alho, a equação de difusão foi capaz de representar bem o processo a 85 °C com NaCl, KCl e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A consideração do encolhimento e da resistência externa melhorou a eficiência do ajuste para a determinação da difusividade. O modelo de GAB ajustou-se bem aos dados de umidade de equilíbrio de cebola negra determinada a 30 °C, cujo resultado foi consistente com uma isoterma do tipo II, típica de alimentos ricos em carboidratos. As maiores temperaturas de processamento promoveram rápida diminuição de umidade e desenvolvimento da cor escura da cebola negra e do alho negro. A cebola atingiu a coloração ( $L^* \approx 10$ ) em 9 dias a 75 °C, 6 dias a 80 °C e 5 dias a 85 °C, enquanto que o alho atingiu em 4 dias a 80 °C e 3 dias a 85 °C. Houve aumento do conteúdo de CFT e AA pela redução do ferro FRAP na cebola negra e no alho negro em relação às amostras *in natura*, devido à formação desses compostos. A maturação de cebola conduzida durante 5 dias a 85 °C, com solução salina de KCl e de alho, conduzida em 4 dias a 85 °C, com solução de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mostraram máxima formação de CFT e AA. Confirmou-se que a reação de Maillard ocorreu durante o processamento de alho negro e de cebola negra devido à formação de HMF. Houve alteração na composição de açúcares devido à hidrólise de açúcares não redutores durante o processo, mas também à diminuição de seus conteúdos totais, especialmente no alho. Medidas de pungência no alho fresco e processado demonstraram que esta foi perdida com o processamento. Conteúdos de HMF encontrados na cebola negra foram superiores aos no alho, porém, levando-se em conta consumos moderados, ambos se mantiveram dentro de níveis de ingestão diária considerados aceitáveis pela literatura atual. O processamento do alho

e da cebola descascados acelerou a maturação, sem alterar suas características de cor, o que significou redução importante no consumo de energia e aumento da produtividade.

**Palavras-chave:** Secagem. Isoterma. Compostos bioativos. Hidroximetilfurfural. Pungência.

## ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the influence of processing parameters on black onion and black garlic production, aiming to optimize the maturation time based on the formation of desirable substances as total phenolic compounds (TPC) and antioxidant activity (AA), and of limited consumption as hydroxymethylfurfural (HMF). Process parameters were searched aiming to guarantee physical and nutritional quality and, at the same time, minimizing energy expenditure. For this purpose, peeled onion bulbs and garlic bulbs were exposed to atmospheres with controlled relative humidity by means of saturated salt solutions of NaCl, KCl and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and three temperature levels (75 °C, 80 °C and 85 °C) for onion, and two temperature levels (80 °C and 85 °C) for garlic. Drying curves were determined by weighing the samples periodically. For the onion, the diffusion equation was able to represent well the process of moisture variation during its ripening at 80 °C in NaCl and KCl controlled atmospheres, while for garlic the diffusion equation was able to represent well the process at 85 °C with NaCl, KCl and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> controlled atmospheres. Consideration of shrinkage and external resistance has improved the efficiency of the fit for determining diffusivity. The GAB model has been well adjusted to data of equilibrium moisture of black onion, determined at 30 °C, which was consistent with a type II isotherm typical of carbohydrate-rich foods. The high temperatures of the process have promoted the rapid decrease of moisture and development of dark color on black onion and black garlic. The onion reached a suitable color ( $L^* \approx 10$ ) in 9 days at 75 °C, 6 days at 80 °C and 5 days at 85 °C, while garlic reached this color in 4 days at 80 °C and 3 days at 85 °C. There was increase of TPC and AA due to the reduction of iron (FRAP) on the black onion and black garlic when compared to fresh samples, which was attributed to the formation of these compounds. Onion maturation conducted for 5 days at 85 °C, with KCl solution and garlic maturation conducted in 4 days at 85 °C, with K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, showed maximum formation of TPC and AA. It was confirmed that the Maillard reaction occurred during the processing of black garlic and black onion due to the formation of the HMF compound. There was a change in sugars composition due to hydrolysis of non-reducing sugars during the process, but also a decrease in their total content, especially in garlic. Pungency measures in fresh and processed garlic showed that it was lost with processing. The HMF contents found in black onion were higher than those in black garlic, but taking into consideration a moderate consumption, both remained within acceptable daily intake levels according to recent literature. Processing of peeled garlic and onions accelerated ripening

without changing the color characteristics, which meant a significant reduction in energy consumption and increase in productivity.

**Keywords:** Drying. Isotherm. Bioactive Compounds. Hydroxymethylfurfural. Pungency.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	Página
Figura 1 — Alho negro e cebola negra em diferentes estágios .....	27
Figura 2 — Alho roxo e Cebola amarela.....	32
Figura 3 — Estrutura química da inulina (GF <sub>n</sub> - polímeros de glicose-frutose onde <i>n</i> representa o número de unidades frutossil).....	34
Figura 4 — Formação dos compostos organosulfurados em alho.....	36
Figura 5 — Formação dos compostos organosulfurados em cebola.....	37
Figura 6 — Bulbilhos de alho negro .....	40
Figura 7 — Bulbos de cebola negra .....	41
Figura 8 — Viabilidade da água para reações bioquímicas e atividade microbiana.....	43
Figura 9 — Fórmula estrutural do 5-hidroximetil-2-furfuraldeído (HMF).....	45
Figura 10 — Mecanismo de formação do HMF por desidratação de açúcares em condições ácidas .....	46
Figura 11 — Mecanismo de formação do HMF através da reação de Maillard .....	47
Figura 12 — Recipiente hermético de vidro, suporte de vidro, junta de borracha de silicone e tensionador metálico com cabo de aço inoxidável.....	51
Figura 13 — Seleção, descascamento e disposição dos bulbilhos de alho e bulbos de cebola.....	54
Figura 14 — Determinação das dimensões características dos bulbilhos de alho e bulbos de cebola.....	56
Figura 15 — Desenho esquemático de um bulbilho de alho e bulbo de cebola como um esferoide prolato e suas dimensões características .....	58
Figura 16 — Amostras seccionadas, pesadas e acondicionadas em cápsulas de plástico acondicionadas em recipientes herméticos utilizado para determinação das isotermas.....	61
Figura 17 — Estufa a vácuo .....	64
Figura 18 — Medidores de atividade de água.....	65
Figura 19 — Espectrofotômetro de bancada para análise de cor .....	65
Figura 20 — Equipamento de determinação de açúcares redutores (Redutec).....	67
Figura 21 — Extratos .....	68
Figura 22 — Balões volumétricos e cubetas de quartzo utilizadas na determinação de compostos fenólicos totais.....	69

Figura 23 — Tubos de ensaio de vidro e cubetas de quartzo utilizadas na determinação da AA pelo método de redução do ferro (FRAP).....	70
Figura 24 — Tubos de ensaio de vidro e cubetas de quartzo utilizadas na determinação do composto HMF pelo método de White (1979).....	71
Figura 25 — Tubos de ensaio de vidro utilizados na determinação do composto HMF pelo método de Keeney e Bassette (1959).....	72
Figura 26 — Tubos de ensaio de vidro com amostras contendo carvão ativado e balões de vidro utilizados na determinação do composto HMF pelo método de Keeney e Bassette (1959) juntamente com a Zhang, J. <i>et al.</i> (2013).....	73
Figura 27 — Microtubos contendo extratos e tubos de ensaio de vidro com amostras reagidas utilizados na determinação da pungência em função da quantidade de ácido pirúvico.....	74
Figura 28 — Curva de secagem de cebola negra durante processo conduzido a (a) 75 °C, (b) 80 °C e (c) 85 °C. Média de três amostras em duplicas de processo: ■ (NaCl), ◆ (KCl) e ● (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	78
Figura 29 — Atividade de água de cebola negra em função do conteúdo de água durante processo conduzido a (a) 75 °C, (b) 80 °C e (c) 85 °C. Média de três amostras em duplicas de processo: ■ (NaCl), ◆ (KCl) e ● (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	79
Figura 30 — Curva de secagem de alho negro durante processo conduzido a (a) 80 °C e (b) 85 °C. Média de três amostras em duplicas de processo: ■ (NaCl), ◆ (KCl) e ● (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	80
Figura 31 — Atividade de água de alho negro em função do conteúdo de água durante processo conduzido a (a) 80 °C e (b) 85 °C. Média de três amostras em duplicas de processo: ■ (NaCl), ◆ (KCl) e ● (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	81
Figura 32 — Comparação entre conteúdo de água (em base seca) observado e predito para amostras de cebola, segundo Equação (11), para processos a (a) 75 °C, (b) 80 °C e (c) 85 °C.....	85
Figura 33 — Comparação entre conteúdo de umidade (em base seca) observado e predito para amostras de alho, segundo Equação (11), para processos a (a) 80 °C e (b) 85 °C.....	86
Figura 34 — Isotermas a 30, 50 e 70 °C: (a) Cebola <i>in natura</i> ; (b) Cebola negra; dados experimentais (símbolos) e valores calculados (linhas) de acordo com o modelo de GAB (Equação 19).....	106

Figura 35 — Comparação de isotermas desorção de cebola <i>in natura</i> e cebola negra a: (a) 30 °C; (b) 50 °C e (c) 70 °C; dados experimentais data (símbolos cheios para a cebola negra e símbolos vazios para cebola <i>in natura</i> ) e valores calculados (contínuo com linhas para a cebola negra e linha pontilhada para cebola <i>in natura</i> ) de acordo com o modelo de GAB (Equação 19) .....	107
Figura 36 — Evolução do escurecimento da cebola para os processos conduzidos a 75 °C, em função do tempo de maturação.....	111
Figura 37 — Evolução do escurecimento da cebola para os processos conduzidos a 80 °C, em função do tempo de maturação.....	111
Figura 38 — Evolução do escurecimento da cebola para os processos conduzidos a 85 °C, em função do tempo de maturação. ....	112
Figura 39 — Evolução do escurecimento do alho para os processos conduzidos a 80 °C, em função do tempo de maturação .....	115
Figura 40 — Evolução do escurecimento do alho para os processos conduzidos a 85 °C, em função do tempo de maturação .....	116
Figura A1 — Evolução do escurecimento do alho e da cebola para os processos conduzidos a 80 °C (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , UR=94,5%), em função do tempo de maturação .....	154
Figura C1 — Espectro de absorção do hidroximetilfurfural (HMF) em diferentes concentrações utilizando água como solvente.....	160
Figura C2 — Espectro de absorção do hidroximetilfurfural (HMF) diferentes concentrações.....	161
Figura C3 — Espectros para alho <i>in natura</i> utilizando metodologia de White (1979).....	162
Figura C4 — Espectros para cebola <i>in natura</i> utilizando metodologia de White (1979) ...	163
Figura C5 — Espectros das amostras de alho <i>in natura</i> (a) e alho negro (b) reagidos com TCA e TBA, com e sem tratamento com carvão ativado .....	165
Figura C6 — Espectros das amostras de cebola <i>in natura</i> (a) e cebola negra (b) reagidos com TCA e TBA, com e sem tratamento com carvão ativado .....	165

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 — Composição média do alho e da cebola por 100 gramas de parte comestível: Centesimal, minerais e vitaminas .....	33
Tabela 2 — Classes de alho conforme o maior diâmetro transversal do bulbo, expresso em milímetros .....	38
Tabela 3 — Classes ou Calibres de cebola conforme o maior diâmetro transversal do bulbo, expresso em milímetros .....	39
Tabela 4 — Ensaios realizados para a cebola e alho, UR do ar (%) e tempo de processo.. .....	55
Tabela 5 — Valores médios das dimensões (diâmetro e altura) dos bulbos de cebola e raios (equivalente e médio), segundo Equação (13) .....	82
Tabela 6 — Valores médios das dimensões (diâmetro e altura) dos bulbilhos de alho e raios (equivalente e médio), segundo Equação (13).....	84
Tabela 7 — Coeficientes efetivos de difusão de água em cebola, determinado em cada recipiente (duplicata do processo), considerando tempo total (T) e tempo ideal (L), com consideração de raio equivalente variável ( $R_v$ ) e de raio equivalente médio ( $R_m$ ), para um prolató, e seus respectivos $R^2$ e $P(\%)$ .....	90
Tabela 8 — Média $\pm$ desvio padrão dos coeficientes efetivos de difusão de água em cebola .....	92
Tabela 9 — Coeficientes efetivos de difusão de água em cebola obtidos a partir das médias das umidades (duplicata do processo) e seus respectivos $R^2$ e $P(\%)$ .....	93
Tabela 10 — Coeficientes efetivos de difusão de água em alho, determinado em cada recipiente (duplicata do processo), considerando tempo total (T) e tempo ideal (L), com consideração de raio equivalente variável ( $R_v$ ) e de raio equivalente médio ( $R_m$ ), para um prolató, e seus respectivos $R^2$ e $P(\%)$ .....	96
Tabela 11 — Média $\pm$ desvio padrão dos coeficientes efetivos de difusão de água em alho .....	98
Tabela 12 — Coeficientes efetivos de difusão de água em alho obtidos a partir das médias das umidades (duplicata do processo) e seus respectivos $R^2$ e $P(\%)$ .....	99
Tabela 13 — Média da energia de ativação ( $E_a$ ) para cebola determinada a partir da duplicata do processo e seus respectivos $R^2$ .....	100



Tabela 14 — Média da energia de ativação ( $E_a$ ) para alho determinada a partir da duplicata do processo e seus respectivos $R^2$ (Duas temperaturas de processo 80 e 85 °C)..	102
Tabela 15 — Atividade de água ( $a_w$ ) de soluções saturadas de sais, correspondente às temperaturas de 30, 50 e 70 °C.....	103
Tabela 16 — Constantes dos modelos BET, GAB, Halsey, Henderson, Oswin e Peleg, determinados a 30, 50 e 70 °C; correspondente $R^2$ e $P(\%)$ , para cebola <i>in natura</i> e cebola negra processada a 85°C, 78,68% UR (KCl) .....	105
Tabela 17 — Parâmetros de cor obtidos de cebola <i>in natura</i> e de cebola negra para os processamentos conduzidos a 75, 80 e 85 °C.....	109
Tabela 18 — Parâmetros de cor obtidos de alho <i>in natura</i> e de alho negro para os processamentos conduzidos a 80 e 85 °C.....	113
Tabela 19 — Conteúdo de açúcares, pH em cebola <i>in natura</i> e cebola negra e variação percentual de açúcares em relação ao conteúdo inicial em cebola <i>in natura</i> de acordo com a Equação (34) para os processamentos conduzidos a 75, 80 e 85 °C .....	118
Tabela 20 — Conteúdo de açúcares, pH em alho <i>in natura</i> e alho negro e variação percentual de açúcares em relação ao conteúdo inicial em alho <i>in natura</i> de acordo com a Equação (34) para os processamentos conduzidos a 80 e 85 °C .....	121
Tabela 21 — Compostos fenólicos totais (CFT), atividade antioxidante (AA) pelo método de redução do ferro (FRAP) e hidroximetilfurfural (HMF) em cebola <i>in natura</i> e cebola negra e variação de CFT e AA em relação ao conteúdo inicial em cebola <i>in natura</i> de acordo com a Equação (34) para os processamentos conduzidos a 75, 80 e 85 °C .....	125
Tabela 22 — Média do conteúdo de água em base úmida, compostos fenólicos totais (CFT), atividade antioxidante (AA) pelo método de redução do ferro (FRAP) e hidroximetilfurfural (HMF) em cebola <i>in natura</i> e cebola negra para os processamentos conduzidos a 75, 80 e 85 °C .....	127
Tabela 23 — Compostos fenólicos totais (CFT), atividade antioxidante (AA) pelo método de redução do ferro (FRAP) e hidroximetilfurfural (HMF) em alho <i>in natura</i> e alho negro e variação de CFT e AA em relação ao conteúdo inicial em alho <i>in natura</i> de acordo com a Equação (34) para os processamentos conduzidos a 80 e 85 °C .....	130
Tabela 24 — Média do conteúdo de água em base úmida, compostos fenólicos totais (CFT), atividade antioxidante (AA) pelo método de redução do ferro (FRAP) e hidroximetilfurfural (HMF) em alho <i>in natura</i> e alho negro para os processamentos conduzidos a 80 e 85 °C .....	132

Tabela 25 — Conteúdo controle de ácido pirúvico (PC), conteúdo total (PT) e quantidade de ácido pirúvico produzido enzimaticamente (PE) em amostras de alho <i>in natura</i> e alho negro para os processamentos conduzidos a 80 e 85 °C .....	133
Tabela A1 — Parâmetros de cor do alho <i>in natura</i> e do alho negro e da cebola <i>in natura</i> e da cebola negra conduzidos a 80 °C (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , UR=94,5%), em função dos dias de processamento .....	155
Tabela A2 — Conteúdo de açúcares em alho <i>in natura</i> e alho negro e em cebola <i>in natura</i> e cebola negra em função dos dias de processamento a 80 °C, 94,5% UR.....	156
Tabela A3 — Comparação do pH e atividade de água ( <i>a<sub>w</sub></i> ) em função dos dias de processamento .....	157
Tabela A4 — Parâmetros de cor da cebola <i>in natura</i> e da cebola negra classe 2 (35 mm a 50 mm) processada a 75 °C e 75,58% UR (NaCl), 79,17% UR (KCl) e 94,69% UR (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) em função dos dias de processamento .....	158
Tabela B1 — Compostos fenólicos totais em cebola <i>in natura</i> e cebola negra e formação de compostos .....	159
Tabela C1 — Média do composto hidroximetilfurfural (HMF) em alho <i>in natura</i> e alho negro em função dos dias de processamento utilizando metodologia de White (1979).....	163
Tabela C2 — Média do composto hidroximetilfurfural (HMF) em cebola <i>in natura</i> e cebola negra em função dos dias de processamento utilizando metodologia de White (1979) .....	164
Tabela C3 — Média do composto hidroximetilfurfural (HMF) em alho <i>in natura</i> , cebola <i>in natura</i> , alho negro e cebola negra (extratos de etanol 90%), utilizando metodologia de Keeney e Bassette (1959) .....	166
Tabela C4 — Média do composto hidroximetilfurfural (HMF) em alho <i>in natura</i> , cebola <i>in natura</i> , alho negro e cebola negra (extratos de etanol 90%), utilizando metodologia de Keeney e Bassette (1959) utilizando carvão ativado para eliminação de interferentes de acordo com Zhang, J. <i>et al.</i> (2013) .....	167
Tabela C5 — Média do composto hidroximetilfurfural (HMF) em alho <i>in natura</i> e alho negro (80 °C – NaCl) em extratos de metanol e acetona e em cebola <i>in natura</i> (cebolas classe 2 – 35 a 50 mm) e cebola negra (75 °C – NaCl) em extratos de acetona, utilizando metodologia de Keeney e Bassette (1959) .....	169

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Atividade Antioxidante
ABTS	2,2'- Azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)
ACSOs	S-alqu(en)il-L-cisteína sulfóxidos
ANOVA	Análise de variância
BOD	Incubadora com demanda bioquímica de oxigênio
BaCl <sub>2</sub>	Cloreto de Bário
CEAGESP	Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais do Estado de São Paulo
CFT	Compostos Fenólicos Totais
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> K	Acetato de Potássio
COS	Compostos organossulfurados
CSs	Sulfóxido de cisteína citosólica
DADs	Dissulfeto de dialila
DAS	Dialil sulfeto
DAT	Dialil trissulfeto
DNPH	2,4-Dinitrofenilhidrazina
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidrazil
FRAP	Método de Redução do Ferro
GAE	Ácido gálico
HCL	Ácido Clorídrico
HMF	Hidroximetilfurfural
IBILCE/UNESP	Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas / Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
KCl	Cloreto de Potássio
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de Potássio
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de Potássio
LiCl	Cloreto de Lítio
MgCl <sub>2</sub>	Cloreto de Magnésio
NaBr	Brometo de Sódio
NaCl	Cloreto de Sódio
NaNO <sub>2</sub>	Nitrito de Sódio

NaOH	Hidróxido de Sódio
ORAC	Capacidade de Absorção de Oxigênio Radical
PC	Conteúdo de ácido pirúvico no controle
PE	Conteúdo de ácido pirúvico produzido enzimaticamente
pH	Potencial Hidrogeniônico
PT	Conteúdo total de ácido pirúvico
<i>R</i>	Constante de universal dos gases
Ret	Retenção
SAC	S-alil-L-cisteína
TBCA	Tabela Brasileira de Composição dos Alimentos
TBA	Ácido 2-tiobarbitúrico
TCA	Ácido tricloroacético
TPTZ	2,4,6-tris(2-piridil)-s-triazina
Trolox	Ácido-6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico
<i>UR</i>	Umidade relativa

## LISTA DE SÍMBOLOS

$L^*$	Claridade, coordenada para a determinação da claridade da amostra, do escuro (0) ao claro (100)
$a^*$	Coordenada retangular para a determinação da cor verde (- $a^*$ ) ao vermelho (+ $a^*$ )
$b^*$	Coordenada retangular para a determinação da cor amarelo (+ $b^*$ ) ao azul (- $b^*$ )
$C^*$	Cromaticidade, coordenada polar para a determinação da intensidade da coloração
$h$	Ângulo Hue, coordenada polar para a determinação da tendência de coloração da amostra sendo a cor vermelha caracterizada como $0^\circ$ , amarela $90^\circ$ , verde $180^\circ$ e azul $270^\circ$
$a_w$	Atividade de água [adimensional]
$p_w$	Pressão parcial de vapor da água [mm Hg]
$p_w^0$	Pressão parcial de vapor da água pura [mm Hg]
$D_{ef}$	Difusividade efetiva [ $m^2/s$ ]
$\rho_w$	Concentração mássica de água [ $kg/m^3$ ]
$t$	Tempo [s]
$\rho_s$	Concentração mássica de sólidos [ $kg/m^3$ ]
$X_w$	Conteúdo de umidade, em base seca [kg/kg]
$\bar{\theta}_w$	Conteúdo médio de água residual [adimensional]
$\bar{X}_w$	Conteúdo de umidade médio, em base seca, no tempo $t$ [kg/kg]
$X_w^{eq}$	Conteúdo de umidade de equilíbrio, em base seca [kg/kg]
$X_w^0$	Conteúdo de umidade, em base seca, no $t=0$ [kg/kg]
$Fo$	Número de Fourier [adimensional]
$R$	Constante universal dos gases [8,314 J/mol·K]
$r$	Raio [m]
$R$	Raio equivalente [m]
$R_v(T)$	Raio equivalente, variando ao longo do tempo total de processo [m]

$R_v(L)$	Raio equivalente, variando ao longo do tempo de processo, até o tempo ideal de parada [m]
$R_m(T)$	Raio médio equivalente ao tempo total de processo [m]
$R_m(L)$	Raio médio equivalente até o tempo ideal de parada [m]
$V$	Volume [m <sup>3</sup> ]
$a$	Comprimento do semi-eixo menor [m]
$b$	Comprimento do semi-eixo maior [m]
$Bi$	Número de Biot [adimensional]
$H$	Coefficiente de partição
$P$	Módulo relativo
$R^2$	Coefficiente de determinação
$D_0$	Constante equivalente da difusividade [m <sup>2</sup> /s]
$E_a$	Energia de ativação [J/mol]
$T$	Temperatura absoluta do ar [K]
$C, K, a, b, c$ e $d$	Parâmetros de modelos para a determinação de equações de isotermas
$X_m$	Conteúdo de umidade da monocamada, em base seca [kg/kg]
$y^{exp}$	Valor experimental
$y^{calc}$	Valor calculado
$n$	Número de observações
$\Delta C$	Variação da quantidade de uma substância em relação à sua quantidade inicial
$C_f$	Conteúdo da substância após o processo
$C_i$	Conteúdo antes do processo
$M_f$	Massa após o processo [kg]
$M_i$	Massa antes de iniciar o processo [kg]
$\pi$	Pi ( $\pi = 3,14159265\dots$ )
$A$	Fator que quantifica parâmetros de cor e concentrações de substâncias (Equação 24)
$k$	Constante de velocidade de reação (Equação 24)
$A_{284}$	Absorbância a 284 nm
$A_{336}$	Absorbância a 336 nm
$\lambda$	Comprimento de onda [nm]

$C_{HMF}$	Conteúdo de HMF na amostra [mg de HMF/kg de amostra]
$c_{HMF}$	Concentração de HMF na solução [ $\mu\text{mol/L}$ ]
$M_{HMF}$	Massa molecular de HMF [g/mol]
$k_{HMF}$	Coefficiente de calibração
$D$	Coefficiente de diluição

## SUMÁRIO

	Página
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	25
<b>2. OBJETIVO</b> .....	31
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	32
3.1. Alho ( <i>Allium sativum</i> ) e Cebola ( <i>Allium cepa L.</i> ) .....	32
3.1.1. Pungência e sua relação com os compostos organossulfurados .....	34
3.1.2. Legislação .....	38
3.2. Alho Negro e Cebola Negra .....	39
3.3. Secagem e difusividade mássica .....	41
3.4. Isotermas de Sorção .....	42
3.5. Cor .....	44
3.6. Hidroximetilfurfural (HMF) .....	45
3.7. Substâncias Antioxidantes .....	47
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	50
4.1. Material .....	50
4.1.1. Matéria prima - Ensaio preliminares .....	50
4.1.2. Matéria prima - Ensaio definitivos .....	50
4.1.3. Reagentes .....	51
4.1.4. Recipientes e suportes utilizados no processo de obtenção de alho negro e cebola negra .....	51
4.2. Métodos .....	51
4.2.1. Ensaio preliminares para estimativa do tempo de processo do alho negro e da cebola negra .....	51
4.2.2. Ensaio preliminares para determinação da melhor solução extratora na determinação dos compostos fenólicos, substâncias antioxidantes e HMF .....	52
4.2.3. Ensaio preliminares para determinação da metodologia adequada para a quantificação do composto HMF .....	53
4.2.4. Ensaio definitivos para o processo de obtenção de alho negro e da cebola negra ...	54
4.2.5. Cinética de secagem e Difusividade .....	55
4.2.6. Modelos Matemáticos .....	56
4.2.6.1. Difusividade Efetiva .....	56
4.2.6.2. Energia de ativação .....	60



4.2.7. Isotermas de sorção de cebola .....	60
4.2.7.1. Modelos matemáticos de Isotermas de Sorção.....	61
4.2.8. Cinética de reações .....	63
4.2.9. Métodos Analíticos.....	64
4.2.9.1. Conteúdo de água .....	64
4.2.9.2. Atividade de água .....	64
4.2.9.3. Cor .....	65
4.2.9.4. Açúcares Totais e Redutores .....	66
4.2.9.5. Extração dos compostos bioativos.....	67
4.2.9.6. Determinação de Compostos Fenólicos Totais (CFT) e Atividade Antioxidante (AA) pela redução do ferro (FRAP) .....	68
4.2.9.7. Determinação do Composto hidroximetilfurfural (HMF).....	70
4.2.9.7.1. Metodologia de White (1979) – Ensaio Preliminar.....	70
4.2.9.7.2. Extração do composto hidroximetilfurfural (HMF) – Ensaio Preliminar .....	71
4.2.9.7.3. Metodologia de Keeney e Bassette (1959) – Ensaio Preliminar e Definitivo .....	71
4.2.9.7.4. Metodologia de Keeney e Bassette (1959) com utilização de carvão ativado de acordo com Zhang, J. <i>et al.</i> (2013) – Ensaio Preliminar .....	72
4.2.10. Determinação da Pungência em função da quantidade de Ácido Pirúvico .....	73
4.2.11. Cálculo de retenção ou de formação de substâncias .....	74
4.2.12. Análise estatística – Ensaio Preliminares.....	75
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>76</b>
5.1. Ensaio Preliminares .....	76
5.2. Ensaio Definitivos.....	76
5.2.1. Cinética de secagem – Conteúdo de água .....	76
5.2.1.a. Cebola .....	76
5.2.1.b. Alho .....	79
5.2.2. Difusividade efetiva.....	81
5.2.2.a. Cebola .....	85
5.2.2.b. Alho .....	94
5.2.3. Energia de ativação.....	100
5.2.3.a. Cebola .....	100
5.2.3.b. Alho .....	101
5.2.4. Isoterma de sorção .....	102
5.2.5. Cor .....	108

5.2.5.a. Cebola .....	108
5.2.5.b. Alho .....	112
5.2.6. Açúcares totais, redutores e pH .....	117
5.2.6.a. Cebola .....	117
5.2.6.b. Alho .....	120
5.2.7. CFT, Atividade Antioxidante pelo método FRAP e conteúdo de HMF .....	123
5.2.7.a. Cebola .....	123
5.2.7.b. Alho .....	128
5.2.8. Pungência .....	132
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	134
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	136
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	137
<b>APÊNDICE A</b> – Ensaio Preliminares: Estimativa do tempo de processo do alho negro e da cebola negra conduzidos a 80 °C e 94,48% UR (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) – Cor, Açúcares, pH e <i>a<sub>w</sub></i> ....	154
(a) Cor.....	154
(b) Açúcares, pH e <i>a<sub>w</sub></i> .....	155
<b>APÊNDICE B</b> – Ensaio Preliminares: Método de extração mais eficaz dos compostos bioativos em cebola <i>in natura</i> e cebola negra .....	159
<b>APÊNDICE C</b> – Ensaio Preliminares: Metodologia mais adequada para a determinação do composto hidroximetilfurfural (HMF) .....	160
(a) Determinação do composto hidroximetilfurfural (HMF) pela metodologia de White (1979) .....	161
(b) Determinação do composto hidroximetilfurfural (HMF) pela metodologia de Keeney e Bassette (1959) .....	164
(b1) Com solução extratora de etanol 90% .....	164
(b2) Com solução extratora de etanol 90% e utilização de carvão ativado de acordo com Zhang, J. <i>et al.</i> (2013) .....	166
(b3) Com solução extratora de metanol e acetona para alho e de acetona para cebola e utilização de curva com adição de padrão .....	168

## 1. INTRODUÇÃO

O alho e a cebola são amplamente utilizados em todo mundo como temperos naturais e indispensáveis na gastronomia durante a preparação de diversos pratos e produtos alimentícios. A cultura de alho no Brasil ainda não é autossuficiente. Em 2018, sua produção representou 42% do consumo interno, sendo o restante sustentado pela importação do produto proveniente da Argentina, seguido da China, que é o maior produtor, consumidor e exportador mundial, e da Espanha. A produção brasileira de alho foi de 120.897 toneladas em 2018, em uma área cultivada de 10.588 hectares. Por outro lado, a cultura de cebola no Brasil em 2018 foi promissora, sua produção representou 85% do consumo interno, sendo o restante sustentado pela importação da Holanda (2017) e Argentina (2018). A produção brasileira de cebola foi de 1.622.106 toneladas, em uma área cultivada de 51.957 hectares. O mercado brasileiro de cebola tem sido pouco afetado devido à redução das importações, entretanto, ainda é difícil competir com a cebola proveniente da Holanda, país no qual a agricultura é subsidiada pelo governo (ANUÁRIO BRASILEIRO DE HORTI & FRUTI 2019, 2018).

O extrato do alho tem sido utilizado no tratamento e prevenção de várias doenças, grande parte devido aos compostos organossulfurados e à atividade antioxidante. A ação antioxidante da substância S-alil-L-cisteína (RABINKOV *et al.*, 1998) tem sido associada a mecanismos de proteção de neurônios (KIM, J. -M. *et al.*, 2006; RAY; CHAUHAN; LAHIRI, 2011), doenças cardiovasculares (HAN *et al.*, 2011; WANG, D. *et al.*, 2010), isquemia de retina (CHEN *et al.*, 2012), tumores (WANG, Q. *et al.*, 2010) e doenças associadas à idade (CHIKAWA *et al.*, 2006). Contudo, o consumo do alho *in natura* pode causar diversos efeitos colaterais, incluindo indigestão, anemia, alterações na microflora intestinal e redução dos níveis de proteína sérica. Além disso, o odor pungente que persiste durante a respiração e normalmente é liberado pela pele pode ocasionar uma barreira social (BOREK, 2006; NAKAGAWA *et al.*, 1980; RAY; CHAUHAN; LAHIRI, 2011; SHASHIKANTH; BASAPPA; SREENIVASA, 1984).

A cebola, por sua vez, apresenta dois grandes grupos de flavonoides: antocianinas (cianidina e glicosídeos peonidina) e flavonóis (quercetina, isoramnetina, kaempferol e seus derivados glicosídeos). A quercetina é um dos principais flavonoides presente e abundante nas cebolas, destacando-se a quercetina 4'-O- $\beta$ -D-glicosídeo e a quercetina 3,4'-O- $\beta$ -D-diglicosídeo, que correspondem a mais de 85% do teor de flavonóis, apresentando importante potencial antioxidante, anticarcinogênico, efeito protetor do sistema renal e da formação de

catarata, além da prevenção de doenças cardiovasculares, neurodegenerativas e hepáticas (ALBISHI *et al.*, 2013; KAUR; JOSHI; KAPOOR, 2009; ZILL-E-HUMA *et al.*, 2011).

O sabor único característico do alho e da cebola é produzido através da hidrólise de substâncias específicas, pela ação da enzima alliinase, quando as células são rompidas mecanicamente, seja pelo corte, moagem ou maceração (CROWTHER *et al.*, 2005). O composto S-alqu(en)il-L-cisteína sulfóxidos (ACSOs) é o precursor da formação de vários compostos organosulfurados que condensam em forma de tiosulfinetos. A pungência do alho e da cebola é medida em função da quantidade de ácido pirúvico, sendo um dos métodos mais aceitáveis para sua avaliação.

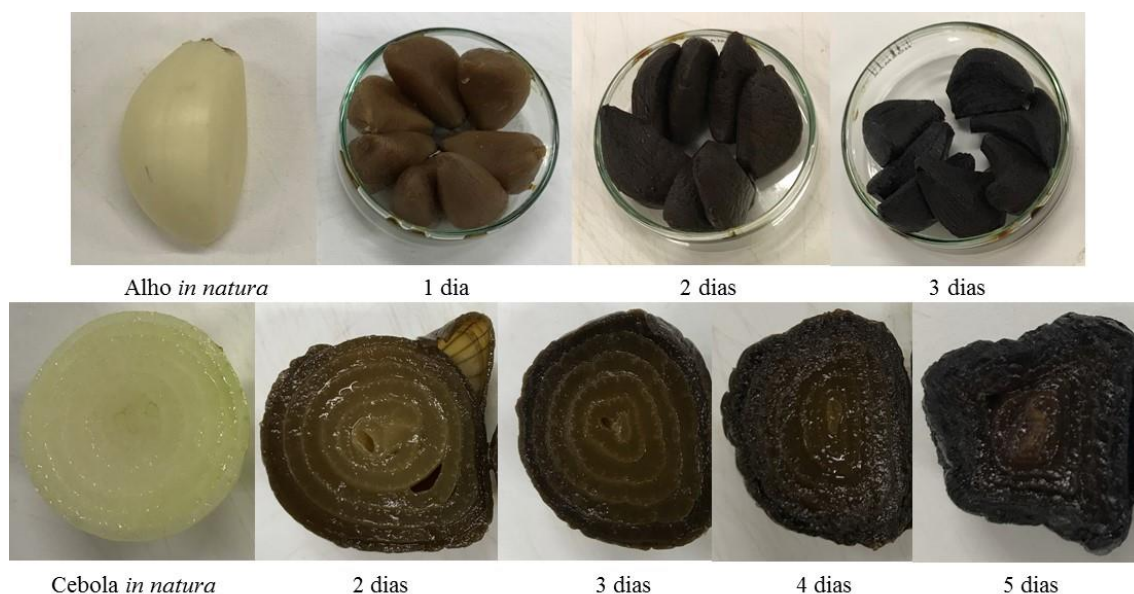
Vários tratamentos têm sido propostos a fim de reduzir o odor pungente do alho e da cebola. O extrato de alho obtido de fatias imersas em solução de etanol-água por mais de 10 meses à temperatura ambiente pode reduzir muito a irritação e toxidade do extrato de alho fresco (MORIHARA *et al.*, 2006). Tratamentos baseados na maturação do alho e da cebola, sob aquecimento, também podem promover redução de sua pungência em um menor período de tempo, obtendo-se o alho negro e a cebola negra.

O alho negro e a cebola negra (Figura 1) apresentam um conteúdo de consistência pastosa com aspecto negro e sabor levemente adocicado, em virtude do processo de maturação. O alho negro é obtido a partir do alho *in natura*, mantendo-o em temperaturas de 65 a 80 °C e umidade relativa do ar em torno de 70 a 80% (WANG, Q. *et al.*, 2010). O período de maturação pode apresentar variações, podendo ir de uma semana (GUO *et al.*, 2011) até 60 dias (SONG, 2011). Além disso, diferentes tipos de recipientes podem ser utilizados, tal como vasos de cerâmica (SEON *et al.*, 2011) ou contêineres herméticos (GUO *et al.*, 2011). Algumas patentes incluem período de fermentação a temperaturas inferiores à de maturação (CHOI; LEE, 2009), inoculação de bactérias para fermentação (WANG, C., 2012), e até se referem à ocorrência de fermentação (YANG, 2010), provavelmente devido à confusão entre o termo fermentação e maturação, uma vez que tais temperaturas inviabilizariam a atividade dos mesmos. A cebola negra apresenta processo similar ao do alho negro, com adaptações. Yoneya (2011) utilizou 20 dias a mais que o período utilizado com o alho negro, enquanto que Bao (2015), afirmou que a cebola negra pode ser obtida a partir de cebola *in natura*, mantendo-a em temperaturas de 65 a 85 °C e umidade relativa do ar em torno de 70 a 100%, por um período de 2 a 3 semanas.

O intuito do processo de maturação dos bulbilhos de alho e dos bulbos de cebola é melhorar atributos sensoriais, nutricionais e suas propriedades benéficas à saúde, porém, o escurecimento se baseia na ocorrência da reação de Maillard e consequente formação de melanoidinas, produtos da reação entre açúcares e os aminoácidos presentes no alho e na cebola

*in natura*, na qual, a reação é favorecida por pH entre 6 e 8 (SHIBAO; BASTOS, 2011). O sabor adocicado pode estar relacionado com a concentração de açúcares decorrente da perda de água durante o processo, mas também, com a quantidade de carboidratos e seus tipos, como os fruto-oligossacarídeos (FOS) (KUMAR; PRASHANTH; VENKATESH, 2015), dentre eles a inulina (IN) (GALANTE, 2008; SHOAIB *et al.*, 2016).

Figura 1 — Alho negro e cebola negra em diferentes estágios



Fonte: Elaborado pelo autor

O envelhecimento do alho tem como intuito melhorar seus atributos sensoriais, nutricionais e suas propriedades benéficas à saúde. Kim, N. Y. *et al.* (2011) concluíram que compostos sulfurosos formam os voláteis principais do alho e que os tratamentos térmicos alteram o perfil de voláteis, em relação ao alho *in natura*, com redução de alguns compostos (dissulfeto dialil) e aumento de outros (trissulfeto dialil). Além disso, durante o processo de maturação do alho negro foi percebido aumento do S-alil-L-cisteína e da capacidade antioxidante (CHOI; CHA; LEE, 2014; LIANG *et al.*, 2015; WANG, Q. *et al.*, 2010; ZHANG, Z. *et al.*, 2015). O aumento da atividade antioxidante durante o processamento do alho negro também vem sendo atribuído ao maior conteúdo de compostos fenólicos e flavonoides quantificados após a maturação, como compostos totais (CHOI; CHA; LEE, 2014) e também como ácidos fenólicos e flavonoides, individualmente (KIM; KANG; GWEON, 2013).

Portanto, o consumo de alho negro e de cebola negra podem ser benéficos à saúde como fonte de antioxidantes e, ao mesmo tempo, apresentar redução da pungência sensorial.

Entretanto, há questões ainda não esclarecidas sobre a composição desses produtos maturados. Uma delas refere-se a compostos oriundos de degradação de açúcares como o hidroximetilfurfural (HMF), um produto da reação de Maillard que provoca escurecimento em alimentos. Esse composto, presente no alho negro, é uma substância que apresenta atividade antioxidante (LU *et al.*, 2016; ZHANG, X. *et al.*, 2016). Entretanto, o HMF é passível de ser metabolizado em um composto mutagênico, 5-sulfoximetilfurfural (SMF), com atividade citotóxica, genotóxica e carcinogênica (CHIHARA *et al.*, 2013). Ainda que a conversão tenha sido detectada *in vivo* apenas mediante altíssimas doses de HMF, recomendam-se limites diários de consumo dessa substância (CAPUANO; FOGLIANO, 2011; TRUZZI *et al.*, 2012).

Atualmente, a quantificação desse composto tem sido alvo de estudos em alimentos e bebidas, com o propósito de identificar o uso de aquecimento excessivo, processamento inadequado, armazenamento prolongado e adulterações. Por exemplo, serve de monitoramento de alimentos como méis, xaropes de glicose, caramelos, melão de cana, cafés, refrigerantes, bebidas alcoólicas e vinagres (ANDRADE, 2014; ANDRADE *et al.*, 2017; CUNHA *et al.*, 2011; HEWALA; ZOWEIL; ONSI, 1993; JAGANATHAN; DUGAR, 1999; MURKOVIC; BORNIK, 2007). Por exemplo, o Ministério da Agricultura e Abastecimento no Brasil estabelece limites para a presença de hidroximetilfurfural em até 60 mg/kg de mel (BRASIL, 2000), com o intuito de monitorar as práticas na cadeia, uma vez que longos tempos de armazenamento em temperaturas elevadas são responsáveis pela formação dos mesmos (OLIVEIRA; SANTOS, 2011). Entretanto, ainda não existe uma legislação específica que abranja produtos em geral, como frutas secas. O que se encontra na literatura são recomendações diárias, como de Rosatella *et al.* (2011), cujos autores recomendam ingestões diárias que variam entre 30 mg e 150 mg, considerando um indivíduo de 60 kg.

As determinações de compostos antioxidantes são relevantes na avaliação do processamento do alho negro e da cebola negra, uma vez que se atribuem a esses compostos muitos efeitos benéficos à saúde que auxiliam na prevenção de doenças crônicas (BAE *et al.*, 2014; BAO, 2015; KAUR; KAPOOR, 2002; KIMURA *et al.*, 2017). Contudo, a atividade antioxidante pode ser afetada por métodos e condições de processamento (LU *et al.*, 2016) demandando um conhecimento detalhado sobre as múltiplas influências das variáveis de processo sobre a cinética de substâncias bioativas.

O controle da temperatura e da umidade relativa é de extrema importância durante o processo de obtenção do alho negro e da cebola negra, uma vez que afeta diretamente as características finais do produto, como a coloração negra, o sabor adocicado e o grau de formação de substâncias desejáveis e indesejáveis.

As propriedades de sorção da água nesses alimentos têm sua importância, tendo em vista que durante o processo de maturação as várias reações envolvidas acarretam modificações na composição do alho e da cebola. O próprio processo de maturação depende da umidade relativa do ambiente e da temperatura, sendo que isotermas de sorção desses alimentos são úteis para avaliação e controle desses processos e armazenamento dos produtos finais.

Pires *et al.* (2019), em estudos prévios, constataram aumento do conteúdo de compostos fenólicos totais e da atividade antioxidante em alhos negros maturados com casca, a 65, 72,5 e 80 °C durante 5, 8 e 15 dias, respectivamente. Toledano-Medina *et al.* (2016), ao avaliarem alhos negros processados com e sem casca, constataram o aumento do conteúdo de CFT e da AA em alhos negros processados sem casca, a 72, 75 e 78 °C durante 33, 21 e 14 dias, respectivamente. Além disso, esses autores observaram que a intensidade de escurecimento ( $L^*$ ) foi mais baixa nas amostras de alho negro descascado, do que nas amostras processadas com casca, devido aos efeitos do descascamento mecânico e a uma maior exposição ao ar e à luz. Portanto, a retirada da casca poderia reduzir mais ainda o tempo de maturação, diminuindo, conseqüentemente, o consumo de energia.

Diante do exposto, a proposta do presente estudo foi avaliar diversas condições de processamento do alho negro e da cebola negra descascados, levando em consideração a formação de compostos desejáveis e indesejáveis, com o intuito de buscar parâmetros de processo que maximizassem a qualidade dos produtos e minimizassem o gasto de energia, agregando valor ao alho e à cebola *in natura*.

O presente trabalho trata da cebola e do alho, submetidos a processamento semelhante. A tese está organizada da seguinte forma:

O capítulo 1 constitui-se da introdução ao trabalho, seguido dos objetivos (capítulo 2).

O capítulo 3 apresenta uma revisão bibliográfica, na qual há descrição das duas matérias primas, características de pungência e sua relação com compostos organosulfurados, legislação quanto à classificação de ambos, alho e cebola *in natura*, descrição do alho negro e da cebola negra, bem como considerações sobre secagem e difusividade da água e isotermas de sorção e cor. O capítulo também aborda os mecanismos de formação do composto hidroximetilfurfural e trata de substâncias antioxidantes.

O capítulo 4 contempla os materiais e métodos, divididos em ensaios preliminares, cuja maior parte dos resultados está apresentada nos Apêndices, e em ensaios definitivos. Os ensaios preliminares foram imprescindíveis para definir a classificação ideal da matéria prima e os tempos de processos a serem utilizados para a determinação dos resultados definitivos. Também

foram relevantes para a determinação da solução extratora que seria utilizada nas análises de compostos fenólicos, substâncias antioxidantes e HMF.

O capítulo 4 também detalha o planejamento dos ensaios definitivos, apresenta os modelos matemáticos e toda a metodologia analítica que foi utilizada ao longo da pesquisa.

Destaca-se a seleção da metodologia mais adequada para a quantificação de HMF em alho negro e em cebola negra, a qual foi exaustivamente estudada e cuja descrição, em ensaios preliminares e definitivos, pode ser encontrada no subcapítulo 4.2.9.7.

O capítulo 5 apresenta os resultados e discussão, sendo que a primeira parte é dedicada aos ensaios preliminares (subcapítulo 5.1 e Apêndices A, B e C) e a segunda parte, aos ensaios definitivos (subcapítulo 5.2).

No capítulo 6 encontram-se as conclusões, seguidas das sugestões para trabalhos futuros (capítulo 7).



## 2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência dos parâmetros de processamento da cebola e do alho negro sobre a formação de substâncias desejáveis, medidas através de compostos fenólicos totais (CFT) e atividade antioxidante (AA), e da formação de hidroximetilfurfural (HMF), de consumo limitado, durante o tempo de maturação, de forma a determinar parâmetros que maximizem a qualidade física e nutricional dos produtos e minimizem o consumo de energia.

Os objetivos específicos foram:

- Determinação do tempo de processamento necessário para adequado desenvolvimento da cor, com correspondente determinação de açúcares, umidade, atividade de água e pH (ensaios preliminares do alho negro e da cebola negra);
- Determinação da cinética da desidratação durante o processamento de alho negro e de cebola negra, da difusividade efetiva da água e correspondente energia de ativação;
- Determinação de isotermas de sorção de cebola negra obtida na melhor condição de processamento;
- Determinação da cinética de desenvolvimento de cor, conteúdo de açúcares totais e redutores, pH, compostos fenólicos totais (CFT) e hidroximetilfurfural (HMF), durante o processamento, em faixas de temperatura e umidade relativa previamente determinadas como condições ótimas (75, 80 e 85 °C para cebola e 80 e 85 °C para o alho) e três níveis de umidade relativa obtidas das soluções salinas saturadas de NaCl, KCl e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>);
- Determinação da atividade antioxidante (AA) do alho negro e da cebola negra pelo método FRAP;
- Determinação do conteúdo de ácido pirúvico do alho negro, como produto de reação para identificação de pungência.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Alho (*Allium sativum*) e Cebola (*Allium cepa L.*)

O alho (*Allium sativum*) e a cebola (*Allium cepa L.*) (Figura 2) são vegetais que possuem uma série de fitoquímicos com ação nutracêutica, e seus consumo tem sido associado aos efeitos benéficos à saúde e à redução do risco de doenças, melhorando a qualidade e expectativa de vida das pessoas. O alho possui um valor energético de 121 kcal por 100 g, devido ao elevado teor de carboidratos (25,8 g) e de proteínas (5,70 g). Além disso, possui um excelente valor nutricional, contendo em sua composição vitaminas do complexo B como tiamina (B1), pirodoxina (B6) (Tabela 1; TBCA, 2019), riboflavina (B2), ácido nicotínico (B3) e vitamina C (BHAGYALAKSHMI *et al.*, 2005), aminoácidos, enzimas e minerais. Entre os minerais, destacam-se o fósforo, potássio, cálcio e magnésio (Tabela 1; TBCA, 2019), além de selênio e germânio (BHAGYALAKSHMI *et al.*, 2005).

Por outro lado, a cebola apresenta baixo valor energético, em torno de 40 kcal por 100 g, baixo teor proteico (1,76 g) (Tabela 1; TBCA, 2019) e de aminoácidos essenciais, entretanto, se destaca pelos compostos bioativos, dentre eles os compostos organosulfurados e flavonoides (CORZO-MARTÍNEZ; CORZO; VILLAMIEL, 2007; SILVA, A. A., 2009; SIMIN *et al.*, 2013; ZHANG, S-L. *et al.*, 2016). Possui diferentes minerais, destacando-se o fósforo, potássio, magnésio e cálcio, além das vitaminas do complexo B como tiamina (B1), pirodoxina (B6) e vitamina C (Tabela 1; TBCA, 2019).

Figura 2 — Alho roxo e Cebola amarela



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 1 — Composição média do alho e da cebola por 100 gramas de parte comestível: Centesimal, minerais e vitaminas

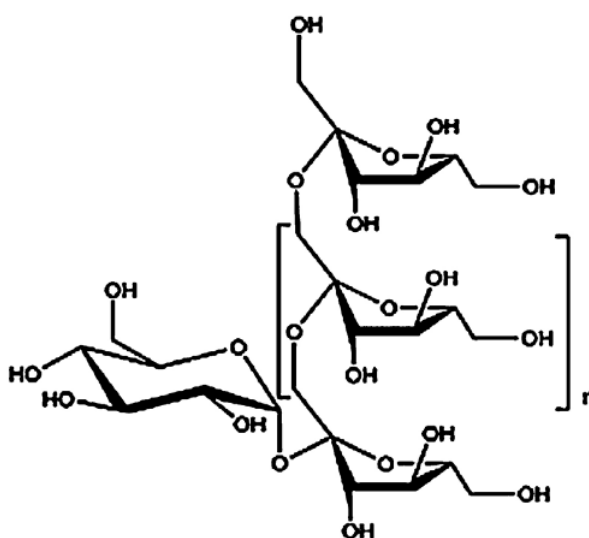
<b>Componentes</b>	<b>Alho (<i>Allium sativum</i> L.)</b>	<b>Cebola (<i>Allium cepa</i> L.)</b>
<b>Umidade</b>	67,1%	88,4%
<b>Energia</b>	121 kcal/513 kJ	40 kcal/172 kJ
<b>Proteína</b>	5,70 g	1,76 g
<b>Lipídios</b>	0,20 g	0,13 g
<b>Carboidrato total</b>	25,8 g	9,21 g
<b>Carboidrato disponível</b>	22,6 g	7,16 g
<b>Fibra alimentar</b>	3,19 g	2,04 g
<b>Cinzas</b>	1,28 g	0,54 g
<b>Cálcio</b>	13,7 mg	14,1 mg
<b>Magnésio</b>	21,5 mg	11,9 mg
<b>Manganês</b>	0,24 mg	0,14 mg
<b>Fósforo</b>	150 mg	39,6 mg
<b>Ferro</b>	0,81 mg	0,21 mg
<b>Sódio</b>	5,43 mg	0,62 mg
<b>Potássio</b>	541 mg	184 mg
<b>Cobre</b>	0,15 mg	0,05 mg
<b>Zinco</b>	0,83 mg	0,17 mg
<b>Alfa-tocoferol (Vitamina E)</b>	0,98 mg	0,03 mg
<b>Tiamina (B1)</b>	0,19 mg	0,05 mg
<b>Vitamina (B6)</b>	0,45 mg	0,15 mg
<b>Vitamina C</b>	24,8 mg	4,87 mg
<b>Equivalente de folato</b>	2,38 mcg	20,2 mcg

Fonte: Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TBCA). Universidade de São Paulo (USP). Food Research Center (FoRC). Versão 7.0. São Paulo, 2019. [Acesso em: 16 de setembro de 2019]. Disponível em: <http://www.fcf.usp.br/tbca>.

O alho e a cebola possuem inulina em suas composições, um fruto-oligossacarídeo de ligações beta (2,1) entre as frutoses da cadeia principal (Figura 3), na qual, seu nível de doçura corresponde a cerca de 10% da sacarose (BAUMGARTNER *et al.*, 2000; SHOAI B *et al.*, 2016). A inulina pertence a um grupo de carboidratos não digerível pelo organismo humano o que contribui para suas propriedades funcionais, atuando como fibra e prebiótico, na medida em que melhora a flora intestinal (POOL-ZOBEL *et al.*, 2002). Também é usada nas indústrias de alimentos como substituta de gordura e de açúcar, e como modificadora de textura (SHOAI B *et al.*, 2016). Seu conteúdo depende de vários fatores, como a variedade da planta, tempo decorrido de colheita e condições de estocagem. Na cebola a concentração de inulina varia de 1,1-7,5% da matéria úmida, sendo que, durante o armazenamento, pode chegar até 50% em 8

meses após colheita. No entanto, no alho a concentração de inulina varia de 9,8-16% da matéria úmida (VAN LOO *et al.*, 1995), valor próximo ao reportado por Galante (2008), em que, no seu melhor método de extração (90 °C), encontrou em média 15,15% de inulina, num total de 22,34% de açúcares totais, sendo 6,86% de sacarose e apenas 0,29% de frutose e 0,02% de glicose, o que demonstrou conteúdo de açúcares redutores insignificante no alho *in natura*.

Figura 3 — Estrutura química da inulina (GF<sub>n</sub> - polímeros de glicose-frutose onde *n* representa o número de unidades frutossil)



Fonte: SHOAIB *et al.*, 2016

### 3.1.1. Pungência e sua relação com os compostos organossulfurados

Durante o descascamento, corte, trituração e aplicação de tratamento térmico, o alho e a cebola sofrem importantes alterações devido à alta atividade enzimática que esses vegetais apresentam, o que aumenta a complexidade e entendimento de seus comportamentos.

As espécies do gênero *Allium*, como o alho e a cebola, são caracterizadas pelo alto teor de compostos organossulfurados que contribuem para o sabor e aroma característico. A combinação dessas características é denominada pungência, na qual, pode ocasionar irritação da mucosa do nariz e da boca, além de possuir capacidade lacrimogênea. Ambos os vegetais apresentam alto conteúdo de compostos contendo enxofre, ou seja,  $\gamma$ -glutamilcisteína, S-alc(en)il-L-cisteína sulfóxidos (ACSOs), aliina, e seus derivados, importantes peptídeos de armazenamento (CORZO-MARTÍNEZ; CORZO; VILLAMIEL, 2007).

A aliina (S-alil-L-cisteína sulfóxido) é o composto sulfuroso inicial mais importante. A pungência só é percebida quando as paredes celulares dos vegetais são rompidas seja por maceração, moagem ou corte, as quais induzem a liberação da enzima aliinase, que catalisa rapidamente a transformação da aliina presente no alho em alicina, como pode ser observado na Figura 4 (AMAGASE *et al.*, 2001; CORZO-MARTÍNEZ; CORZO; VILLAMIEL, 2007; ICIEK; KWIECIEN; WLODEK, 2009; LI; XU; SUN, 2007).

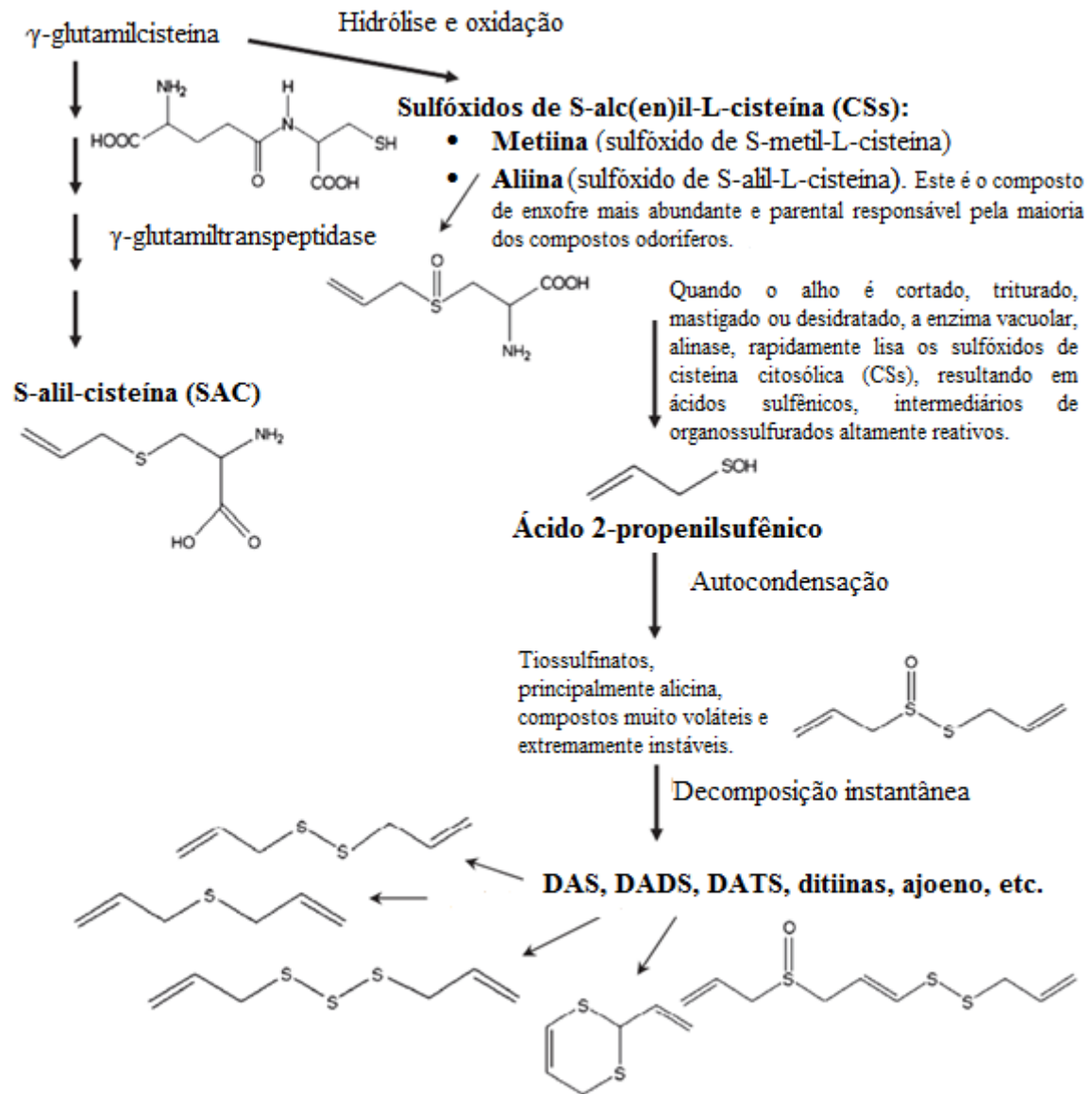
A alicina (tiosulfonato de dialila) é uma substância líquida, oleosa e de cor levemente amarela, responsável pelo intenso aroma característico do alho. Por ser extremamente instável, não pode ser responsável pela atividade biológica do alho, mas é um composto intermediário na formação de outros compostos organosulfurosos biologicamente importantes, que são associados às possíveis propriedades farmacológicas atribuídas ao alho (ICIEK; KWIECIEN; WLODEK, 2009).

Na cebola, a enzima alinase catalisa rapidamente a aliina em sulfóxido de cisteína citosólica (CSs), resultando em ácidos sulfênicos (Figura 5). Além da aliina, outros precursores são encontrados na cebola, como propiina (S-propil-L-cisteína), em altas concentrações, e isoaliina (S-(1-propenil)-L-cisteína sulfóxido), em baixas concentrações. A isoaliina sofre a ação de enzimas, formando ácido 1-propenilsufênico, composto quimicamente instável que se transforma espontaneamente em 1-propanotial-S-óxido, sendo considerado um dos principais fatores lacrimogêneo (FL) (CORZO-MARTÍNEZ; CORZO; VILLAMIEL, 2007).

Os principais produtos dessas reações enzimáticas são ácidos sulfênicos, ácido pirúvico e amônia. A alicina e outros tiosulfatos se transformam em outros compostos tais como dialil sulfeto (DAS), dissulfeto de dialila (DADS), dialil trissulfeto (DAT), ditiinas, ajoeno e outros (AMAGASE *et al.*, 2001; CORZO-MARTÍNEZ; CORZO; VILLAMIEL, 2007; LI; XU; SUN, 2007; SILVA, E. Y. Y., 2009).

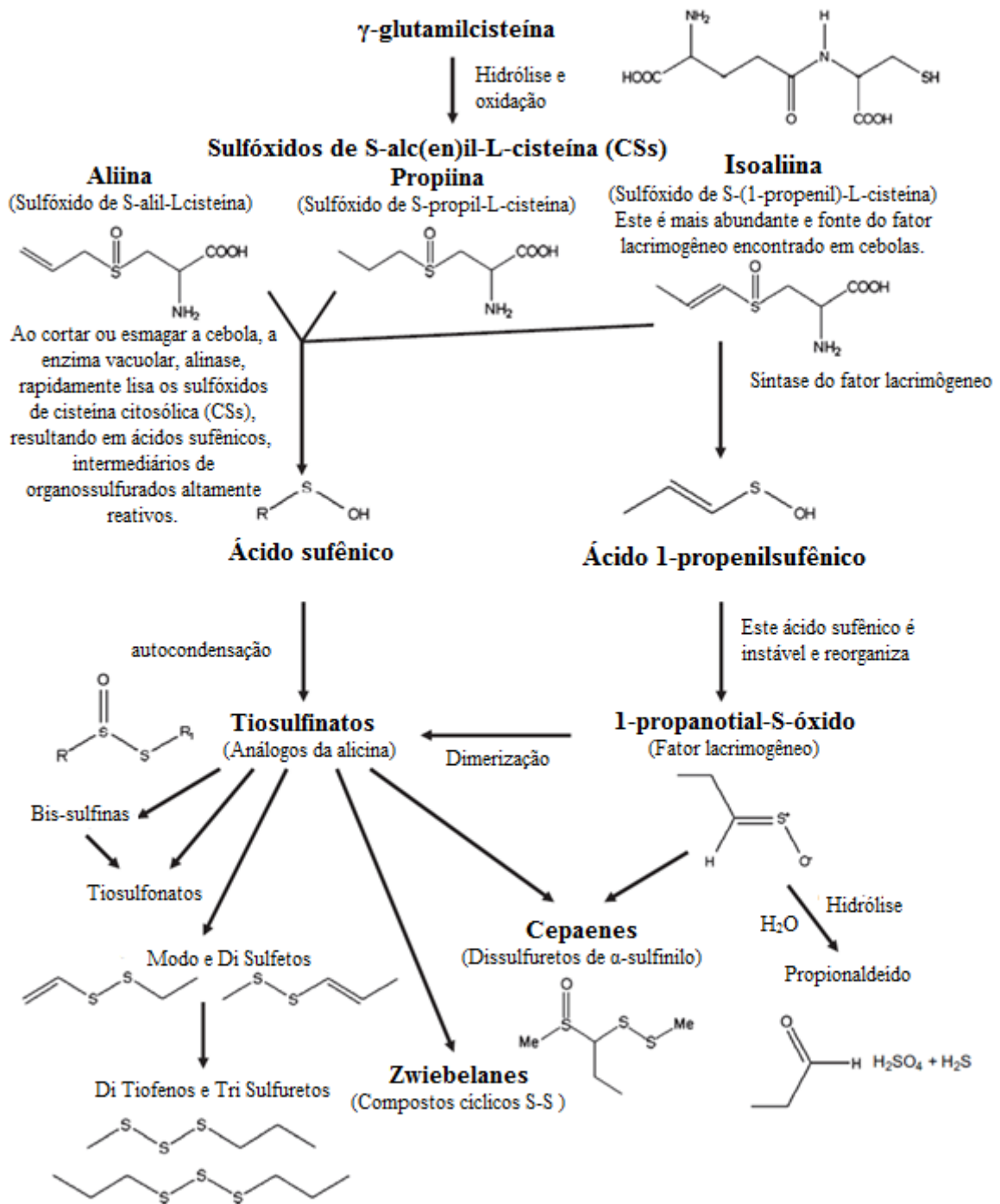
A pungência do alho e da cebola é medida em função da quantidade de ácido pirúvico, sendo sua quantificação um dos métodos mais aceitáveis para sua avaliação. Segundo os autores Dhumal *et al.* (2007), as cebolas são classificadas como de pungência baixa/doce quando apresentam de 0 a 3  $\mu\text{mol}$  de ácido pirúvico/g de massa fresca, de pungência média quando contêm de 3 a 7  $\mu\text{mol}$  de ácido pirúvico/g de massa fresca, e de pungência alta quando possuem mais que 7  $\mu\text{mol}$  de ácido pirúvico/g de massa fresca. Entretanto, Schwimmer e Weston (1961) classificam a pungência da cebola como fraca (2 a 4  $\mu\text{mol/g}$ ), intermediária (8 a 10  $\mu\text{mol/g}$ ) e forte (15 a 20  $\mu\text{mol/g}$ ).

Figura 4 — Formação dos compostos organosulfurados em alho



Fonte: CORZO-MARTÍNEZ; CORZO; VILLAMIEL, 2007 modificado pelo autor

Figura 5 — Formação dos compostos organosulfurados em cebola



Fonte: CORZO-MARTÍNEZ; CORZO; VILLAMIEL, 2007 modificado pelo autor

### 3.1.2. Legislação

Segundo a Portaria Nº 242 de 17 de setembro de 1992, do Ministério da Agricultura, entende-se por alho o bulbo da espécie *Allium sativum*, L. que se apresenta com as características da cultivar bem definidas, fisiologicamente desenvolvido, inteiro, sadio e isento de substâncias nocivas à saúde.

O alho é classificado em dois grupos, de acordo com a coloração da película do bulbilho, sendo eles branco (quando a coloração for branca) e roxo (quando a coloração for roxa). Os grupos são subdivididos em dois subgrupos, de acordo com o número de bulbilhos por bulbo, sendo eles nobre (o que apresentar de 5 a 20 bulbilhos por bulbo) e comum (o que apresentar mais de 20 bulbilhos por bulbo). O alho também é designado por classes, de acordo com o maior diâmetro transversal do bulbo (Tabela 2) e tipos, de acordo com a percentagem de bulbos com defeitos graves e/ou gerais contidos na amostra. Os defeitos graves são os que ocasionam alterações que comprometem a qualidade do bulbo, sendo eles chochamento parcial, bulbo chocho, brotado, mofado, bulbo aberto e dano por praga e/ou doença. Os defeitos gerais, por sua vez, são os que ocasionam alterações que prejudicam a aparência do bulbo, sendo eles perfilhado, dano mecânico, disco estourado e bulbo sem túnica (BRASIL, 1992).

No presente trabalho, utilizaram-se alhos nobre, classe 7, visto que estes apresentam bulbilhos grandes, o que assegura um bom rendimento ao processo de maturação do alho.

Tabela 2 — Classes de alho conforme o maior diâmetro transversal do bulbo, expresso em milímetros

Classes	Diâmetro transversal (mm)
7	mais de 56
6	mais de 47 até 56
5	mais de 42 até 47
4	mais de 37 até 42
3	mais de 32 até 37

Segundo a Portaria Nº 119 de 03 de junho de 2019, do Ministério da Agricultura, entende-se por cebola o bulbo pertencente à espécie *Allium cepa* L. De acordo com boletim divulgado pela CEAGESP (2001), a cebola é classificada em dois grupos, o grupo 1, formado por cebolas de formato redondo, oblongo ou periforme e o grupo 2, formado por cebolas de formato achatado. Os grupos são subdivididos em quatro sub-grupos de acordo com a coloração



da cebola, sendo elas brancas, amarelas, vermelhas (pinhão ou baia) e roxas. De acordo com o sabor (pungência), são divididas em picante, suave e doce.

A cebola também é designada por classes ou calibres de acordo com o maior diâmetro transversal do bulbo (Tabela 3) e em categorias, divididos em categoria extra, categoria I e categoria II (BRASIL, 2019). As categorias se baseiam nos limites de tolerância de defeitos graves e/ou leves. Os defeitos graves são os que ocasionam alterações que comprometem seriamente a aparência do bulbo, conservação e qualidade do produto, sendo eles talo grosso ou talo floral, brotado, podridão, mancha negra e mofado. Já os defeitos leves são aqueles cuja incidência sobre o bulbo não restringe ou inviabiliza a utilização do produto por não comprometer seriamente a aparência, conservação e qualidade do mesmo, sendo eles colo mau formado, deformações, falta de catáfilas externas ou túnicas (películas), falta de turgescência ou flacidez, descoloração e dano mecânico (BRASIL, 2019).

No presente trabalho, para os ensaios definitivos utilizaram-se cebolas classe 1, que, apresenta bulbos menores, pois o tamanho excessivo dos bulbos tornaria o processo de maturação muito longo e, conseqüentemente, dispendioso quanto ao consumo de energia.

Tabela 3 — Classes ou Calibres de cebola conforme o maior diâmetro transversal do bulbo, expresso em milímetros

Classes ou Calibres	Diâmetro transversal (mm)
Mini	menor que 15
1	entre 25 e 40
2	maior que 40 e menor que 55
3	maior ou igual a 55 e menor que 75
4	maior ou igual a 75 e menor que 90
5	maior ou igual a 90

### 3.2. Alho Negro e Cebola Negra

O alho negro é consumido há muitos anos em países como a Coréia do Sul, Japão e Tailândia, enquanto em outros países vem sendo introduzido gradativamente no cardápio de restaurantes e nas gôndolas de empórios. Na indústria é utilizado como ingrediente em produtos alimentícios, tais como bebidas, doces, sorvetes, pizzas, patês, geleias, bem como na aromatização de azeites e vinagres e no acabamento de pratos como frango, peixes, sopa, massas e risotos (KIMURA *et al.*, 2017; SHIN *et al.*, 2008).

Diferentemente do alho *in natura*, o alho negro apresenta características físico-químicas muito peculiares. Durante o processo de maturação, o alho *in natura* sofre intenso

escurecimento devido à reação de Maillard, e à formação de melanoidinas, produto da reação entre o açúcar e os aminoácidos presentes no alho *in natura*, sendo esta responsável pela alteração da coloração. Nos primeiros dias de processamento os bulbilhos de alho apresentam coloração em tons de caramelo e marrom, para posteriormente apresentarem coloração negra. A textura final do produto é pegajosa e seu sabor é adocicado (agridoce), sem odor pungente característico do alho *in natura* (Figura 6) (BAE *et al.*, 2014; KIMURA *et al.*, 2017; SHIN *et al.*, 2008).

Figura 6 — Bulbilhos de alho negro



Fonte: Elaborado pelo autor

De acordo com Wang, Q. *et al.* (2010), alho negro pode ser obtido mantendo o alho *in natura* em temperaturas de 65 a 80 °C e umidade relativa do ar de 70 a 80%, controladas por 30 a 40 dias sem qualquer tratamento adicional e aditivo. Entretanto, o período de maturação pode sofrer variações de acordo com os parâmetros de processamento, como se observa pelas pesquisas reportadas, podendo ser de poucos dias (PIRES *et al.*, 2019), uma semana (GUO *et al.*, 2011) ou até mesmo 60 dias (SONG, 2011).

O composto S-alil-L-cisteína (SAC) aumenta durante o processo de maturação do alho negro, assim como os compostos fenólicos totais (ZHANG, X. *et al.*, 2016) e a atividade antioxidante (TOLEDANO-MEDINA *et al.*, 2016; WANG, D. *et al.*, 2010). Durante esse processo, Lee *et al.* (2009) relataram que a atividade antioxidante no alho negro ( $59,2 \pm 0,8$   $\mu\text{mol/g}$  de massa úmida) foi aproximadamente quatro vezes maior que no alho *in natura* ( $13,3 \pm 0,5$   $\mu\text{mol/g}$  massa úmida), devido à diminuição do número de radicais livres no alho negro. A quantidade do composto S-alil-L-cisteína presente no alho *in natura* é bastante escassa, em torno de 20 a 30 mg de SAC/g (KODERA *et al.*, 2002). No entanto, a quantidade de SAC em alho negro é geralmente cinco a seis vezes maior do que no alho *in natura* (SATO; KOHNO; HAMANO, 2006; WANG, D. *et al.*, 2010), sendo influenciada pela temperatura e tempo de processamento (PARK *et al.*, 2010). Durante a aplicação do tratamento térmico, o pH e teor de

umidade sofrem redução, o que contribui para o prolongamento da vida de prateleira do alho negro (TOLEDANO-MEDINA *et al.*, 2016, YUAN *et al.*, 2018).

Assim como o alho negro, a cebola negra (Figura 7) apresenta sabor adocicado e sem o odor pungente característico da cebola *in natura*. O processamento também é similar, entretanto, de acordo com Yoneya (2011), são necessários 20 dias a mais que o período utilizado com o alho negro (YONEYA, 2011), mas segundo patente de Bao (2015), esse período pode variar de 2-3 semanas, dependendo da faixa de temperatura utilizada (65 a 85 °C) e da umidade relativa do ar (em torno de 70 a 100%).

Figura 7 — Bulbos de cebola negra



Fonte: Elaborado pelo autor

Na patente de Bao (2015) foi reportado que durante o processo de maturação da cebola negra, a capacidade antioxidante e o teor de polifenóis foi dez vezes superior ao da cebola *in natura*. Contudo, não foi encontrado nenhum estudo científico relacionado com o processo de produção de cebola negra, ainda que já seja possível encontrá-la no mercado em forma de bulbo e comercializada como suplemento alimentar.

A ausência de um índice de qualidade ou da padronização de um método para produção de alho negro e de cebola negra é um obstáculo para o crescimento da indústria desses produtos, sendo necessário o estabelecimento de um padrão de qualidade baseado em seus principais compostos bioativos e propriedades funcionais (BAE *et al.*, 2014).

### 3.3. Secagem e difusividade mássica

Alimentos que são submetidos ao processo de secagem ou desidratação têm redução de sua umidade e atividade de água, sendo este um importante método de conservação, na medida em que inibe o desenvolvimento de microrganismos e de reações que causam sua deterioração (PARK *et al.*, 2001).

O tempo de secagem pode ser reduzido aumentando as temperaturas de operação ou efetuando cortes que aumentem a área de secagem em relação ao volume do material (MADAMBA; DRISCOLL; BUCKLE, 1996). Entretanto, o aumento da temperatura de secagem pode propiciar reações indesejáveis ou modificações bioquímicas que degradem o alimento.

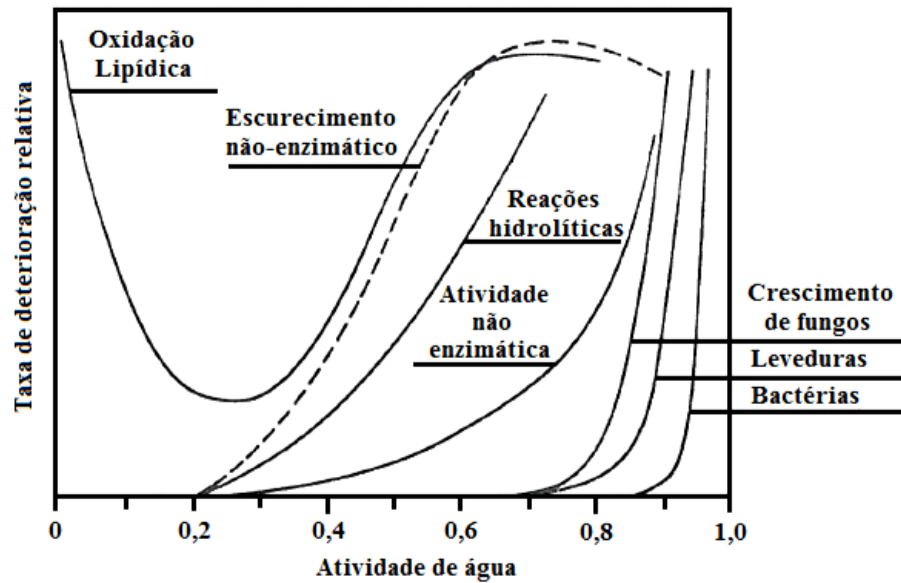
A fabricação de alho negro e de cebola negra, por sua vez, é um processo que necessita de aquecimento e resulta em alguma perda de umidade. O processamento implica na maturação do alho e da cebola em ambiente aquecido e umidade relativa do ar em torno de 70 a 100%. Segundo Bae *et al.* (2014) e Bao (2015), foi constatado que, durante o processamento de alho negro e cebola negra, ocorreu desidratação e aumento de produtos de escurecimento, como o composto S-alil-L-cisteína (no alho), compostos fenólicos totais e atividade antioxidante.

Um dos mais importantes modelos teóricos de transferência de massa é a lei de difusão de Fick, utilizada para a compreensão dos processos de secagem de alimentos, que em geral apresentam apenas período de taxa decrescente de secagem. Difusão é o processo pelo qual a matéria é conduzida a partir de uma parte do sistema para outra, como resultado de movimentos moleculares aleatórios (CRANK, 1975). A difusividade efetiva engloba todos os mecanismos de movimento da umidade no interior do alimento, tais como difusão líquida, difusão de vapor, escoamento capilar e escoamento hidrodinâmico. Além disso, o coeficiente de difusão é uma propriedade do material e o seu valor depende das condições internas, uma vez que a difusividade da água é função da sua concentração, da porosidade e tortuosidade do mesmo (SHARMA; PRASAD, 2004). Portanto, a difusividade efetiva da água, ainda que agrupe diversos mecanismos e características do material, é uma propriedade importante para a compreensão e modelagem dos processos que envolvem secagem.

### **3.4. Isotermas de Sorção**

A secagem ou desidratação é um dos procedimentos mais importantes na conservação de alimentos devido à redução de disponibilidade de água para reações bioquímicas como oxidação, reações enzimáticas, reações de Maillard e crescimento microbológico (Figura 8), evitando reações de deterioração que causam sua degradação. A deterioração dos alimentos depende tanto da atividade de água ( $a_w$ ) quanto da natureza das substâncias que os constituem (MUJUMDAR, 1997; VAN DEN BERG; BRUIN, 1981).

Figura 8 — Viabilidade da água para reações bioquímicas e atividade microbiana



Fonte: VAN DEN BERG; BRUIN, 1978

A atividade de água é definida pela relação entre a pressão parcial de vapor exercida pela água presente no alimento e a pressão parcial de vapor de água pura, à mesma temperatura (RAHMAN, 1995). Se um alimento estiver em equilíbrio com uma fase gasosa composta por ar úmido (mistura de ar-água), no equilíbrio a atividade de água do alimento será igual à umidade relativa do ambiente que o cerca:

$$a_w = \left( \frac{p_w}{p_w^o} \right)_T = \frac{UR}{100} \quad (1)$$

na qual  $p_w$  é a pressão parcial de vapor da água, na temperatura do sistema,  $p_w^o$  é a pressão parcial de vapor da água pura, na mesma temperatura, e  $UR$  é a umidade relativa do ar.

As isotermas de sorção são descritas pela relação de equilíbrio entre a atividade do vapor de água do ambiente e o conteúdo de umidade de equilíbrio do alimento, a uma determinada temperatura e pressão constantes. As isotermas podem ser de dessorção e de adsorção de água, sendo que, se existir diferença entre as mesmas, esta será definida como histerese (FORTES; OKOS, 1980; GONELI *et al.*, 2010). Portanto, seu conhecimento é de fundamental importância para o processamento e armazenamento de alimentos desidratados, uma vez que, se um alimento desidratado a baixos níveis de umidade posteriormente sofrer umidificação, poderá apresentar uma atividade de água maior do que aquela que tinha no processo de dessorção, para uma mesma umidade de equilíbrio.

Existem vários fatores que influenciam as isotermas de sorção, como a composição química do alimento, sua estrutura física e a afinidade com a água. Portanto, faz-se necessário determinar experimentalmente as isotermas de cada produto mesmo quando estão disponíveis na literatura. Seu conhecimento é de extrema importância para estudos de estabilidade da vida de prateleira, avaliação de embalagens, modelagem de cinética de secagem, dentre outros. Existem diversos modelos matemáticos utilizados para descrever curvas de sorção, podendo ser empíricos, semi-empíricos ou teóricos (VAN DEN BERG; BRUIN, 1981).

### 3.5. Cor

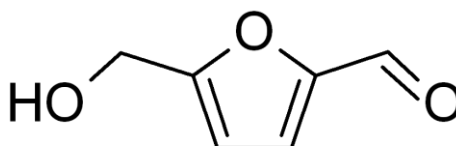
Transformações naturais de alimentos frescos ou de mudanças ocorridas durante o processo industrial podem causar alterações na cor do produto. Estas podem ser vantajosas quando proporcionam cor forte e brilhante ao alimento, correlacionando uma sensação entre frescor e sabor à imagem visual (CALVO; DURÁN, 1997; CHUA *et al.*, 2000;), ou desvantajosas para determinados alimentos, quando expostos a tratamentos térmicos que ocasionam mudanças de cor devido a muitas reações, dentre as quais a degradação de pigmentos, especialmente de carotenóides, ou mesmo reações de escurecimento tais como a reação de Maillard e a oxidação do ácido ascórbico (BARREIRO; MILANO; SANDOVAL, 1997; MASKAN, 2001). Entretanto, algumas são desejáveis, como é o caso do alho negro e da cebola negra, cujo desenvolvimento da cor escura se deve à reação de Maillard.

O sistema de especificação de cor internacionalmente recomendado, definido pela Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), utiliza a escala CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , e é comumente referido como sistema CIELAB. O espaço cromático é determinado em coordenadas retangulares ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ), mas também pode ser representado em coordenadas cilíndricas ( $L^*$ ,  $h$ ,  $C^*$ ). O parâmetro  $L^*$  é a dimensão da claridade, enquanto a intensidade da cor é representada pelos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ . O valor  $L^*$  representa as variações do branco ( $L^*=100$ ) ao preto ( $L^*=0$ ). O valor  $a^*$  representa as variações do verde (valor negativo) ao vermelho (valor positivo). O valor  $b^*$  representa as variações do amarelo (valor positivo) ao azul (valor negativo). Duas propriedades qualitativas de cor baseadas em  $a^*$  e  $b^*$  são ângulo *hue* e *croma*. A diferença de *croma* das amostras tratadas com o padrão é definida pela variação da cromaticidade  $C^*$ , e o grau de tonalidade, ou tom da cor, pelo ângulo *hue*  $h$  (CALVO; DURÁN, 1997; JHA, 2010; MELÉNDEZ-MARTÍNEZ; VICARIO; HEREDIA, 2007; PÉREZ-LÓPEZ *et al.*, 2006).

### 3.6. Hidroximetilfurfural (HMF)

O 5-hidroximetil-2-furfuraldeído (Figura 9), conhecido também como hidroximetilfurfural, 5-hidroximetilfurfural, 5-hidroximetil-2-furfural ou HMF, é um composto orgânico sólido e incolor, altamente solúvel em água, desenvolvido nos alimentos contendo carboidratos durante o processamento térmico, armazenamento prolongado e baixos valores de pH. Alimentos crus e *in natura* é praticamente ausente este composto (CAPUANO; FOGLIANO, 2011).

Figura 9 — Fórmula estrutural do 5-hidroximetil-2-furfuraldeído (HMF)

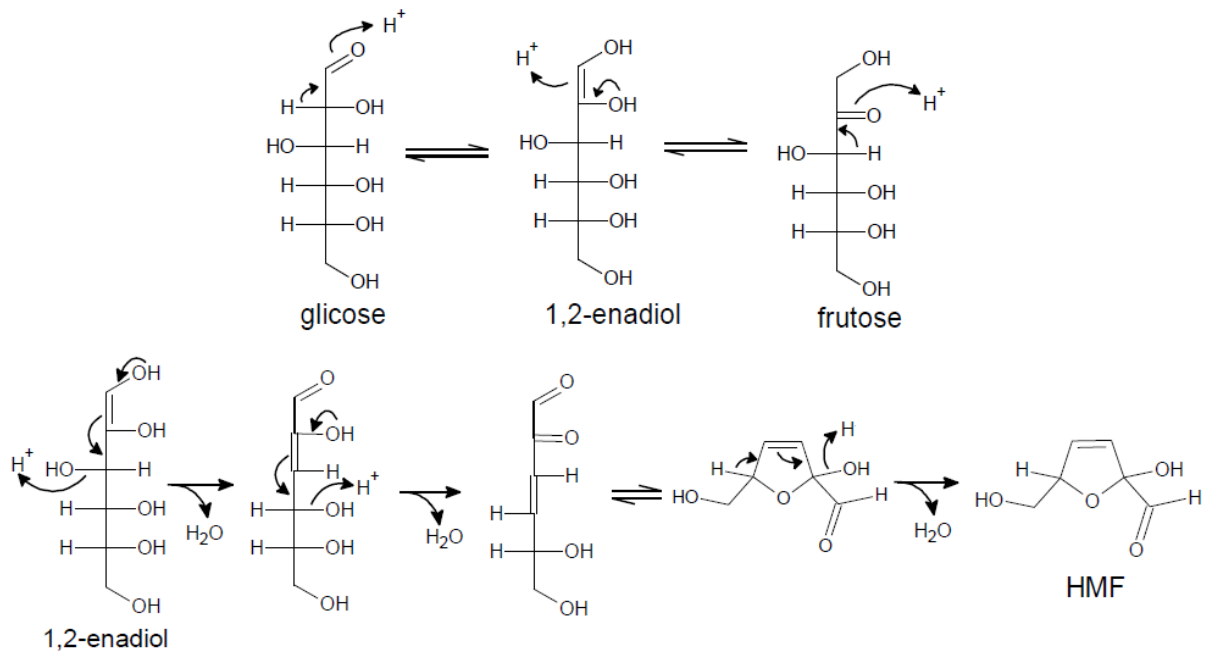


Fonte: <https://www.fcencias.com/2014/09/25/hidroximetilfurfural-hmf-molecula-da-semana/>

Derivado da desidratação dos açúcares, a formação do composto hidroximetilfurfural pode ocorrer de três formas, sendo através da desidratação de hexoses em ambientes ácidos, produtos da reação de Maillard (escurecimento não enzimático) e caramelização (ANDRADE, 2014; BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; OETTERER; REGITANO-D' ARCE; SPOTO, 2006; RISNER; KISER; DUBE, 2006; THEOBALD; MULLER; ANKLAM, 1998).

Durante o aquecimento de monossacarídeos em condições ácidas, a reação inicia-se lentamente através da enolização de carboidratos, originando compostos intermediários como furanos e piranos, seguida por meio de sucessivas desidratações das hexoses como mostra a Figura 10 (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; SHAHANGI; NAJAFICHERMAHINI; SARAJI, 2017).

Figura 10 — Mecanismo de formação do HMF por desidratação de açúcares em condições ácidas

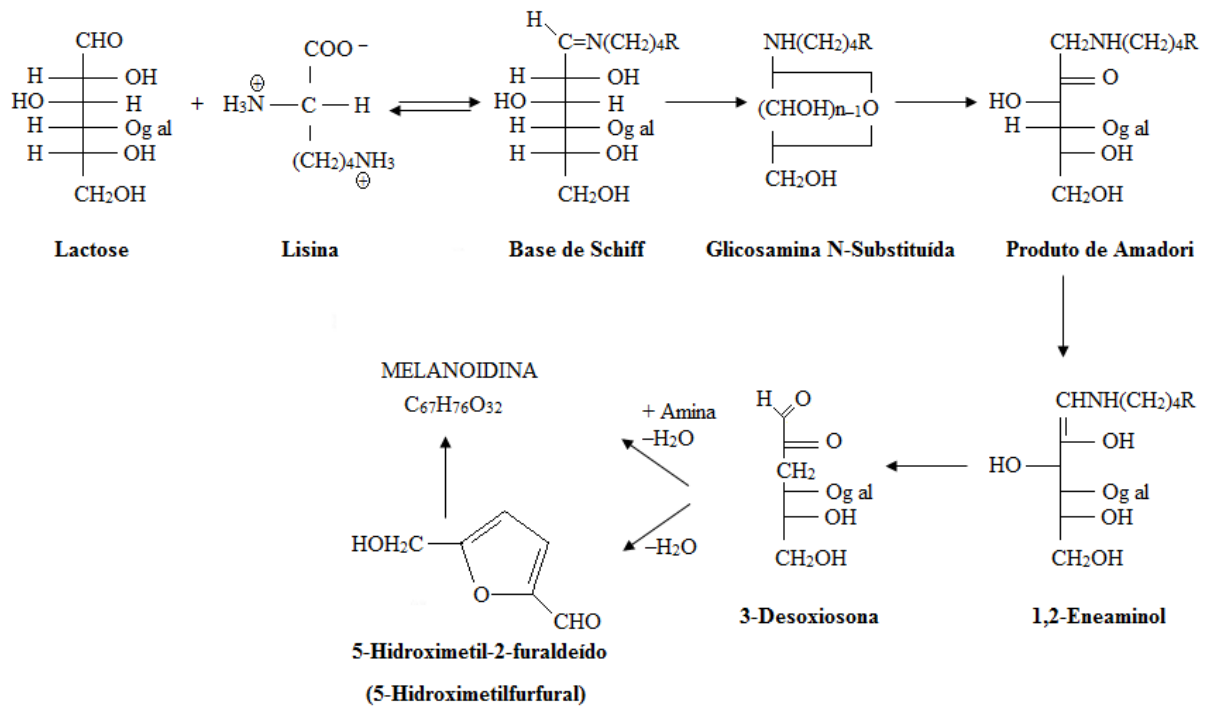


Fonte: BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009

A reação de Maillard é uma reação de escurecimento não enzimático que ocorre em alimentos com altos teores de açúcares, devido ao processamento à alta temperatura e armazenamento prolongado, conferindo ao alimento coloração castanha-marrom. Esta reação ocorre entre grupos amino de proteínas e / ou aminoácidos livres e grupos carbonila de açúcares redutores, como glicose e maltose, através de uma reação de enolização, seguida de desidratação do açúcar (BHARATE; BHARATE, 2014; CAPUANO *et al.*, 2008). A reação é favorecida em condições com teor de umidade intermediária, temperaturas superiores a 50 °C e pH ligeiramente ácido ou básico, entre 6 e 8 (SHIBAO; BASTOS, 2011). Além disso, durante essa reação, há a formação de redutonas com elevada capacidade redutora e liberação de  $CO_2$  ocasionado pela degradação dos aminoácidos e aldeídos. Posteriormente, há o desenvolvimento do aroma, alteração da cor e sabor dos alimentos, com a formação das melanoidinas (Figura 11) (OETTERER; REGITANO-D'ARCE; SPOTO, 2006).



Figura 11 — Mecanismo de formação do HMF através da reação de Maillard



Fonte: FRANCISQUINI, 2016 modificado pelo autor

A caramelização é um processo no qual ocorre a degradação dos carboidratos por reações de isomerização, enolização e desidratação. Entretanto, para que ocorra esta reação, são necessárias temperaturas maiores do que as empregadas na reação de Maillard. A reação de caramelização depende diretamente da degradação de açúcares, no qual, a reação é favorecida em condições como temperaturas superiores a 120 °C, pH menor que 3 e maior que 9 e baixa atividade da água ( $a_w$ ) (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; KROH, 1994; OETTERER; REGITANO-D'ARCE; SPOTO, 2006).

### 3.7. Substâncias Antioxidantes

Os antioxidantes protegem o sistema biológico contra os danos causados por processos ou reações que podem causar oxidação excessiva, capazes de retardar ou inibir a oxidação de substratos oxidáveis, tais como  $\alpha$ -tocoferol (vitamina E),  $\beta$ -caroteno, ácido ascórbico (vitamina C) e flavonoides (HALLIWELL; GUTTERIDGE, 2007; KAUR; KAPOOR, 2002; KRINSKY, 1993). As substâncias antioxidantes estabilizam os radicais livres produzidos durante o

processo de oxidação, sendo que a atividade antioxidante depende muito do nível, composição e efeito dos compostos bioativos (MACORIS *et al.*, 2012).

Inúmeras doenças são associadas ao estresse oxidativo, como diabetes, vários tipos de câncer, doença de Parkinson e de Alzheimer, infarto do miocárdio, esclerose múltipla, aterosclerose, distrofia muscular, cirrose hepática, catarata e retinopatias. A menor incidência destas doenças tem sido associada ao consumo de antioxidantes naturais, como os compostos fenólicos presentes em alimentos que impedem a formação de radicais livres (DROGE, 2002; FRANZONI, 2005).

As propriedades biológicas dos compostos fenólicos estão relacionadas com a atividade antioxidante que cada composto fenólico exerce sobre determinado meio. Alguns estudos *in vitro* demonstram que a atividade antioxidante dos flavonoides é maior que a das vitaminas E e C (RICE-EVANS; MILLER; PAGANGA, 1996).

As condições de extração dos compostos fenólicos de matrizes vegetais já foram estudadas por diversos autores para diferentes tipos de alimentos tais como grãos, frutas e produtos processados, que apontaram para o uso de diferentes solventes e tempos de extração (BALLARD *et al.*, 2009; GARZÓN; RIEDL; SCHWARTZ, 2009). Dentre os solventes mais utilizados destacam-se soluções constituídas de água, acetona, metanol ou ainda água em ebulição, embora o emprego de alta temperatura possa acarretar a degradação dos compostos fenólicos presentes na matriz (LIMA *et al.*, 2004).

Vários métodos têm sido utilizados para determinar a atividade antioxidante em alimentos, entre os quais 2,2'-Azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS), 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH), método do  $\beta$ -caroteno/ácido linoléico, habilidade de redução férrica do plasma (FRAP) e capacidade de absorção do radical oxigênio (ORAC). Os métodos FRAP e DPPH, utilizados por Zhang, Z. *et al.* (2015), mostraram-se adequados para avaliar atividade antioxidante em alho negro. Entretanto, numa comparação entre os métodos FRAP, ABTS e DPPH realizada por Thaipong *et al.* (2006) em extratos de goiaba, o FRAP apresentou ótima reprodutibilidade e a maior correlação com ácido ascórbico e compostos fenólicos totais (THAIPONG *et al.*, 2006).

Madrau *et al.* (2010), ao avaliarem a capacidade antioxidante em ameixas secas em diferentes temperaturas quantificaram um aumento significativo da mesma com o aumento da temperatura de secagem. Segundo os autores, esse comportamento foi atribuído à alta temperatura, a qual induz a formação de novos compostos com maior atividade antioxidante. Há a formação de vários compostos com poder antioxidante consideravelmente alto nas reações de escurecimento não enzimático devido ao mecanismo de quebra de cadeia. Um dos produtos

intermediários formados é o hidroximetilfural (HMF). Além disso, as melanoidinas podem estar presentes nos extratos de fenólicos, contribuindo para um aumento desses compostos.

Moreno *et al.* (2006) investigaram detalhadamente a reação de Maillard em alho e cebola desidratados durante o armazenamento. Apesar de não se tratar de produto maturado, o armazenamento dos desidratados a 50 °C durante 14 dias permitiu avaliar o efeito da temperatura e da atividade de água sobre a extensão da reação de Maillard, por meio da identificação de compostos de Amadori e da variação da cor. Os autores observaram um substancial aumento da atividade antioxidante em cebolas, acompanhado do desenvolvimento de cor, o que levou os pesquisadores a atribuírem esse aumento a produtos resultantes de estágios avançados da reação de Maillard. Por outro lado, o alho desidratado e armazenado a 50 °C apresentou taxa muito lenta da reação de Maillard durante o armazenamento e nenhuma variação significativa na atividade antioxidante.

Em relação à cebola negra, Moreno-Rojas *et al.* (2018) identificaram metabolitos primários (aminoácidos) e secundários (compostos fenólicos e organossulfurados) e demonstraram o potencial de bioatividade do produto com base na quantificação dessas substâncias. Bao (2015) também reportou que, durante o processo de maturação da cebola negra, a capacidade antioxidante e o teor de polifenóis foi superior ao da cebola *in natura*. Além disso, constataram que a cebola negra apresenta sabor adocicado e aroma peculiar, o que, conseqüentemente, minimiza o sabor pungente característico da cebola *in natura*.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Material

#### 4.1.1. Matéria prima - Ensaio preliminares

Para os ensaios preliminares, alhos (*Allium sativum*) frescos selecionados, grupo roxo, subgrupo nobre, classe 7 (diâmetro transversal maior que 56 mm), tipo especial, origem China, safra de 2016, foram adquiridos na CEAGESP (Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais do Estado de São Paulo) de São José do Rio Preto – São Paulo. Cebolas (*Allium cepa* L.) frescas, classe 3 (diâmetro transversal maior que 50 mm a 60 mm), grupo 1 redondo, subgrupo vermelha, origem Nacional, safra de 2016, foram adquiridos na CEASA (Central de Abastecimento de Minas Gerais) de Uberaba – Minas Gerais. Essas matérias primas foram utilizadas nos ensaios de secagem conduzidos a 80 °C e umidade relativa igual a 94,48% ( $K_2SO_4$ ).

Cebolas (*Allium cepa* L.) frescas, classe 2 (diâmetro transversal maior que 35 mm a 50 mm), grupo globular, subgrupo amarela, origem Nacional, safra de 2017, adquiridas na CEAGESP (Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais do Estado de São Paulo) de São José do Rio Preto – São Paulo, foram utilizadas nos ensaios conduzidos à temperatura de 75 °C e umidades relativas de 75,58% (NaCl), 79,17% (KCl) e 94,69% ( $K_2SO_4$ ).

#### 4.1.2. Matéria prima - Ensaio definitivos

Para os ensaios definitivos os alhos (*Allium sativum*) frescos selecionados, grupo roxo, subgrupo nobre, classe 7 (diâmetro transversal de 60 a 65 mm), tipo especial, origem China, safra de 2018 e as cebolas (*Allium cepa* L.) frescas, cultivar bola precoce, classe 1 (diâmetro transversal maior que 15 mm a 35 mm), tipo fora de padrão, origem Nacional, safra de 2018 foram adquiridos na CEAGESP (Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais do Estado de São Paulo) de São José do Rio Preto – São Paulo.

Os bulbos de alho e cebola foram armazenados à temperatura ambiente em local ventilado, até serem utilizados nos experimentos. Os alhos foram todos adquiridos no ano de 2019, já as cebolas foram todas adquiridas no ano de 2018. Utilizaram-se 20 kg de alho de um mesmo lote para a realização de todos os ensaios. Já para a cebola, utilizaram-se três lotes diferentes de 60 kg, um para cada temperatura de processamento.

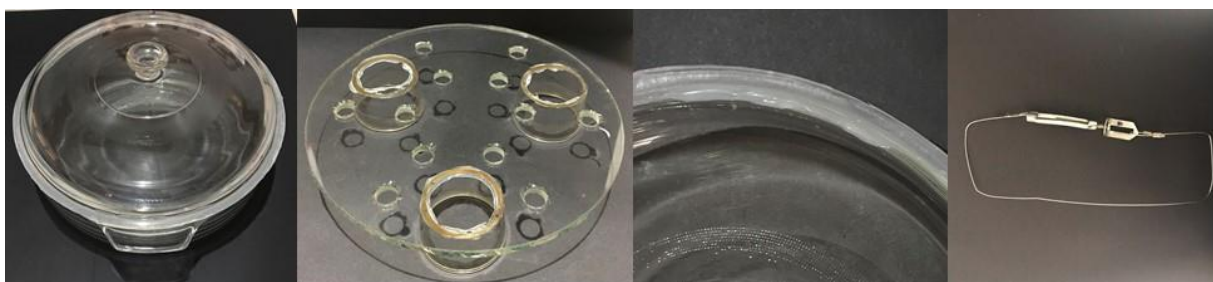
### 4.1.3. Reagentes

O ácido gálico monidratado ( $\geq 98\%$ ), o reagente fenólico Folin-Ciocalteu 2M, ácido( $\pm$ )-6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico (Trolox) (97%), 2,4,6-Tris(2-piridil)-s-triazina (TPTZ) ( $\geq 98\%$ ), 5-hidroximetil-2-furaldeído (HMF) (99%), piruvato de sódio ( $\geq 99\%$ ), 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) (97%) foram adquiridos na Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, EUA). O ácido 2-tiobarbitúrico ( $\geq 99\%$ ) foi adquirido na Merck Millipore (Darmstadt, Alemanha). Os sais e todos os outros reagentes (P.A.) utilizados neste estudo foram adquiridos na Synth (Diadema, São Paulo, Brasil).

### 4.1.4. Recipientes e suportes utilizados no processo de obtenção de alho negro e cebola negra

Foram utilizados recipientes herméticos de vidro com suportes de mesmo material, para a disposição dos bulbilhos de alho e bulbos de cebola. Para a vedação foi utilizada junta de borracha de silicone resistente a altas temperaturas e não tóxica. No sistema de fechamento, foram empregados tensionadores metálicos e cabos de aço inoxidável (Figura 12). O suporte de vidro perfurado dispunha de três apoios, do mesmo material, para que os bulbilhos de alho e os bulbos de cebola se mantivessem acima da solução salina.

Figura 12 — Recipiente hermético de vidro, suporte de vidro, junta de borracha de silicone e tensionador metálico com cabo de aço inoxidável



Fonte: Elaborado pelo autor

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Ensaios preliminares para estimativa do tempo de processo do alho negro e da cebola negra

Para estimar o tempo necessário de processamento do alho e da cebola descascados, foram realizados testes preliminares de evolução de cor (Espectrofotometria de cor), variação do pH, variação de açúcar (Titulometria de óxido-redução) e de atividade de água (Determinação – sensor - ponto de orvalho e célula eletrolítica) ao longo do tempo de maturação. As condições selecionadas foram de alta umidade relativa (94,48% UR, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e temperatura de processo intermediária (80 °C).

#### **4.2.2. Ensaios preliminares para determinação da melhor solução extratora na determinação dos compostos fenólicos, substâncias antioxidantes e HMF**

No caso do alho, as soluções extratoras para determinação de compostos fenólicos e atividade antioxidante foram encontradas em estudo prévio (PIRES, 2014). Para o alho *in natura* e para o alho negro a solução extratora de metanol 50% (primeira extração) + acetona 70% (segunda extração) foi utilizada nos ensaios para determinação dos compostos fenólicos totais (Método de Folin-Ciocalteu), determinação da atividade antioxidante pela redução do ferro (FRAP) e determinação do composto HMF (Metodologia de Keeney e Bassette). Para a cebola, sete diferentes soluções aquosas foram testadas para o estabelecimento do melhor método de extração dos compostos fenólicos totais de cebola *in natura* e de cebola negra:

- etanol 90% (primeira e segunda extração);
- metanol 80% (primeira e segunda extração);
- acetona 70% (primeira e segunda extração);
- metanol 50% (primeira extração) + acetona 70% (segunda extração);
- acetona 50% (primeira extração) + metanol 70% (segunda extração);
- etanol 50% (primeira extração) + acetona 70% (segunda extração)
- acetona 50% (primeira extração) + etanol 70% (segunda extração).

A cebola negra utilizada para determinação do melhor método de extração foi processada à temperatura constante de 75 °C, em estufa de secagem de alimentos durante 5 dias, em duplicata, ou seja, em dois recipientes herméticos de vidro com umidade relativa controlada por solução salina saturada de NaCl. A partir dos resultados desses testes, o método de extração estabelecido foi acetona 70% (primeira e segunda extração).

#### **4.2.3. Ensaios preliminares para determinação da metodologia adequada para a quantificação do composto HMF**

O objetivo do presente estudo foi adaptar um método analítico para quantificar o conteúdo de hidroximetilfurfural em alho negro e cebola negra, cujo fim é garantir a segurança alimentar.

A primeira metodologia testada foi de White (1979), na qual, a extração é conduzida em água e as leituras realizadas no comprimento de onda a 284 nm (região muito afetada por interferentes) e 336 nm. Essa metodologia é muito eficaz para análise de HMF em méis (ANDRADE, 2014; BOGDANOV, 1997). Entretanto, com alho negro e cebola negra ela não se mostrou adequada, uma vez que os resultados superestimaram os valores de HMF, sugerindo que o método foi afetado por eventuais interferentes.

Em seguida foi testada a metodologia de Keeney e Bassette (1959), com extração de HMF em solução aquosa de etanol 90%, cuja exatidão foi avaliada em termos da recuperação, a fim de quantificar a eficiência dos métodos utilizados no tratamento das amostras e durante a extração.

Quantidades conhecidas de HMF foram adicionadas, em duplicata, nos extratos de alho e cebola e, em seguida, conduzidas à análise. As amostras com e sem adição de padrão (HMF) foram analisadas simultaneamente, e a recuperação foi expressa como a porcentagem da quantidade conhecida do composto hidroximetilfurfural (HMF), através da relação entre o valor da quantidade média determinada experimentalmente em relação à quantidade teórica correspondente após a adição de HMF na matriz, multiplicada por 100 (LEMOS; SANTOS; SANTOS, 2010).

Essa metodologia também não se mostrou muito adequada às amostras de alho e cebola *in natura* e de alho e cebola negra devido ao teste apresentar percentuais de recuperação do HMF muito altos, o que indicaria possível interferência.

A próxima tentativa foi a aplicação da metodologia de Keeney e Bassette (1959) juntamente com a de Zhang, J. *et al.* (2013), sendo que esta última utiliza carvão ativado com o intuito de eliminar os possíveis interferentes. Contudo, o carvão ativado, além de eliminar esses interferentes, também retira parte do HMF. Mesmo utilizando uma curva padrão com o carvão, os resultados mostraram-se imprecisos, o que inviabilizou essa tentativa.

Por fim, aplicou-se a metodologia de Keeney e Bassette (1959), porém, utilizando as mesmas soluções extratoras que se mostraram adequadas para extração dos compostos bioativos. Além disso, a recuperação foi avaliada utilizando uma curva com adição de padrão.

Os novos solventes foram adequados para a análise, e o método da curva de adição de padrão provou que as amostras não foram afetadas por interferentes.

#### 4.2.4. Ensaio definitivo para o processo de obtenção de alho negro e da cebola negra

Foram selecionados bulbos de alho e cebola *in natura* com boa aparência e isentos de danificações (Figura 13). As cebolas passaram por uma segunda seleção, na qual, foram pesadas e separadas, utilizando-se somente bulbos em torno de 28 a 34 gramas. Posteriormente os bulbos foram descascados com precaução para não danificar o tecido. Cada ensaio experimental foi realizado em duplicata, em recipientes herméticos de vidro contendo, cada um, 45 bulbilhos de alho ou 14 bulbos de cebola. O processamento foi conduzido em duas estufas de secagem de alimentos com circulação e renovação de ar (NL82 / 336, Simétrica, Brasil) (resolução de  $\pm 0,1$  °C e homogeneidade de  $\pm 0,5$  °C), nas três temperaturas diferentes (75, 80 e 85 °C), utilizando três soluções salinas saturadas (NaCl, KCl e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Figura 13 — Seleção, descascamento e disposição dos bulbilhos de alho e bulbos de cebola



Fonte: Elaborado pelo autor



A Tabela 4 apresenta todas as condições de temperatura e umidade relativa utilizadas nos experimentos, juntamente com o número de dias previamente selecionado para cada ensaio. As umidades relativas correspondem a cada solução salina em sua respectiva temperatura.

Pesagens periódicas foram realizadas com o intuito de determinar a cinética de desidratação do alho e da cebola. Foram retiradas amostras para determinação de umidade, atividade de água, cor, açúcares, ácido pirúvico (somente para o alho), hidroximetilfurfural (HMF), compostos fenólicos totais (CFT) e atividade antioxidante (AA).

A cebola negra obtida pelo processamento a 85 °C (KCl) foi utilizada para a construção das isotermas de dessecção de água.

Tabela 4 — Ensaio realizados para a cebola e alho, UR do ar (%) e tempo de processo

<b>Ensaio</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
<b>Cebola</b>									
T (°C)	75	75	75	80	80	80	85	85	85
UR (%)	75,58 <sup>(a)</sup>	79,17 <sup>(a)</sup>	94,69 <sup>(b)</sup>	76,29 <sup>(a)</sup>	78,90 <sup>(a)</sup>	94,48 <sup>(b)</sup>	76,87 <sup>(c)</sup>	78,68 <sup>(a)</sup>	94,27 <sup>(b)</sup>
Sais	NaCl	KCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	KCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	KCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Tempo	15	15	24	9	9	14	7	7	7
<b>Ensaio</b>				<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
<b>Alho</b>									
T (°C)				80	80	80	85	85	85
UR (%)				76,29 <sup>(a)</sup>	78,90 <sup>(a)</sup>	94,48 <sup>(b)</sup>	76,87 <sup>(c)</sup>	78,68 <sup>(a)</sup>	94,27 <sup>(b)</sup>
Sais				NaCl	KCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	KCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Tempo				6	6	10	5	5	5

(a) Greenspan (1977)

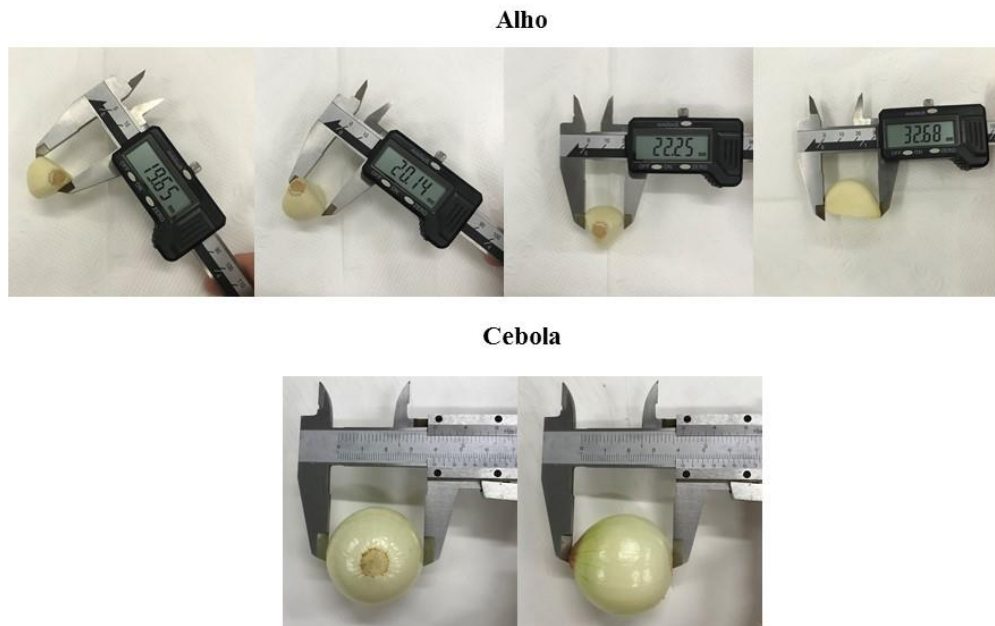
(b) Labuza (1984)

(c) valor extrapolado

#### 4.2.5. Cinética de secagem e Difusividade

Para determinar a cinética da transferência de água durante a maturação do alho e da cebola e calcular suas difusividades, foram realizadas pesagens periódicas dos bulbilhos de alho e bulbos de cebola, efetuando-se a medida da altura e largura dos mesmos por meio de um paquímetro manual para a cebola (Stainless Hardened, 806178, Estados Unidos) e paquímetro digital com resolução de 0,01-0,0005 mm e exatidão  $\pm 0,03$  mm para o alho (Vonder, PD 150, China) (Figura 14). A cada pesagem, 14 bulbilhos de alho e 6 bulbos de cebola foram retirados dos recipientes para determinação da atividade de água e do teor de sólidos totais, em triplicata.

Figura 14 — Determinação das dimensões características dos bulbilhos de alho e bulbos de cebola



Fonte: Elaborado pelo autor

Para o estabelecimento das condições iniciais, foi determinado o conteúdo de umidade de amostras do alho *in natura* e cebola *in natura* utilizados nos ensaios. As condições de contorno corresponderam às umidades de equilíbrio ( $X_w^{eq}$ ) que foram determinadas por meio do conteúdo de umidade de amostras de equilíbrio do alho negro e da cebola negra de cada ensaio.

#### 4.2.6. Modelos Matemáticos

##### 4.2.6.1. Difusividade Efetiva

A difusividade da água foi determinada considerando período de taxa decrescente de secagem, usando a segunda lei de Fick, que é expressa, para uma forma esférica, pela Equação (2) (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2001, CREMASCO, 1998):

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial t} = D_{ef} \left( \frac{\partial^2 \rho_w}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \rho_w}{\partial r} \right) \quad (2)$$

considerando as seguintes condições, inicial e de contorno:

$$t = 0, \quad \text{para todo } r, \quad \rho_w = \rho_w^0 \quad (3)$$

$$t > 0, \quad \text{em } r = 0, \quad \left. \frac{\partial c_1}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (4)$$

$$t > 0, \quad \text{em } r = a, \quad \rho_w = \rho_w^{eq} \quad (5)$$

na qual  $D_{ef}$  é a difusividade efetiva ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $\rho_w$  é a concentração mássica de água ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $r$  é o raio (m) e  $t$  é o tempo (s).

A equação de Fick, numa forma aproximada que assume concentração de sólidos ( $\rho_s$ ) constante, pode ser reescrita em termos de fração mássica em base seca, mediante a substituição da seguinte equação:

$$\rho_w = \rho_s X_w \quad (6)$$

na qual  $\rho_s$  é a concentração mássica de sólidos e  $X_w$  é a fração mássica da água em base seca. O resultado é dado pela equação a seguir:

$$\frac{\partial X_w}{\partial t} = D_{ef} \left( \frac{\partial^2 X_w}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial X_w}{\partial r} \right) \quad (7)$$

A equação será sujeita à condição inicial e condições de contorno:

$$t \leq 0, \quad X_w = X_w^0 \quad (8)$$

$$t > 0, \quad r = 0, \quad \left. \frac{\partial X_w}{\partial r} \right| = 0 \quad (9)$$

$$t > 0, \quad r = a, \quad X_w = X_w^{eq} \quad (10)$$

A solução, integrada em relação ao raio e na forma expandida, pode ser representada por:

$$\bar{\theta}_w = \frac{\bar{X}_w - X_w^{eq}}{X_w^0 - X_w^{eq}} = \frac{6}{\pi^2} \left[ e^{(-\pi^2 F_o)} + \frac{1}{4} e^{(-4\pi^2 F_o)} + \frac{1}{9} e^{(-9\pi^2 F_o)} + \frac{1}{16} e^{(-16\pi^2 F_o)} + \dots \right] = f(F_o)_{\text{esfera}} \quad (11)$$

na qual  $\bar{\theta}_w$  é o conteúdo médio de água residual, adimensional;  $\bar{X}_w$  é o teor médio de água no tempo  $t$ , kg de água/kg de matéria seca;  $X_w^{eq}$  é a umidade de equilíbrio, obtida do conteúdo de água das amostras em equilíbrio com a umidade relativa do meio, kg de água/kg de matéria seca;  $X_w^0$  é o teor de umidade no  $t=0$ , kg de água/kg de matéria seca;  $Fo$  é o número de Fourier da Equação (12):

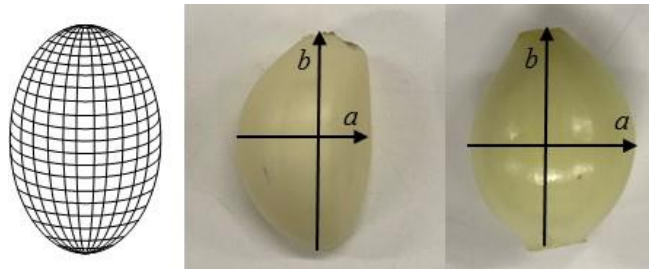
$$Fo = \frac{D_{ef} t}{r^2} \quad (12)$$

No caso do bulbo de cebola e do bulbilho de alho, o raio ( $r$ ) foi substituído por um raio equivalente ( $R$ ), calculado a partir de uma suposta esfera que teria o mesmo volume do bulbo de cebola e do bulbilho de alho. Para estimar o volume do bulbilho de alho e bulbo de cebola, a forma do mesmo foi aproximada para a de um prolato com eixos  $a$  e  $b$  (Figura 15). A partir das medidas experimentais de  $a$  e  $b$ , calculou-se o raio equivalente segundo a Equação (13):

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{4}{3} \pi a b^2 \quad (13)$$

na qual  $V$  é o volume do esferoide,  $a$  representa o comprimento do semi-eixo menor e  $b$ , o comprimento do semi-eixo maior e  $R$ , o raio equivalente.

Figura 15 — Desenho esquemático de um bulbilho de alho e bulbo de cebola como um esferoide prolato e suas dimensões características



Fonte: Elaborado pelo autor

Caso exista resistência externa, a condição de contorno da Equação (7), esta é substituída pela condição de igualdade do fluxo de água através da superfície de evaporação, o que resulta na Equação (14):

$$t > 0, \quad r = R, \quad D_{eff} \frac{\partial X_w}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{k}{H} (X_w^{eq} - X_{w,R}) \quad (14)$$

na qual  $k$  é o coeficiente de transferência de massa externo ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $H$  corresponde a um coeficiente de partição que relaciona a concentração de água no alho com o conteúdo de umidade no ar, numa condição de equilíbrio [(kg de água em alho e cebola/kg de alho e cebola seca)/(kg de água em ar/kg de ar seco)]. A variável  $X_{w,R}$  representa o conteúdo de água no alho e na cebola, em  $R$ , que, quando dividida por  $H$ , corresponderia à concentração de água no lado gasoso, contígua à superfície do alho e da cebola. Essa umidade é maior do que  $X_w^{eq}$ , devido à resistência externa, que mantém mais umidade próxima à superfície. Supondo-se que exista convecção natural, especialmente porque a solução salina absorve umidade do ambiente acima da condição de saturação, então, a certa distância da superfície, no meio gasoso, a pressão de vapor de água é dada pela umidade relativa do ambiente, que equivale a uma concentração hipotética no alho e na cebola, igual a  $X_w^{eq}$ .

Com essa condição de contorno, a solução analítica da Equação (7) é dada por:

$$\bar{\theta}_w = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Bi_M^2}{\gamma_n^2 [\gamma_n^2 + Bi_M (Bi_M - 1)]} e^{\left( -\gamma_n^2 \frac{D_{eff} t}{R^2} \right)} \quad (15)$$

na qual  $\bar{\theta}_w$  é o conteúdo médio de água residual, adimensional,  $\gamma_n$  são raízes da equação  $\gamma \text{ctg}(\gamma) + Bi_M - 1 = 0$  e Biot de massa é dado por:

$$Bi_M = \frac{kR}{D_{eff} H} \quad (16)$$

Para a determinação do coeficiente de difusão da cebola e do alho de acordo com a Equações (11) e (15), foram utilizados *softwares*, Prescribed Adsorption – Desorption 2.2 (SILVA; SILVA, 2008) e Convective Adsorption – Desorption 2.5 (SILVA; SILVA, 2008-2011), no qual a resolução da equação de difusão considera os 200 primeiros termos da série infinita, sendo atribuído ao coeficiente de difusão um valor inicial próximo de zero (por exemplo,  $1 \times 10^{-20}$ ), e substituídos na solução analítica para calcular o teor de umidade (SILVA; SILVA, 2014). A dimensão característica foi a média do raio equivalente, calculado a partir das medidas de  $a$  e  $b$  tomadas ao longo do processamento e aplicadas a um esferóide, de acordo com a Equação (13), para o alho e a cebola. A eficiência do ajuste foi avaliada com base no coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e no erro médio relativo  $P$  (%).

#### 4.2.6.2. Energia de ativação

A dependência da difusividade efetiva com a temperatura pode ser descrita pela relação do tipo Arrhenius:

$$D_{ef} = D_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (17)$$

na qual  $D_{ef}$  é a difusividade efetiva ( $m^2/s$ );  $D_0$  a constante equivalente da difusividade quando a temperatura tende ao infinito ( $m^2/s$ );  $Ea$  a energia de ativação ( $J/mol$ );  $R$  a constante universal dos gases,  $8,314 J/mol \cdot K$  e  $T$  é a temperatura absoluta ( $K$ ).

#### 4.2.7. Isotermas de sorção de cebola

A determinação de isotermas foi realizada apenas para a cebola, uma vez que isotermas de alho são reportadas por Pires *et al.* (2019) em estudo prévio.

A construção das isotermas de dessorção de cebola *in natura* e cebola negra foi baseada no método estático gravimétrico proposto por Jowitt *et al.* (1987). As umidades relativas foram obtidas com o uso de soluções salinas saturadas correspondentes à faixa de atividade de vapor de água de 0,11 a 0,90. Selecionou-se a condição de processo ideal para as isotermas de cebola negra. Para garantir um processo de dessorção, a máxima umidade relativa (90%) foi inferior à atividade de água da cebola *in natura* ( $a_w=0,9978$ ) e da cebola negra processada ( $a_w=0,9668$ ). Fatias de cebola *in natura* e cebola negra foram pesadas em cápsulas plásticas, perfazendo amostras em torno de 5 gramas, em triplicatas e dispostas sobre suportes em acrílico, de modo a ficarem acima de soluções salinas contidas em recipientes herméticos (Figura 16). Com auxílio de algodão, formol comercial (40%) foi utilizado para limpeza dos recipientes e dos suportes em acrílico, a fim de evitar a presença de contaminantes, principalmente de fungos. Os sais utilizados foram  $LiCl$ ,  $CH_3CO_2K$ ,  $MgCl_2$ ,  $K_2CO_3$ ,  $NaBr$ ,  $NaNO_2$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$  e  $BaCl_2$ , cujas atividades de água são reportadas por Greenspan (1977), Rizvi (1995) e Labuza, Kaanane e Chen (1985). Os recipientes foram acondicionados em incubadoras BOD a  $30\text{ }^\circ C$  e  $50\text{ }^\circ C$  (BT 71, Biothec, Brasil) em estufa com renovação e circulação de ar a  $70\text{ }^\circ C$  (MA 037, Marconi, Brasil) (resolução de  $\pm 0,5\text{ }^\circ C$  e homogeneidade de  $\pm 2\text{ }^\circ C$ ). Pesagens periódicas das cápsulas a cada 72 horas foram realizadas até as amostras entrarem em equilíbrio com o ambiente, cujo critério de parada foi uma variação de massa que, expressa em base seca, não excedeu 0,1% (0,001 g/g sólidos secos) entre duas pesagens. Após as amostras entrarem em equilíbrio, seus

conteúdos de água foram determinados em estufa a vácuo, a 60 °C, até peso constante. Modelos matemáticos foram testados para avaliação daquele que melhor se ajusta aos resultados experimentais.

Figura 16 — Amostras seccionadas, pesadas e acondicionadas em cápsulas de plástico acondicionadas em recipientes herméticos utilizado para determinação das isotermas

#### *Cebola in natura*



#### *Cebola Negra*



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.2.7.1. Modelos matemáticos de Isotermas de Sorção

Vários modelos matemáticos têm sido reportados na literatura para a descrição matemática das isotermas de sorção. O modelo de BET (Equação 18) destaca-se pelo significado físico de seus parâmetros, pela sua simplicidade na descrição do processo de sorção, além da habilidade de ajustar todas as isotermas de sorção sigmóides até  $a_w$  0,4 (VAN DEN BERG; BRUIN, 1981). O modelo de GAB (Equação 19) é uma derivação do modelo de BET, conhecido como o modelo cinético baseado em um filme multicamadas, e mostra habilidade de ajustar isotermas até  $a_w$  0,9 (VAN DEN BERG; BRUIN, 1981). Os modelos de Halsey (Equação 20) e Oswin (Equação 22) são os mais versáteis em relação às oito equações de dois

parâmetros avaliadas por Boquet, Chirife e Iglesias (1978) com 39 materiais alimentícios. Além disso, o modelo de Henderson (Equação 21) tem encontrado muitas aplicações práticas e é uma das poucas equações que inclui um termo relacionado com a temperatura (VAN DEN BERG; BRUIN, 1981). O modelo empírico de Peleg (1993) (Equação 23) apresenta 4 parâmetros e geralmente é eficiente ao ser ajustado aos dados experimentais de sorção de alimentos. Para a descrição matemática das isotermas de sorção, esses seis modelos matemáticos foram ajustados aos resultados experimentais:

*Modelo de BET*

$$X = \frac{X_m \cdot C \cdot a_w}{(1 - a_w)(1 + (C - 1)a_w)} \quad (18)$$

*Modelo de GAB*

$$X = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w)(1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)} \quad (19)$$

*Modelo de Halsey*

$$X = \left[ \frac{-a}{\ln(a_w)} \right]^{\frac{1}{b}} \quad (20)$$

*Modelo de Henderson*

$$X = \left[ \frac{\ln(1 - a_w)}{a} \right]^{\frac{1}{b}} \quad (21)$$

*Modelo de Oswin*

$$X = a \left[ \frac{a_w}{(1 - a_w)} \right]^b \quad (22)$$

*Modelo de Peleg*

$$X = (a \cdot a_w^b) + (c \cdot a_w^d) \quad (23)$$

Sendo que a eficiência do ajuste foi avaliada com base no coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e no módulo do erro médio relativo,  $P$ , definido pela Equação (24) (LOMAURO; BAKSHI; LABUZA, 1985).



$$P(\%) = \frac{100}{n} \sum_1^n \frac{|y^{exp} - y^{calc}|}{y^{exp}} \quad (24)$$

na qual  $y^{exp}$  representa o valor experimental,  $y^{calc}$  o valor calculado e o símbolo  $n$  representa o número de observações. O *software* utilizado foi STATISTICA 7.0 (STATSOFT, 2007), no qual ajusta as funções não lineares, para determinar as constantes das isotermas (Equações 18 a 23). Segundo Lomauro, Bakshi e Labuza (1985), o módulo do valor de  $P$  abaixo de 10% é um indicativo de um bom ajuste para fins experimentais.

#### 4.2.8. Cinética de reações

As cinéticas de açúcares totais, redutores e não redutores, CFT, HMF e escurecimento do alho negro e da cebola negra foram avaliadas de acordo com taxas de reação (LABUZA, 1979). No caso dos parâmetros de cor, estes foram analisados teoricamente como um fator de qualidade que estabelece a maturação do alho e da cebola negra. A partir da cinética de reações, a taxa de ganho (açúcares redutores, CFT e HMF) ou de perda (cor, açúcares não redutores e açúcares totais) de determinado fator ( $A$ ) pode ser representada de uma forma geral segundo:

$$\frac{dA}{dt} = \pm k [A]^n \quad (25)$$

sendo que  $A$  quantifica o fator em análise em função do tempo  $t$  (s),  $k$  é a constante de velocidade de reação e  $n$  é a ordem de reação. Com a integração da Equação (25) para  $n=0$ , 1 e 2, as Equações (26) a (28) são geradas. Estas correspondem a modelos de cinética de ordem zero, de primeira ordem e segunda ordem, respectivamente:

*Ordem zero*

$$A = \pm kt + A_0 \quad (26)$$

*Primeira ordem*

$$\ln A = \pm kt + \ln A_0 \quad (27)$$

*Segunda ordem*

$$\frac{1}{A} = \pm kt + \frac{1}{A_0} \quad (28)$$

As unidades de  $k$  dependem da ordem de reação e das unidades do fator  $A$ .

## 4.2.9. Métodos Analíticos

### 4.2.9.1. Conteúdo de água

A determinação do conteúdo de água foi realizada em triplicata, por método gravimétrico, através da desidratação de aproximadamente 2,0 g de amostra pesada em pesa filtro de vidro com tampa esmerilhada, em estufa a vácuo (TE-395, Tecnal, Brasil) a 60 °C e 10 kPa, até peso constante (Figura 17) (AOAC, 1996).

Figura 17 — Estufa a vácuo



Fonte: Elaborado pelo autor

### 4.2.9.2. Atividade de água

A determinação da atividade de água da cebola *in natura* foi realizada em triplicata, em higrômetro elétrico da marca NOVASINA, modelo Aw Sprint, fabricado pela Axair Ltd., Suíça. As medidas foram conduzidas à temperatura de 25 °C, utilizando filtro REDOX para evitar contaminação do sensor do aparelho pelos compostos voláteis. O método se mostrou adequado à elevada pungência da cebola *in natura*. As demais medidas, em amostras de cebola negra, alho *in natura* e alho negro, foram realizadas em triplicata em equipamento Aqualab 4TEV, (4TEV, Decagon - Meter, Estados Unidos), utilizando a técnica de ponto de orvalho, em que a temperatura do ponto de orvalho é detectada precisamente por meio de um sensor infravermelho cujo feixe é focado em um pequeno espelho, onde ocorre a condensação (Figura 18).

Figura 18 — Medidores de atividade de água



Fonte: Elaborado pelo autor

### 4.2.9.3. Cor

A determinação da cor foi realizada em triplicata, sendo que para cada medida a leitura foi registrada em 4 posições diferentes, na posição zero, efetuando a rotação do copo de vidro na posição 90°, 180° e 270°, utilizando espectrofotômetro de bancada (ColorFlex45/0, Hunterlab, Estados Unidos), usando versão 4.10 do Software Universal com as seguintes configurações: iluminante D65, observador a 10° e leitura dos valores absolutos de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  (Figura 19) (HUNTERLAB, 2007).

Figura 19 — Espectrofotômetro de bancada para análise de cor



Fonte: Elaborado pelo autor

No sistema CIELAB,  $L^*$  é a dimensão da claridade ( $L^*=100$  representa o branco e  $L^*=0$ , o preto). O parâmetro  $a^*$  varia entre o verde ( $-a^*$ ) e o vermelho ( $+a^*$ ), enquanto que o  $b^*$ , entre o amarelo ( $+b^*$ ) e o azul ( $-b^*$ ). Além dos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , a cor foi avaliada através da cromaticidade, representada por  $C^*$ , e do grau de tonalidade, representado pelo ângulo hue ( $h$ ), definidos segundo:

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (29)$$

$$h = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (30)$$

#### 4.2.9.4. Açúcares Totais e Redutores

A determinação de açúcares redutores e totais foi realizada em triplicata, utilizando metodologia de titulação de óxido-redução, metodologia de Lane e Eynon (AOAC, 1990). Amostras de aproximadamente 8 g de alho *in natura* e 16 g de cebola *in natura*, de 1 a 12 g de alho processado e de 2 a 6 g de cebola processada foram trituradas, parcialmente diluídas e neutralizadas com solução de NaOH 0,1 N até pH aproximadamente 7,0 com auxílio de aparelho medidor de pH (TEC-5, Tecnal, Brasil). A seguir foram transferidas para balão de 200 mL e clarificadas com volumes iguais de acetato de zinco 1 M e de ferrocianeto de potássio 0,25 M sendo, 5 mL de cada para as amostras *in natura* e 10 mL de cada para o alho negro e cebola negra. O volume foi completado e a solução, filtrada. O filtrado foi utilizado para quantificação de açúcares redutores e para preparação da solução de açúcares totais. Em balão 100 mL, 50 mL do filtrado foi submetida à hidrólise ácida pela adição de 5 mL de ácido clorídrico e aquecimento a 68-70 °C, por cinco minutos em banho maria (SI/6 Aneis/18L, Simétrica, Brasil). Após seu resfriamento e neutralização com solução de NaOH 40%, o volume foi completado. As soluções de açúcares redutores e de açúcares totais foram tituladas com volume conhecido de licor de Fehling, padronizado com solução de glicose. A titulação foi realizada em equipamento para análise de açúcares redutores, Redutec (TE-0861, Tecnal, Brasil) (Figura 20).

Figura 20 — Equipamento de determinação de açúcares redutores (Redutec)



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.2.9.5. Extração dos compostos bioativos

Foram pesados em tubos de polipropileno de 50 mL, aproximadamente 2,5 gramas de alho *in natura* e 0,5 a 2,2 gramas de alho processado, utilizando balança analítica (AUY220, Shimadzu, Filipinas). Para cebola, pesaram-se aproximadamente 5 gramas de cebola *in natura* e 0,5 a 4,5 gramas de cebola processada. Em seguida as amostras foram homogeneizadas com 20 mL de solução extratora (metanol 50% para o alho, e acetona 70% para a cebola) durante 1 minuto à velocidade máxima de 3.800 rpm em agitador de tubos tipo vortex (NA3600, Norte Científica, Brasil). Os tubos foram levados a um banho de ultrassom (Q3.0/40A, Ultronique, Brasil), onde permaneceram durante 15 minutos. Os extratos foram centrifugados em centrífuga (Z326K, Hermle, Alemanha) a  $8.190 \times g$  durante 30 minutos a 20 °C. Recolheu-se o sobrenadante em balão volumétrico de 50 mL (Figura 21) e realizou-se, de maneira similar, uma segunda extração com acetona (70%) para o alho e para a cebola. O extrato foi coletado no mesmo balão e o volume foi completado com solução de metanol 50% + acetona 70% para o alho e acetona 70% para a cebola (MACORIS *et al.*, 2012). As extrações dos compostos bioativos foram realizadas em triplicata.

Figura 21 — Extratos



Fonte: Elaborado pelo autor

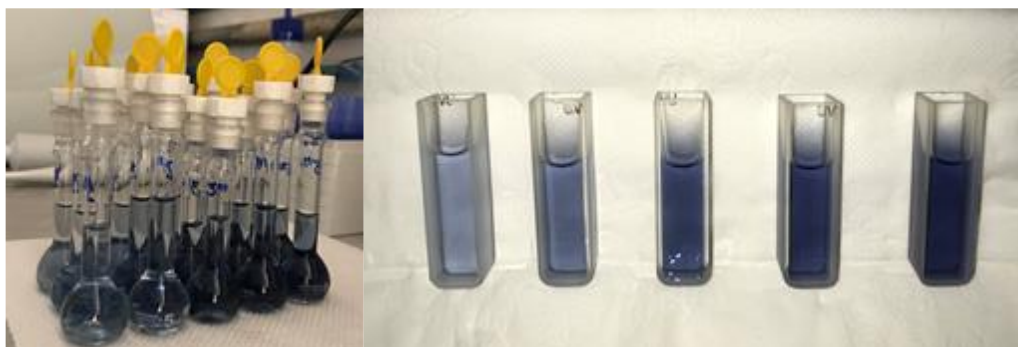
#### **4.2.9.6. Determinação de Compostos Fenólicos Totais (CFT) e Atividade Antioxidante (AA) pela redução do ferro (FRAP)**

Os compostos fenólicos totais foram determinados pelo método de Folin-Ciocalteu, de acordo com metodologia descrita por Asami *et al.* (2003).

Alíquotas de 0,2 mL dos extratos foram transferidas para balões volumétricos de 5 mL, seguindo-se adição de 0,06 mL do reagente Folin-Ciocalteu. As soluções foram homogeneizadas e deixadas em repouso por 5 minutos. Em seguida, foram adicionados 2 mL de solução carbonato de sódio 7%, completou os balões com água destilada e foram novamente homogeneizados e aquecidos a 40 °C durante 30 minutos em banho maria (SI/6 Aneis/18L, Simétrica, Brasil), com ausência de luz. O branco foi preparado de maneira similar às amostras.

A absorbância foi lida a 720 nm para o alho e 710 nm para a cebola, em espectrofotômetro (G10S UV-Vis, Termo Fisher Scientific, China). Os compostos fenólicos totais foram quantificados usando curva de calibração (50 a 200 µg de ácido gálico/mL) preparada com solução padrão de ácido gálico. Os resultados foram expressos em equivalente de ácido gálico (mg GAE/g de matéria seca). As análises foram realizadas em triplicata (Figura 22).

Figura 22 — Balões volumétricos e cubetas de quartzo utilizadas na determinação de compostos fenólicos totais



Fonte: Elaborado pelo autor

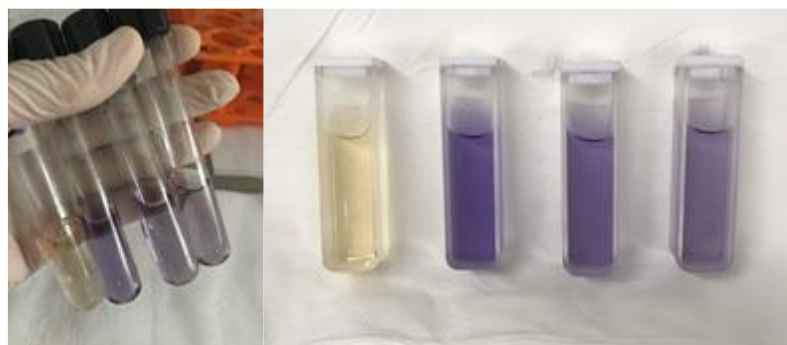
A atividade antioxidante foi baseada no método de redução do ferro (FRAP) (Rufino *et al.*, 2006), no entanto, utilizou-se uma solução de Trolox para construção da curva padrão dentro da faixa de linearidade de concentração (200 a 800  $\mu\text{mol}$  de Trolox/L) (Rufino *et al.*, 2007)

A partir dos extratos obtidos, prepararam-se três concentrações diferentes, em duplicata, através de diluições, sendo 100%, 80% e 60% para as amostras de alho *in natura*, alho negro e cebola *in natura* e 60%, 50% e 40% para as amostras de cebola negra. Em ambiente escuro, transferiu-se uma alíquota de 130  $\mu\text{L}$  de cada diluição do extrato para tubos de vidro de 10 mL, adicionou-se 390  $\mu\text{L}$  de água destilada e posteriormente 3,9 mL do reagente FRAP obtido pela combinação das soluções tampão de acetado 0,3 M, solução de TPTZ 10 mM e solução de cloreto férrico 20 mM. A mistura foi homogeneizada e aquecida a 37 °C durante 30 minutos em banho maria (SI/6 Aneis/18L, Simétrica, Brasil), em ausência de luz. Utilizou-se o reagente FRAP como branco, para calibrar o espectrofotômetro (G10S UV-Vis, Termo Fisher Scientific, China). As leituras (595 nm) foram realizadas após 30 min da mistura preparada. A atividade antioxidante pelo método de redução do ferro (FRAP) foi quantificada usando curva de calibração preparada com solução padrão de Trolox 2 mM (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2- carboxílico). Para tanto, dissolveu-se 0,025 g de Trolox em solução aquosa de metanol 50% + acetona 70% para o alho, e acetona 70% para a cebola, completou-se o volume com essa mesma solução para 50 mL em um balão volumétrico e homogeneizou-se. A partir da curva padrão, foi calculada a redução de absorbância correspondente a 500  $\mu\text{M}$  de Trolox. Esse valor foi substituído numa função linear gerada pela média das medidas dos extratos nas três diferentes concentrações utilizadas, o que resultou na concentração de extrato

correspondente a 500  $\mu\text{M}$  de Trolox, com a qual se calculou a concentração equivalente de Trolox correspondente à massa da amostra.

Os resultados foram expressos em  $\mu\text{mol}$  de Trolox/g de matéria seca. Cada amostra foi analisada em duplicata. As soluções estão ilustradas na Figura 23.

Figura 23 — Tubos de ensaio de vidro e cubetas de quartzo utilizadas na determinação da AA pelo método de redução do ferro (FRAP)



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.2.9.7. Determinação do Composto hidroximetilfurfural (HMF)

##### 4.2.9.7.1. Metodologia de White (1979) – Ensaio Preliminar

Pesaram-se aproximadamente 8 g de alho *in natura*, 10 g de cebola *in natura* e 0,3 a 8 g de alho negro e de cebola negra utilizando balança analítica (AUY220, Shimadzu, Filipinas). Dissolveram-se as amostras com aproximadamente 25 mL de água destilada em béquer de 50 mL, transferindo-as para um balão volumétrico de 50 mL. Foi adicionado 1 mL da solução de Carrez I (15 g de ferrocianeto de potássio em 100 mL de água destilada) e homogeneizou-se. Em seguida, adicionou-se 1 mL da solução de Carrez II (30 g de acetato de zinco em 100 mL de água destilada), e completou-se o volume do balão com água destilada. Filtrou-se em papel de filtro, descartando os primeiros 10 mL do filtrado. Transferiram-se 5 mL do filtrado para cada um dos dois tubos de ensaio. Adicionaram-se 5 mL de água destilada em um dos tubos (solução da mostra) e 5 mL da solução de bissulfito de sódio a 0,2% no outro tubo (solução de referência). A mistura foi homogeneizada e, em seguida, realizou-se a leitura da absorbância da amostra em espectrofotômetro (G10S UV-Vis, Termo Fisher Scientific, China) nos comprimentos de onda a 284 nm e a 336 nm em cubeta de quartzo. O teor de hidroximetilfurfural (HMF) foi obtido através da Equação (31) (Figura 24):



$$\text{HMF em } \frac{\text{mg}}{\text{kg}} = (A_{284} - A_{336}) \times \left( \frac{126 \times 1000 \times 1000}{16830 \times 10} \right) \times \frac{\text{Diluição}}{\text{Peso da amostra}} \quad (31)$$

sendo que  $A_{284}$  é a absorvância a 284 nm,  $A_{336}$  é a absorvância a 336 nm, o peso molecular do HMF é de 126 g/mol. Absortividade molar do HMF a  $\lambda=284\text{nm}$  é de 16830.

Figura 24 — Tubos de ensaio de vidro e cubetas de quartzo utilizadas na determinação do composto HMF pelo método de White (1979)



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.2.9.7.2. Extração do composto hidroximetilfurfural (HMF) – Ensaio Preliminar

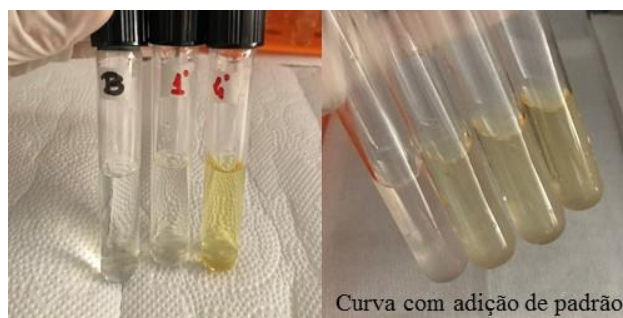
Amostras de alho *in natura* e cebola *in natura* contendo em torno de 2,5 g e amostras de alho negro e cebola negra contendo em torno de 1 g foram submetidas à extração em duplicata. As amostras foram homogeneizadas com 20 mL de solução aquosa a 90% de álcool etílico em tubos tipo Falcon e homogeneizadas em agitador de tubos (NA3600, Norte Científica, Brasil) a 3.800 rpm durante 1 min. Os extratos foram centrifugados (Z326K, Hermle, Alemanha) a  $10.000 \times g$  durante 10 min a 25 °C. O extrato foi coletado em balão volumétrico de 50 mL e o volume, completado com solução aquosa a 90% de álcool etílico.

#### 4.2.9.7.3. Metodologia de Keeney e Bassette (1959) – Ensaio Preliminar e Definitivo

O composto HMF foi determinado em duplicata em cada uma das triplicatas de extrato (ensaio definitivo), de acordo com o método de Keeney e Bassette (1959). Alíquotas de 2 mL de cada extrato foram adicionadas em tubos de ensaio de vidro e posteriormente foram adicionados 2 mL de ácido tricloroacético (TCA) a 12% e 2 mL de ácido 2-tiobarbitúrico (TBA) 0,025 M. Os tubos foram colocados em banho-maria (SI/6 Aneis/18L, Simétrica, Brasil) a 40 °C durante 50 min. A absorvância foi medida a 443 nm em espectrofotômetro (G10S UV-Vis,

Termo Fisher Scientific, China). Os resultados da concentração de HMF foram expressos em  $\mu\text{g HMF/g}$  amostra seca, obtidos a partir da construção da curva padrão (4 a 122  $\mu\text{mol}$  de HMF/L) e da curva com adição de padrão (ensaios preliminares) usando diferentes concentrações de HMF (Figura 25).

Figura 25 — Tubos de ensaio de vidro utilizados na determinação do composto HMF pelo método de Keeney e Bassette (1959)



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.2.9.7.4. Metodologia de Keeney e Bassette (1959) com utilização de carvão ativado de acordo com Zhang, J. *et al.* (2013) – Ensaio Preliminar

A determinação de HMF em extrato tratado com carvão ativado se baseou no método de Keeney e Bassette (1959), modificado e com adaptações do método utilizado por Zhang *et al.* (2013). Adicionaram-se em tubos de ensaio de vidro, 20 mL de cada extrato contendo em cada um cerca de 2 g de carvão ativado e homogeneizou-se a mistura. A solução foi aquecida em banho-maria (SI/6 Aneis/18L, Simétrica, Brasil) a 80 °C e deixada em ebulição por 1 min, esfriada e filtrada em papel filtro. A partir desse ponto o procedimento seguiu o descrito anteriormente (item 4.2.9.7.3.) sem a adição de carvão ativado. Os resultados da concentração de HMF foram expressos em mg de HMF/kg de amostra, obtidos a partir da construção da curva padrão usando diferentes concentrações de HMF. Além disso, uma segunda curva padrão foi determinada usando carvão ativado. Um coeficiente de calibração (Equação 32) foi obtido com base na relação de absorvância sem e com tratamento a carvão. Todas as análises de HMF foram conduzidas em duplicata.

$$k_{HMF} = \frac{A_{443}^{HMF}}{A_{carvão, 443}^{HMF}} \quad (32)$$

Portanto, o conteúdo de HMF nas amostras tratadas com carvão ativado pode ser calculado de acordo com a Equação (33):

$$C_{HMF} = c_{HMF} \cdot M_{HMF} \cdot k_{HMF} \cdot D \quad (33)$$

sendo que,  $C_{HMF}$  é o conteúdo de HMF na amostra (mg de HMF/kg de amostra),  $c_{HMF}$  é a concentração de HMF ( $\mu\text{mol/L}$ ) na solução,  $M_{HMF}$  é a massa molecular de HMF,  $k_{HMF}$  é o coeficiente de calibração e  $D$  é o coeficiente de diluição (Figura 26).

Figura 26 — Tubos de ensaio de vidro com amostras contendo carvão ativado e balões de vidro utilizados na determinação do composto HMF pelo método de Keeney e Bassette (1959) juntamente com a Zhang, J. *et al.* (2013)



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.2.10. Determinação da Pungência em função da quantidade de Ácido Pirúvico

A pungência foi medida em função da quantidade de ácido pirúvico, utilizando-se o reagente 2,4-Dinitrofenilhidrazina (DNPH), pelo método descrito por Anthon e Barrett (2003). Bulbilhos de alho *in natura* e de alho negro foram selecionados aleatoriamente e posteriormente macerados. As amostras foram pesadas para a determinação da solução total de ácido pirúvico (PT) e para a determinação da solução controle (PC), utilizando balança analítica (AUY220, Shimadzu, Filipinas).

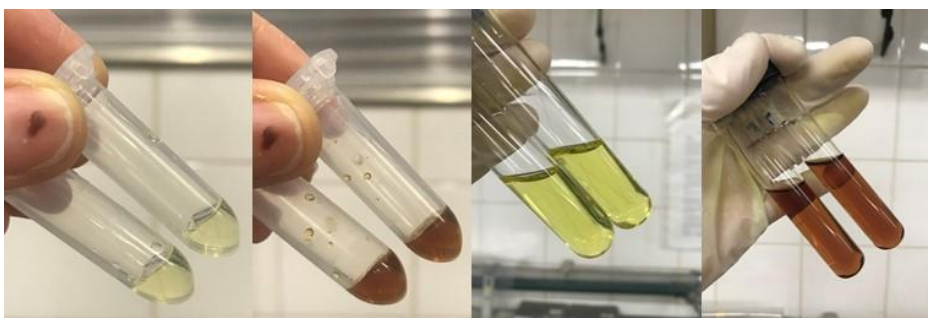
Para a determinação da solução total de ácido pirúvico (PT) as amostras de alho *in natura* e alho negro contendo em torno de 0,5 g foram maceradas e homogeneizadas com 1 mL de água destilada para o alho *in natura* e 500  $\mu\text{L}$  de água para o alho negro utilizando agitador de tubo (NA3600, Norte Científica, Brasil).

Já para a determinação da solução controle (PC), amostras de 0,5 g de alho *in natura* ou de alho negro, ambas maceradas, foram colocadas em microtubos de 2 mL e, em seguida,

levadas a forno de microondas (Panasonic, NN-ST654 WRUN, Brasil) com potência de saída igual a 900 W, por 30 segundos, para desativar o alinase (Figura 27). Após esfriarem, foram homogeneizadas em 500  $\mu$ L de água destilada.

Os homogeneizados obtidos a partir das soluções PT e PC foram filtrados separadamente através de papel filtro e centrifugados (Z326K, Hermle, Alemanha) a 10.000  $\times$ g durante 5 min a 20 °C. A seguir, 50  $\mu$ l do extrato foi transferido para um tubo de ensaio. Foram adicionados, em cada tubo de ensaio, 2,0 ml de água destilada e 2,0 ml de 0,25 g/l DNPH (preparado em 1 N de HCl - ácido clorídrico). As misturas foram colocadas em banho maria (SI/6 Aneis/18L, Simétrica, Brasil) a 37 °C, durante 10 min. Depois de retirar as amostras do banho (Figura 27), foi adicionado 2,0 ml de NaOH 1,5 M e a absorbância foi lida a 515 nm em espectrofotômetro (G10S UV-Vis, Termo Fisher Scientific, China). Os resultados da pungência em função da concentração de piruvato de sódio foram expressos em  $\mu$ g piruvato/g amostra seca, usando curva de calibração (100 a 10.000  $\mu$ mol de piruvato de sódio/L) preparada com solução padrão de piruvato de sódio (dissolveu-se 0,2201 g de piruvato de sódio em água, completou-se o volume para 200 mL em um balão volumétrico, e homogeneizou-se). Para obter a concentração de ácido pirúvico produzido enzimaticamente (PE), o conteúdo de ácido pirúvico no controle (PC) foi subtraído do conteúdo total de ácido pirúvico (PT).

Figura 27 — Microtubos contendo extratos e tubos de ensaio de vidro com amostras reagidas utilizados na determinação da pungência em função da quantidade de ácido pirúvico



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.2.11. Cálculo de retenção ou de formação de substâncias

A variação da quantidade de uma substância em relação à sua quantidade inicial  $\Delta C(\%)$ , que ocorre ao longo do processo, representa retenção ou formação dessa substância e pode ser calculada de acordo com a razão entre sua quantidade final e inicial, de acordo com Murphy, Criner e Gray (1975):

$$\Delta C(\%) = \frac{C_f}{C_i} \frac{M_f}{M_i} \times 100 \quad (34)$$

na qual  $C_f$  representa o conteúdo da substância após o processo,  $C_i$  o conteúdo antes do processo,  $M_f$  é a massa após o processo e  $M_i$ , a massa antes de iniciar o processo.

#### **4.2.12. Análise estatística – Ensaios Preliminares**

Para avaliar os resultados analíticos dos tratamentos, aplicou-se análise de variância (ANOVA) aos dados obtidos experimentalmente. A comparação entre as médias dos tratamentos, duas a duas, foi realizada com base no teste de Tukey, considerando-se um nível de significância  $p < 0,05$ . Para tanto, foi utilizado o programa computacional Minitab 17. (FERREIRA, 2011).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Ensaios Preliminares

Para estimar o tempo necessário de processamento do alho e da cebola descascados, foram realizados testes preliminares de evolução de cor, variação do pH, variação de açúcar e de atividade de água ao longo do tempo de maturação. As condições selecionadas para esses testes foram de alta umidade relativa (94,48% UR, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e temperatura de processo intermediária (80 °C). Essa estimativa encontra-se no Apêndice A.

Também em ensaios preliminares foram testadas sete diferentes soluções aquosas para o estabelecimento do melhor método de extração dos compostos bioativos (CFT) em cebola *in natura* e cebola negra. Esses resultados encontram-se no Apêndice B.

Para a quantificação do composto hidroximetilfurfural (HMF) em amostras de alho *in natura*, alho negro, cebola *in natura* e cebola negra, foram testadas diferentes metodologias analíticas. Os resultados obtidos através da metodologia de White (1959) encontram-se no Apêndice C (a) e os obtidos através da metodologia de Keeney e Bassette (1959) encontram-se no Apêndice C (b), no qual, foram testadas com solução extratora de etanol 90%; com solução extratora de etanol 90% e utilização de carvão ativado de acordo com Zhang, J. *et al.* (2013) e com solução extratora de metanol e acetona para alho e de acetona para cebola e utilização de curva com adição de padrão.

### 5.2. Ensaios Definitivos

#### 5.2.1. Cinética de secagem – Conteúdo de água

##### 5.2.1.a. Cebola

A desidratação da cebola e do alho, durante o processo de maturação, é representado graficamente pela umidade (kg/kg de matéria seca) em função do tempo de processamento a 75, 80 e 85 °C para a cebola (Figura 28) e 80 e 85 °C para o alho (Figura 30). Uma considerável diminuição no teor de água foi observada durante o processo de obtenção da cebola negra e do alho negro nas condições empregadas neste estudo, os teores de umidade apresentaram homogêneos entre as duplicatas do processo, o que pode ser constatado pelo desvio padrão.

Para os ensaios conduzidos a 75 °C, a Figura 28a mostra o decréscimo de umidade, em base seca, das cebolas processadas em três diferentes umidades relativas. Os tempos selecionados para que a cebola adquirisse a coloração ideal foram 9 dias, quando a cebola negra foi processada nos recipientes contendo NaCl e nos recipientes contendo KCl, enquanto que nos recipientes contendo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, foram 16 dias. A umidade média da cebola *in natura*, em base úmida, foi 86,32±0,05. A umidade final, em base úmida foi 74,87±1,16 kg/100 kg de cebola negra, quando processada a 75,58% UR (NaCl), 75,40±0,69 kg/100 kg de cebola negra, quando processada a 79,17% UR (KCl) e 80,34±0,38 kg/100 kg de cebola negra, quando processada a 94,69% UR (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Para os ensaios conduzidos a 80 °C, a Figura 28b mostra taxas maiores de redução de umidade, em base seca. Os tempos para atingir coloração ideal foram 7 dias, quando a cebola foi processada nos recipientes contendo NaCl, enquanto que nos recipientes contendo KCl foram 6 dias, e nos recipientes contendo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em 10 dias. A umidade média da cebola *in natura*, em base úmida, foi 87,77±0,03. A umidade final, em base úmida foi 55,72±1,18 kg/100 kg de cebola negra, quando processada a 76,29% UR (NaCl), 71,47±1,09 kg/100 kg de cebola negra, quando processada a 78,90% UR (KCl) e 84,75±0,44 kg/100 kg de cebola negra, quando processada a 94,48% UR (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Por fim, os ensaios conduzidos a 85 °C (Figura 28c) mostram as maiores taxas de perda de umidade. Os tempos para atingir a coloração ideal correspondem a 5 dias, nos recipientes contendo NaCl e contendo KCl. Para os recipientes contendo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram necessários 6 dias de processamento. A umidade média da cebola *in natura*, em base úmida, foi 87,68±0,06. A umidade final, em base úmida foi 58,52±2,57 kg/100 kg de cebola negra, quando processada a 76,87% UR (NaCl), 59,12±1,41 kg/100 kg de cebola negra, quando processada a 78,68% UR (KCl) e 82,91±0,30 kg/100 kg de cebola negra, quando processada a 94,27% UR (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

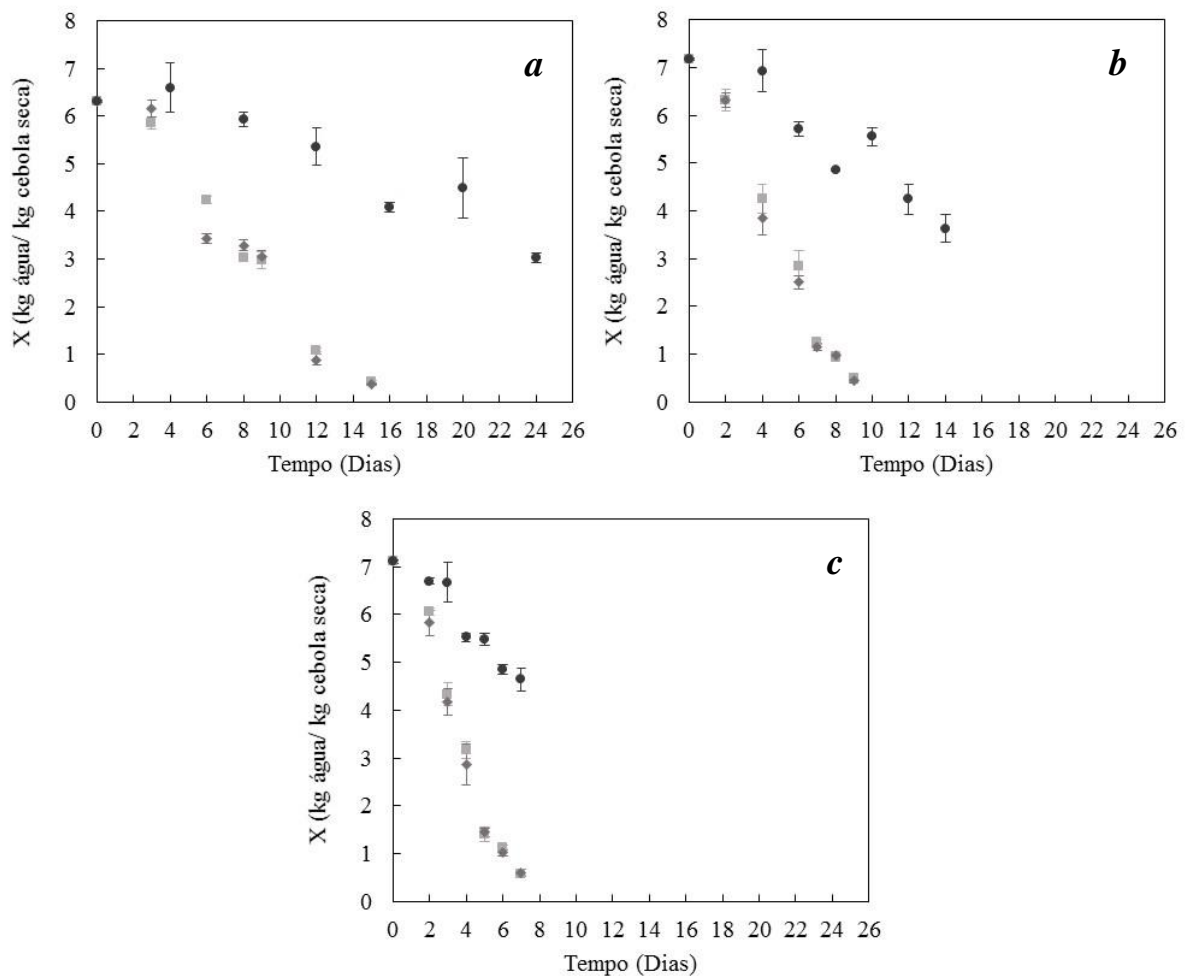
A atividade de água foi determinada durante o processamento da cebola negra e do alho negro. A umidade de sorção de equilíbrio em função da atividade de água é representada graficamente a 75, 80 e 85 °C para a cebola (Figura 29) e 80 e 85 °C para o alho (Figura 31). Para os ensaios conduzidos a 75 °C, a atividade de água, em 9 dias, caiu de 0,974±0,001 para 0,9714±0,0041 nos recipientes contendo NaCl (Figura 29a) e 0,9740±0,0069 nos recipientes contendo KCl (Figura 29a), enquanto que nos recipientes com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 29a), em 16 dias, aumentou para 0,9795±0,0025.

Em relação aos ensaios conduzidos a 80 °C, a atividade de água inicial de 0,989±0,002, em 7 dias, caiu para 0,9056±0,0307 nos recipientes contendo NaCl (Figura 29b) e em 6 dias,

caiu para  $0,9431 \pm 0,0130$  nos recipientes contendo KCl (Figura 29b), enquanto que nos recipientes com  $K_2SO_4$  (Figura 29b), em 10 dias, caiu para  $0,9805 \pm 0,0016$ .

Para os ensaios conduzidos a  $85^\circ\text{C}$ , a atividade de água inicial de  $0,985 \pm 0,002$ , em 5 dias, caiu para  $0,9373 \pm 0,0075$  nos recipientes contendo NaCl (Figura 29c) e caiu para  $0,9228 \pm 0,0107$  nos recipientes contendo KCl (Figura 29c), enquanto que nos recipientes com  $K_2SO_4$  (Figura 29c), em 6 dias, caiu para  $0,9814 \pm 0,0012$ .

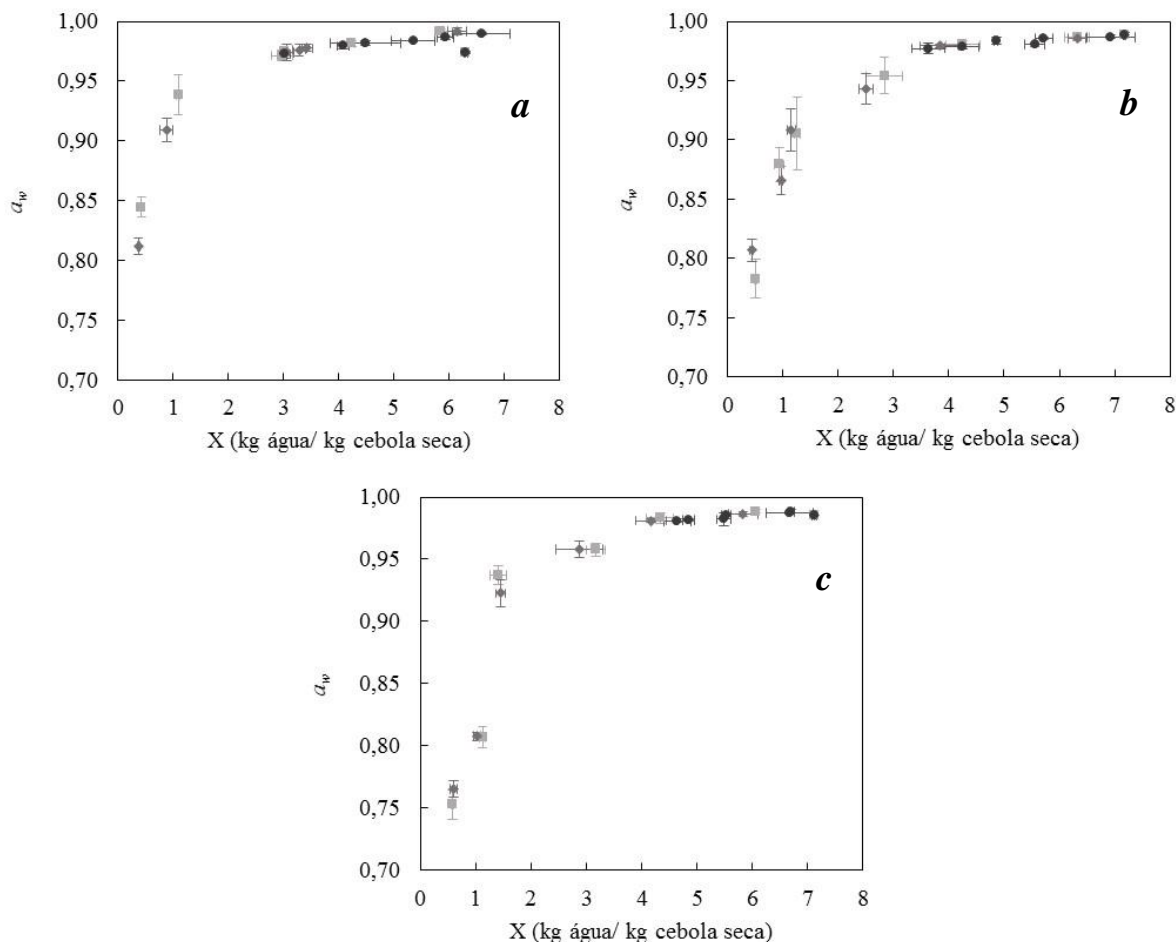
Figura 28 — Curva de secagem de cebola negra durante processo conduzido a (a)  $75^\circ\text{C}$ , (b)  $80^\circ\text{C}$  e (c)  $85^\circ\text{C}$ . Média de três amostras em duplicas de processo: ■ (NaCl), ◆ (KCl) e ● ( $K_2SO_4$ )



Fonte: Elaborado pelo autor



Figura 29 — Atividade de água de cebola negra em função do conteúdo de água durante processo conduzido a (a) 75 °C, (b) 80 °C e (c) 85 °C. Média de três amostras em duplicas de processo: ■ (NaCl), ◆ (KCl) e ● (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



Fonte: Elaborado pelo autor

### 5.2.1.b. Alho

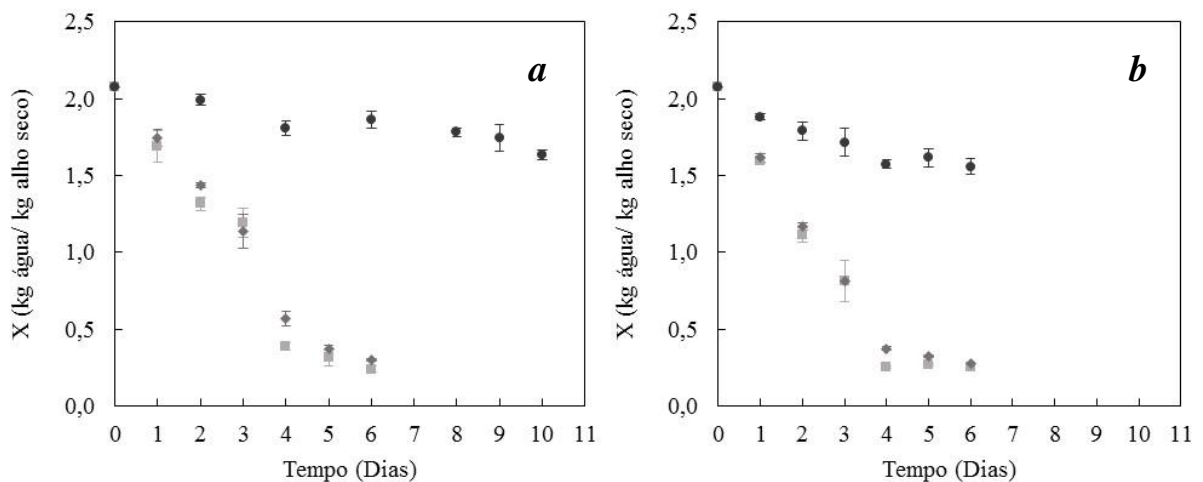
Para os ensaios conduzidos a 80 °C, a Figura 30a mostra o decréscimo de umidade, em base seca, dos alhos processados em três diferentes umidades relativas. Os tempos selecionados para que o alho adquirisse a coloração ideal foram 4 dias, quando o alho negro foi processado nos recipientes contendo NaCl e nos recipientes contendo KCl, enquanto que nos recipientes contendo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, foram 6 dias. A umidade média do alho *in natura*, em base úmida, foi 67,50±0,01. A umidade final, em base úmida foi 27,90±1,12 kg/100 kg de alho negro, quando processado a 76,29% UR (NaCl), 36,19±1,99 kg/100 kg de alho negro, quando processado a 78,90% UR (KCl) e 65,06±0,67 kg/100 kg de alho negro, quando processado a 94,48% UR (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Para os ensaios conduzidos a 85 °C, a Figura 30**b** mostra taxas maiores de redução de umidade, em base seca. Os tempos para atingir coloração ideal foram 3 dias, quando o alho foi processado nos recipientes contendo NaCl e nos recipientes contendo KCl, enquanto que nos recipientes contendo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, foram 4 dias. A umidade média do alho *in natura*, em base úmida, foi a mesma do ensaio a 80 °C, de 67,50±0,01. A umidade final, em base úmida foi 44,77±4,09 kg/100 kg de alho negro, quando processado a 76,87% UR (NaCl), 44,97±0,94 kg/100 kg de alho negro, quando processado a 78,68% UR (KCl) e 61,17±0,40 kg/100 kg de alho negro, quando processado a 94,27% UR (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

A atividade de água inicial para as amostras de alho *in natura* foi de 0,9891±0,0005. Para os ensaios conduzidos a 80 °C, a atividade de água inicial, em 4 dias, caiu para 0,8748±0,0147 nos recipientes contendo NaCl (Figura 31a) e 0,8913±0,0143 nos recipientes contendo KCl (Figura 31a), enquanto que nos recipientes com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 31a), em 6 dias, caiu para 0,9607±0,0028.

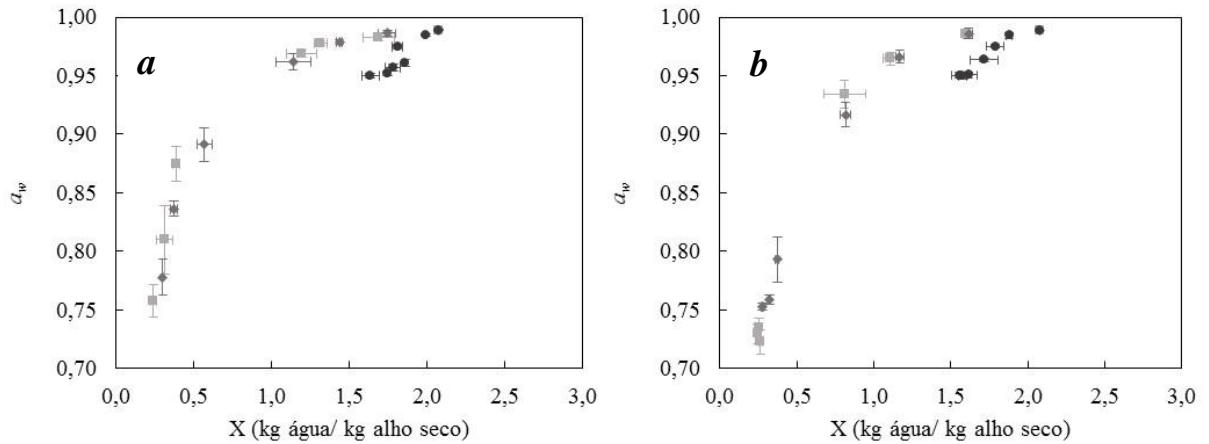
Em relação aos ensaios conduzidos a 85 °C, a atividade de água inicial, em 3 dias, caiu para 0,9345±0,0118 nos recipientes contendo NaCl (Figura 31b) e 0,9167±0,0106 nos recipientes contendo KCl (Figura 31b), enquanto que nos recipientes com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 31b), em 4 dias, caiu para 0,9502±0,0031.

Figura 30 — Curva de secagem de alho negro durante processo conduzido a (a) 80 °C e (b) 85 °C. Média de três amostras em duplicas de processo: ■ (NaCl), ◆ (KCl) e ● (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 31 — Atividade de água de alho negro em função do conteúdo de água durante processo conduzido a (a) 80 °C e (b) 85 °C. Média de três amostras em duplicas de processo: ■ (NaCl), ◆ (KCl) e ● (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



Fonte: Elaborado pelo autor

Constata-se, portanto, que a cebola negra e o alho negro sofreram considerável redução em seu conteúdo de água, durante o processo de maturação nas condições de umidade relativa proporcionadas pelas soluções de NaCl e KCl. Além disso, a diferença de umidade relativa proporcionada pelos três sais utilizados no processamento causou diferenças importantes na cinética de desidratação, que foi avaliada através da difusão da água, para efeito de comparação. Contudo, o comportamento da curva de secagem não apresentou a funcionalidade exponencial típica da solução da equação de Fick quando os ensaios foram conduzidos em umidades relativas próximas da atividade de água das matérias primas, as quais foram proporcionadas pela solução salina de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A taxa de transferência de massa nessas condições foi muito baixa, o que provavelmente inviabilizou a descrição pelo modelo de difusão, uma vez que os erros experimentais tendem a ser relativamente grandes frente às variações de umidade que se pretende medir.

### 5.2.2. Difusividade efetiva

A solução analítica da equação de Fick foi ajustada aos resultados experimentais de umidade para determinação da difusividade de acordo com o modelo de difusão, integrada para esferas (Equação 11). Com os valores de umidade obtidos da curva de secagem, foram calculados os valores médios do conteúdo de água residual ( $\bar{\Theta}_w$ ), em base seca, para cada um

dos tratamentos. Para tanto, as umidades de equilíbrio foram obtidas através do conteúdo de água das amostras de equilíbrio do alho negro e da cebola negra.

A dimensão característica dos bulbos de cebola e bulbilhos de alho, utilizada na Equação (11), foi o raio equivalente ao longo do tempo total de processo e até o tempo ideal de parada  $L^* \approx 10$ , raio médio equivalente ao tempo total de processo e até o tempo ideal de parada  $L^* \approx 10$ , calculados de acordo com a Equação (13), a partir das medidas de diâmetro e altura dos mesmos (Tabela 5 e Tabela 6).

Tabela 5 — Valores médios das dimensões (diâmetro e altura) dos bulbos de cebola e raios (equivalente e médio), segundo Equação (13)

Tempo (dias)	75 °C			80 °C			85 °C		
	75,58% UR (NaCl)	79,17% UR (KCl)	94,69% UR (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	76,29% UR (NaCl)	78,90% UR (KCl)	94,48% UR (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	76,87% UR (NaCl)	78,68% UR (KCl)	94,27% UR (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
	<b>Raio equivalente R<sub>v</sub> (cm)</b>								
<b>Cebola in natura</b>									
2				1,9844	1,9528		1,9605	1,9156	1,9629
3	1,8948	1,8675					1,8891	1,8472	1,9399
4			1,9796	1,7990	1,7647	1,9838	1,8136	1,7838	1,8773
5							<b>1,6870</b>	<b>1,6288</b>	1,8335
6	1,7569	1,7044		1,5997	<b>1,5349</b>	1,9436	1,4737	1,4548	<b>1,7795</b>
7				<b>1,4444</b>	1,3922		1,3086	1,2877	1,7325
8	1,5907	1,5992	1,9172	1,3251	1,2213	1,8608			
9	<b>1,4773</b>	<b>1,4916</b>		1,1743	0,9966				
10						<b>1,8371</b>			
12	1,2150	1,1781	1,8283			1,7777			
14						1,7198			
15	1,1291	1,0342							
16			<b>1,8003</b>						
20			1,7294						
24			1,6285						
<b>R<sub>m</sub> (L) médio (até t ideal)</b>	1,7586	1,7466	1,9237	1,7884	1,8371	1,9594	1,8810	1,8452	1,9108
<b>R<sub>m</sub> (T) médio (todos pontos)</b>	1,5910	1,5636	1,8538	1,6345	1,5655	1,8992	1,7410	1,7098	1,8853

(Continua)

Tabela 5 — (continuação)

Tempo (dias)	75 °C			80 °C			85 °C		
	75,58% UR (NaCl)	79,17% UR (KCl)	94,69% UR (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	76,29% UR (NaCl)	78,90% UR (KCl)	94,48% UR (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	76,87% UR (NaCl)	78,68% UR (KCl)	94,27% UR (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
	<b>Diâmetro (cm)</b>								
<b>Cebola in natura</b>	3,77	3,79	3,71	3,77	3,75	3,70	3,79	3,76	3,73
2				3,43	3,36		3,40	3,29	3,42
3	3,38	3,38					3,20	3,11	3,34
4			3,52	2,99	2,96	3,26	2,90	2,81	3,25
5							<b>2,61</b>	<b>2,48</b>	3,12
6	2,99	2,97		2,50	<b>2,41</b>	3,15	2,05	1,92	<b>3,05</b>
7				<b>2,16</b>	2,01		1,52	1,46	2,88
8	2,58	2,63	3,44	1,79	1,57	2,98			
9	<b>2,30</b>	<b>2,38</b>		1,29	1,04				
10						<b>2,80</b>			
12	1,53	1,48	3,29			2,65			
14						2,47			
15	1,13	1,06							
16			<b>3,19</b>						
20			2,99						
24			2,70						
	<b>Altura (cm)</b>								
<b>Cebola in natura</b>	4,35	4,33	4,45	4,48	4,43	4,70	4,28	4,28	4,37
2				4,27	4,21		4,21	4,13	4,20
3	4,01	3,93					4,11	4,03	4,18
4			4,20	3,95	3,85	4,38	4,05	4,02	4,03
5							<b>3,83</b>	<b>3,74</b>	3,98
6	3,81	3,65		3,62	<b>3,46</b>	4,32	3,53	3,58	<b>3,85</b>
7				<b>3,34</b>	3,28		3,43	3,43	3,80
8	3,53	3,53	4,05	3,23	3,05	4,16			
9	<b>3,35</b>	<b>3,34</b>		3,18	2,77				
10						<b>4,21</b>			
12	3,07	2,97	3,86			4,12			
14						4,06			
15	3,19	2,89							
16			<b>3,83</b>						
20			3,73						
24			3,58						

**R<sub>v</sub>**: Raio equivalente, variando ao longo do tempo de processo; **R<sub>m</sub>(T)**: Raio médio equivalente ao tempo total de processo; **R<sub>m</sub>(L)**: Raio médio equivalente até o tempo ideal de parada do processamento  $L^* \approx 10$ .

Tabela 6 — Valores médios das dimensões (diâmetro e altura) dos bulbilhos de alho e raios (equivalente e médio), segundo Equação (13)

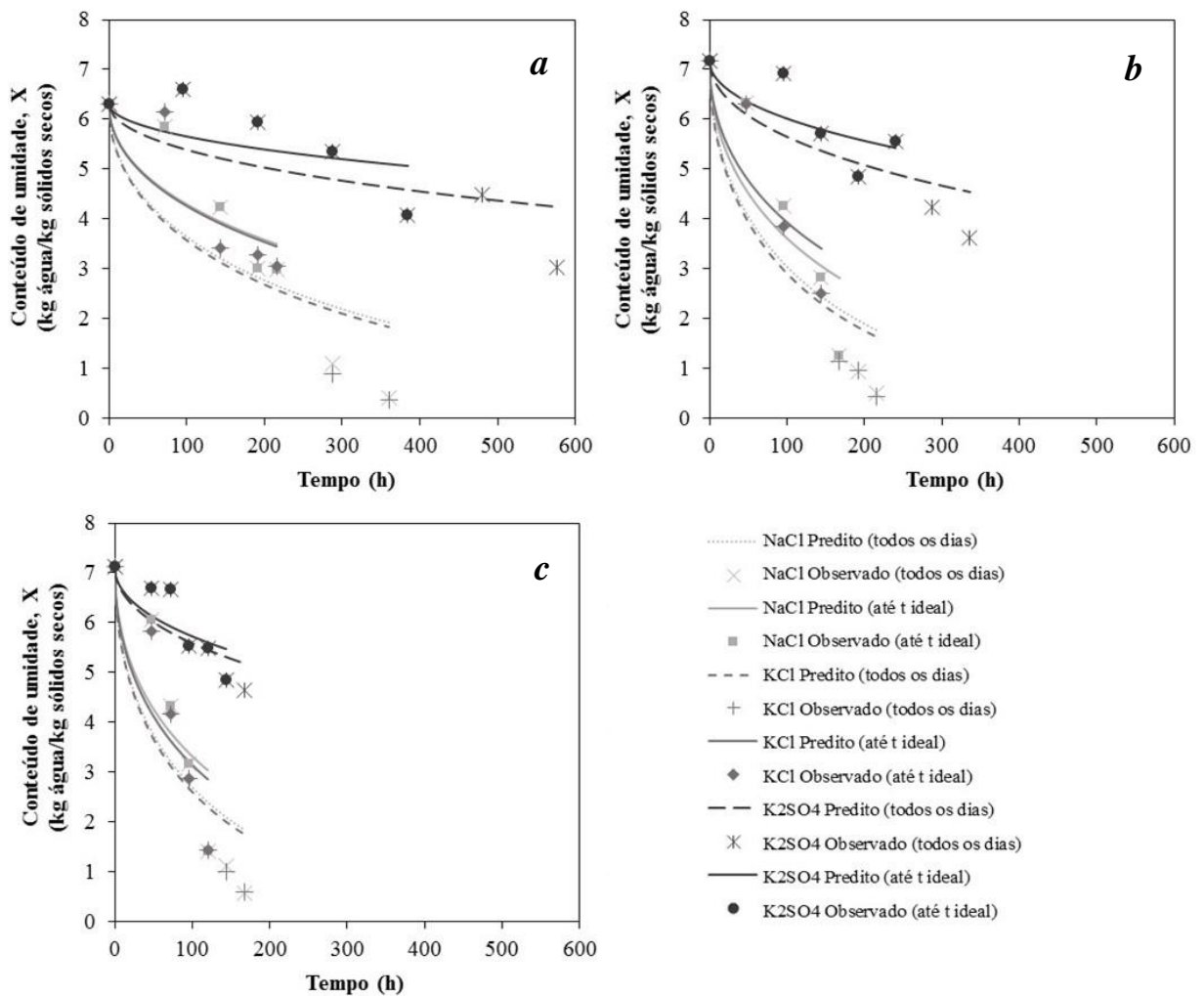
Tempo (dias)	80 °C			85 °C		
	76,29% UR (NaCl)	78,90% UR (KCl)	94,48% UR (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	76,87% UR (NaCl)	78,68% UR (KCl)	94,27% UR (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
<b>Raio equivalente R<sub>v</sub> (cm)</b>						
<i>Alho in natura</i>	1,4341	1,4158	1,4200	1,3968	1,3977	1,3775
<b>1</b>	1,2265	1,1829		1,1447	1,1477	1,2057
<b>2</b>	1,1516	1,1366	1,2716	1,0718	1,0475	1,1788
<b>3</b>	1,0200	1,0220		<b>0,9533</b>	<b>0,9725</b>	1,1337
<b>4</b>	<b>0,9430</b>	<b>0,9447</b>	1,1777	0,8980	0,9162	<b>1,1051</b>
<b>5</b>	0,9330	0,9162		0,9317	0,9213	1,0985
<b>6</b>	0,9050	0,8965	<b>1,1546</b>	0,9126	0,9045	1,0680
<b>8</b>			1,1467			
<b>9</b>			1,1441			
<b>10</b>			1,1275			
<b>R<sub>m</sub> (L) médio (até t ideal)</b>	1,0876	1,0735	1,2060	1,0441	1,0439	1,1667
<b>R<sub>m</sub> (T) médio (todos pontos)</b>	1,1550	1,1404	1,2560	1,1417	1,1413	1,2001
<b>Diâmetro (cm)</b>						
<i>Alho in natura</i>	2,07	2,05	2,11	2,03	2,02	2,03
<b>1</b>	1,68	1,66		1,66	1,64	1,83
<b>2</b>	1,57	1,62	1,90	1,54	1,52	1,80
<b>3</b>	1,39	1,39		<b>1,31</b>	<b>1,32</b>	1,68
<b>4</b>	<b>1,17</b>	<b>1,22</b>	1,71	1,22	1,23	<b>1,63</b>
<b>5</b>	1,21	1,18		1,30	1,25	1,64
<b>6</b>	1,14	1,17	<b>1,64</b>	1,26	1,20	1,55
<b>8</b>			1,63			
<b>9</b>			1,61			
<b>10</b>			1,58			
<b>Altura (cm)</b>						
<i>Alho in natura</i>	3,37	3,33	3,29	3,28	3,29	3,21
<b>1</b>	2,96	2,82		2,69	2,71	2,77
<b>2</b>	2,79	2,70	2,95	2,53	2,46	2,69
<b>3</b>	2,48	2,47		<b>2,30</b>	<b>2,36</b>	2,63
<b>4</b>	<b>2,40</b>	<b>2,35</b>	2,76	2,18	2,23	<b>2,57</b>
<b>5</b>	2,32	2,28		2,24	2,23	2,54
<b>6</b>	2,28	2,22	<b>2,74</b>	2,20	2,22	2,51
<b>8</b>			2,72			
<b>9</b>			2,73			
<b>10</b>			2,69			

R<sub>v</sub>: Raio equivalente, variando ao longo do tempo de processo; R<sub>m</sub> (T): Raio médio equivalente ao tempo total de processo; R<sub>m</sub> (L): Raio médio equivalente até o tempo ideal de parada do processamento  $L^* \approx 10$ .

### 5.2.2.a. Cebola

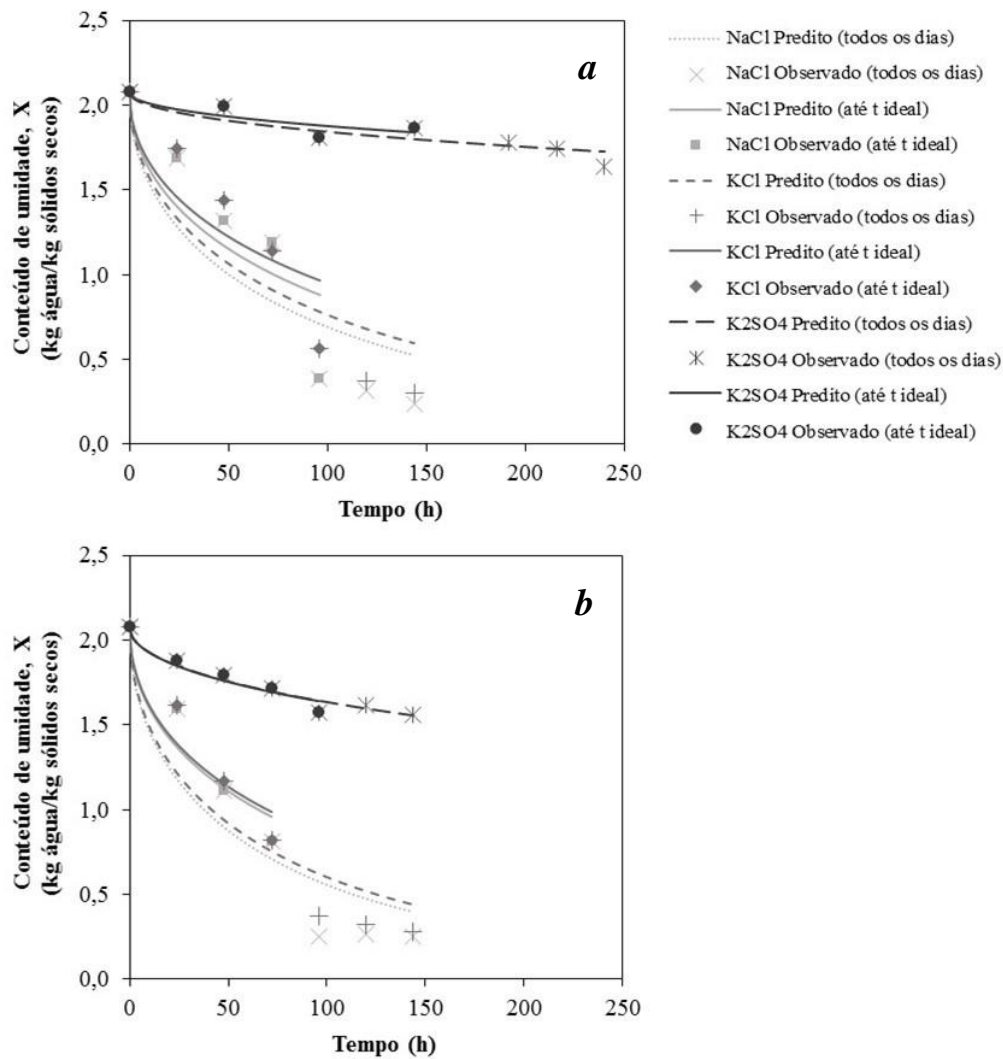
Os gráficos representados pelas Figuras 32a-c e Figuras 33a-b comparam o conteúdo médio de umidade, em base seca ( $\bar{X}_w$ ), medido (observado) e calculado (predito) de acordo com a Equação (11). Verificou-se decréscimo significativo do conteúdo de água para os ensaios utilizando soluções salinas saturadas de NaCl e KCl, entretanto, para os ensaios conduzidos a alta umidade relativa utilizando soluções salinas de  $K_2SO_4$  houve pouco decréscimo no conteúdo de água, o que significa proximidade entre o potencial químico da água, tanto do alho quanto da cebola, e o potencial químico da água na fase gasosa.

Figura 32 — Comparação entre conteúdo de água (em base seca) observado e predito para amostras de cebola, segundo Equação (11), para processos a (a) 75 °C, (b) 80 °C e (c) 85 °C



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 33 — Comparação entre conteúdo de umidade (em base seca) observado e predito para amostras de alho, segundo Equação (11), para processos a (a) 80 °C e (b) 85 °C



Fonte: Elaborado pelo autor

A solução analítica da equação de Fick (Equação 11), ajustada aos resultados experimentais, resultou nos coeficientes efetivos de difusão de água determinados separadamente com a umidade da cebola (Tabela 7) e do alho (Tabela 10) medida em cada ensaio experimental e determinados a partir das médias das umidades em duplicatas de processo (Tabela 9 e Tabela 12).

A pequena diferença nas umidades relativa, fornecidas pelas três soluções salinas (NaCl, KCl e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) utilizados nos processamentos causaram grandes diferenças nas cinéticas de desidratação. As Tabelas 8 e 11 apresentam as médias e desvios padrão dos coeficientes de difusão de água (duplicata) determinados de acordo com a Equação (11) e os seus



correspondentes  $R^2$  e  $P$  ajustado à equação. A influência da temperatura sobre a difusividade foi significativa. Observa-se que para as diferentes temperaturas 75, 80 e 85 °C, os valores do coeficiente de difusão referentes aos bulbos de cebola foram similares entre os ensaios conduzidos em recipientes contendo NaCl e KCl, entretanto, o coeficiente efetivo de difusão referente aos bulbos de cebola expostos à umidade relativa mais alta, proporcionada pelo  $K_2SO_4$ , foi bem inferior aos demais.

Em relação às difusividades calculadas pelo modelo sem resistência externa e utilizando o raio equivalente ao longo do tempo de processo, de 75 para 85 °C, o coeficiente de difusão aumentou de  $1,25 \pm 0,09 \times 10^{-11}$  para  $4,25 \pm 0,26 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s quando a cebola foi processada em ambiente condicionado por NaCl, aumentou de  $1,26 \pm 0,03 \times 10^{-11}$  a  $4,39 \pm 0,57 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, com KCl e aumentou de  $0,25 \pm 0,09 \times 10^{-11}$  a  $0,58 \pm 0,02 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, com  $K_2SO_4$ . Utilizando o raio equivalente ao longo do tempo de processo, até tempo ideal de parada  $L \approx 10$ , as difusividades foram menores que as anteriores, mas seguiram o mesmo padrão. O coeficiente de difusão aumentou de  $0,86 \pm 0,05 \times 10^{-11}$  para  $3,51 \pm 0,34 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s em recipientes com NaCl, aumentou de  $0,88 \pm 0,05 \times 10^{-11}$  a  $3,72 \pm 0,68 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, com KCl e aumentou de  $0,14 \pm 0,04 \times 10^{-11}$  a  $0,49 \pm 0,09 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, com  $K_2SO_4$ . Utilizando o raio médio equivalente das amostras em todos os tempos de processamento, os coeficientes foram maiores que nos dois casos anteriores, mas seguindo o mesmo padrão de dependência com a temperatura. O coeficiente de difusão aumentou de  $1,52 \pm 0,09 \times 10^{-11}$  para  $4,67 \pm 0,28 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s em recipientes com NaCl, aumentou de  $1,55 \pm 0,04 \times 10^{-11}$  a  $4,83 \pm 0,59 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, com KCl e aumentou de  $0,26 \pm 0,09 \times 10^{-11}$  a  $0,61 \pm 0,03 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, com  $K_2SO_4$ . Por fim, também foi testado o raio médio equivalente medido nas amostras até o tempo ideal de parada  $L \approx 10$ , o coeficiente de difusão aumentou de  $0,97 \pm 0,04 \times 10^{-11}$  para  $3,69 \pm 0,31 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s em recipientes com NaCl, e aumentou de  $1,00 \pm 0,06 \times 10^{-11}$  a  $3,96 \pm 0,73 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, com KCl e aumentou de  $0,14 \pm 0,04 \times 10^{-11}$  a  $0,51 \pm 0,09 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, com  $K_2SO_4$  (Tabela 8).

A temperatura de processo que apresentou melhores valores de coeficientes de determinação para o ajuste ( $R^2$ ) considerando encolhimento foi a 80 °C para NaCl e KCl, no qual, apresentam valores  $\geq 0,89$  e  $\leq 0,92$ , entretanto, os valores de  $P$  excedeu o limite de 10%. Contudo, para temperatura de processo a 80 °C utilizando  $K_2SO_4$  os valores de coeficientes de determinação para o ajuste ( $R^2$ ) utilizando o raio equivalente ao longo do processo foi  $\geq 0,64$  e  $P$  excedeu levemente o limite apresentando valores  $\leq 14\%$  (Tabela 7). O modelo de difusão não foi capaz de expressar adequadamente a cinética de transferência de umidade utilizando umidade relativa proporcionada por  $K_2SO_4$ , em todas as temperaturas, uma vez que os ajustes aos dados experimentais apresentaram ( $R^2$ ) abaixo de 0,85.

Por outro lado, a eficiência do ajuste aumentou quando o modelo que considera a resistência externa foi aplicado (Equação 15 e Tabela 7), sugerindo que a difusão da água é controlada pela resistência interna e externa à transferência de massa. Para estimar a resistência externa, considerou-se a equação de difusão com condição de contorno com resistência externa, através do número de Biot (CREMASCO, 1998). Para solucionar o problema foi utilizado o programa “Convective Adsorption – Desorption, Version 2.5” (SILVA; SILVA, 2008-2011) que estima a difusividade e o coeficiente de transferência de massa, através de algoritmo que testa números de Biot de massa até a solução convergir. Entretanto, esse método de resolução apresentou elevados valores de  $P$  (%) quando tempos longos foram considerados, uma vez que, conforme o processo avança, os valores de umidade caem bastante, cujos erros relativos resultam altos devido aos pequenos denominadores. Porém, observando-se os coeficientes de determinação  $R^2$ , estes foram superiores ao caso anterior. Os números de Biot, utilizando o raio médio equivalente, resultaram em valores entre 2,60 a 53,50, contudo, utilizando o raio médio equivalente calculado até tempo ideal de parada  $L \approx 10$ , os números de Biot resultaram em valores mais altos, entre 5,40 a 91,00, o que promoveu pouca variação nos coeficientes de difusão em relação àqueles determinados sem o número de Biot de massa (Tabela 7).

Comparando-se as difusividades obtidas no presente trabalho com resultados relatados na literatura sobre secagem, observou-se o mesmo comportamento, no qual, à medida que aumenta a temperatura, aumenta a difusividade efetiva. Entretanto, mesmo considerando resistência externa, os coeficientes de difusão do presente trabalho são aproximadamente duas ordens de magnitude menores que os de secagem convencional. Mota *et al.* (2010), ao desidratar fatias de cebola de 2,5 cm de diâmetro e 3-4 mm de espessura, conduzidos em diferentes temperaturas de 30 °C, 50 °C e 60 °C, atingiram um teor de umidade de cerca de 20% ou menos. A difusividade efetiva obtida através da segunda lei de Fick, para estado não estacionário (amostras aproximadas aos cilindros), foi de  $3,6540 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s na temperatura mais baixa aumentando para  $9,5324 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s para a temperatura mais alta. Pathare e Sharma (2006), também desidrataram fatias de cebola de  $6 \pm 0,01$  mm, através de secagem convectiva por infravermelho com velocidade e temperatura do ar variando entre 1,0-1,5 m/s e 35-45 °C, respectivamente. Neste caso, os coeficientes de difusão variaram entre  $0,2514 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s e  $0,3233 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s.

Baroni e Hubinger (1998), ao desidratar pedaços de cebola de 0,8 x 0,8 x 0,15 cm previamente imersas em soluções de NaCl, cujas concentrações eram de 10 e 15% v/v, estimaram coeficientes de difusão na faixa de  $2,95 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s a  $6,46 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s (para concentração de 10% NaCl), e  $2,26 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s a  $4,91 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s (para concentração de 15%

NaCl), para temperaturas entre 40 °C e 60 °C, respectivamente. Esses valores estão mais próximos daqueles obtidos no presente trabalho, entretanto, grandes diferenças são esperadas em função das condições de cada alimento durante a secagem e das considerações sobre a solução da equação de difusão, como dimensão do sólido, encolhimento, resistência externa, dentre outras.

Tabela 7 — Coeficientes efetivos de difusão de água em cebola, determinado em cada recipiente (duplicata do processo), considerando tempo total (T) e tempo ideal (L), com consideração de raio equivalente variável ( $R_v$ ) e de raio equivalente médio ( $R_m$ ), para um prolato, e seus respectivos  $R^2$  e  $P(\%)$

Tratamentos	75 °C		75 °C		75 °C		80 °C		80 °C		80 °C		85 °C		85 °C		85 °C	
	NaCl		KCl		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		NaCl		KCl		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		NaCl		KCl		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Repetições dos ensaios (1 e 2)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
<b>Sem resistência externa (Equação 11) programa Statistica</b>																		
<b><math>R_v(T) D_{eff} \times 10^{-11}</math></b> (m <sup>2</sup> /s)	1,31	1,19	1,28	1,23	0,19	0,31	2,93	2,88	3,10	2,64	0,54	0,52	4,06	4,43	3,99	4,79	0,56	0,60
<b><math>R^2</math></b>	0,8780	0,8913	0,8816	0,8572	0,4978	0,7253	0,8996	0,8934	0,9107	0,9228	0,6442	0,7808	0,8582	0,8439	0,8498	0,8960	0,6360	0,8018
<b><math>P(\%)</math></b>	53,73	58,52	64,75	62,19	21,03	14,98	39,90	54,73	31,94	31,09	14,08	11,48	46,48	45,02	43,89	38,16	10,30	6,11
<b><math>R_v(L) D_{eff} \times 10^{-11}</math></b> (m <sup>2</sup> /s)	0,89	0,82	0,92	0,85	0,11	0,16	2,54	2,33	2,29	1,82	0,30	0,34	3,27	3,75	3,24	4,19	0,43	0,56
<b><math>R^2</math></b>	0,8103	0,8488	0,7917	0,7346	0,3199	0,5842	0,8516	0,8504	0,8261	0,8721	0,4877	0,7526	0,7833	0,7479	0,7667	0,8417	0,5669	0,7561
<b><math>P(\%)</math></b>	11,20	10,95	11,01	12,53	15,65	10,50	25,28	30,94	16,13	12,02	11,07	6,98	25,38	37,50	30,79	26,14	9,34	6,77
<b><math>R_m(T) D_{eff} \times 10^{-11}</math></b> (m <sup>2</sup> /s)	1,58	1,45	1,58	1,52	0,20	0,33	3,43	3,37	3,65	3,19	0,57	0,56	4,47	4,86	4,42	5,25	0,59	0,62
<b><math>R^2</math></b>	0,7116	0,7234	0,7159	0,6841	0,4395	0,6452	0,7675	0,7529	0,7830	0,7805	0,6009	0,7116	0,7427	0,7312	0,7336	0,7976	0,5710	0,7589
<b><math>P(\%)</math></b>	99,03	106,00	134,65	133,65	22,27	17,37	84,07	98,94	100,11	93,89	15,21	13,37	78,58	77,64	73,91	70,89	11,24	6,83
<b><math>R_m(L) D_{eff} \times 10^{-11}</math></b> (m <sup>2</sup> /s)	1,00	0,94	1,05	0,96	0,11	0,17	2,92	2,66	2,59	2,10	0,31	0,36	3,47	3,91	3,44	4,48	0,45	0,58
<b><math>R^2</math></b>	0,7291	0,7559	0,7282	0,6728	0,2905	0,5356	0,7385	0,7378	0,7558	0,7828	0,4667	0,7217	0,7106	0,6839	0,6945	0,7771	0,5108	0,7184
<b><math>P(\%)</math></b>	14,93	14,92	13,33	14,59	15,94	11,27	37,77	41,07	20,54	16,95	11,00	7,25	30,61	42,86	36,19	32,25	10,14	7,33

(continua)

Tabela 7 — (continuação)

Tratamentos	75 °C NaCl		75 °C KCl		75 °C K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		80 °C NaCl		80 °C KCl		80 °C K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		85 °C NaCl		85 °C KCl		85 °C K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
<b>Sem resistência externa (Equação 11) programa Prescribed</b>																		
<b>R<sub>m</sub>(T) D<sub>eff</sub> × 10<sup>-11</sup></b> (m <sup>2</sup> /s)	1,58	1,45	1,58	1,52	0,19	0,33	3,43	3,37	3,65	3,19	0,57	0,56	4,47	4,86	4,42	5,25	0,59	0,62
<b>R<sup>2</sup></b>	0,7642	0,7735	0,7644	0,7373	0,5502	0,7284	0,8065	0,7904	0,8184	0,8166	0,6527	0,7551	0,7776	0,7665	0,7693	0,8252	0,6399	0,8184
<b>P(%)</b>	74,42	77,11	87,60	91,03	17,06	12,67	65,81	78,99	72,15	71,24	11,91	10,43	64,44	65,11	62,37	56,54	8,49	5,08
<b>R<sub>m</sub>(L) D<sub>eff</sub> × 10<sup>-11</sup></b> (m <sup>2</sup> /s)	1,00	0,94	1,05	0,96	0,10	0,17	2,92	2,66	2,59	2,10	0,31	0,36	3,47	3,91	3,44	4,48	0,44	0,58
<b>R<sup>2</sup></b>	0,7684	0,7927	0,7624	0,7113	0,4214	0,6216	0,7746	0,7703	0,7777	0,8150	0,5135	0,7713	0,7379	0,7124	0,7229	0,7993	0,5776	0,7832
<b>P(%)</b>	13,28	13,25	11,72	12,94	12,11	8,27	33,38	36,11	18,21	14,80	8,42	5,28	27,39	38,27	32,29	28,78	7,59	5,39
<b>Com resistência externa (Equação 15) programa Convective</b>																		
<b>R<sub>m</sub>(T) D<sub>eff</sub> × 10<sup>-11</sup></b> (m <sup>2</sup> /s)	5,89	5,23	5,21	4,08	1,45	1,09	7,29	6,85	8,08	10,14	3,38	3,27	5,51	5,44	5,37	10,49	0,79	2,95
<b>Biot</b>	2,60	2,70	3,00	4,20	2,70	6,15	5,40	6,00	4,80	2,70	2,70	2,60	28,00	53,50	30,00	6,00	58,50	4,80
<b>h × 10<sup>-8</sup></b> (m/s)	0,94	0,91	0,99	1,10	0,21	0,36	2,43	2,49	2,44	1,78	0,47	0,46	8,98	16,49	9,43	3,68	2,49	0,74
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8888	0,8938	0,8772	0,8469	0,7049	0,8578	0,8919	0,8701	0,9014	0,9149	0,7768	0,8686	0,8096	0,7878	0,7999	0,8961	0,6858	0,9256
<b>P(%)</b>	57,24	59,50	68,35	74,05	14,73	9,40	54,26	67,64	58,81	55,48	9,43	7,97	61,19	63,41	59,54	46,50	5,05	3,23
<b>R<sub>m</sub>(L) D<sub>eff</sub> × 10<sup>-11</sup></b> (m <sup>2</sup> /s)	2,92	2,92	2,99	2,83	0,71	0,84	3,81	6,42	3,53	3,83	0,58	0,15	5,89	4,30	4,61	7,21	0,81	1,04
<b>Biot</b>	6,15	5,40	6,00	5,95	5,40	6,00	27,00	6,00	28,00	13,00	28,00	6,00	13,00	91,00	27,00	13,00	30,00	28,00
<b>h × 10<sup>-8</sup></b> (m/s)	0,99	0,92	1,02	0,97	0,12	0,26	5,80	2,13	5,31	2,75	0,81	0,48	4,14	20,42	6,73	5,08	1,30	1,50
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8705	0,8938	0,8519	0,8100	0,6085	0,7763	0,8146	0,8574	0,8186	0,8814	0,5603	0,8300	0,7976	0,7251	0,7599	0,8489	0,6505	0,8517
<b>P(%)</b>	10,22	9,95	9,00	10,23	10,95	6,36	31,07	31,15	16,75	12,30	8,43	4,88	24,40	37,66	30,53	25,64	6,84	4,58

**R<sub>v</sub>(T):** Raio equivalente, variando ao longo do tempo total de processo; **R<sub>v</sub>(L):** Raio equivalente, variando ao longo do tempo de processo, até o tempo ideal de parada L\*≈10; **R<sub>m</sub>(T):** Raio médio equivalente ao tempo total de processo; **R<sub>m</sub>(L):** Raio médio equivalente até o tempo ideal de parada L\*≈10.

Tabela 8 — Média  $\pm$  desvio padrão dos coeficientes efetivos de difusão de água em cebola

Tratamentos	75 °C NaCl	75 °C KCl	75 °C K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 °C NaCl	80 °C KCl	80 °C K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	85 °C NaCl	85 °C KCl	85 °C K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Sem resistência externa (Equação 11) programa Statistica</b>									
<b>R<sub>v</sub> (T)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	1,25 $\pm$ 0,09	1,26 $\pm$ 0,03	0,25 $\pm$ 0,09	2,90 $\pm$ 0,04	2,87 $\pm$ 0,33	0,53 $\pm$ 0,02	4,25 $\pm$ 0,26	4,39 $\pm$ 0,57	0,58 $\pm$ 0,02
<b>R<sub>v</sub> (L)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	0,86 $\pm$ 0,05	0,88 $\pm$ 0,05	0,14 $\pm$ 0,04	2,44 $\pm$ 0,15	2,06 $\pm$ 0,33	0,32 $\pm$ 0,03	3,51 $\pm$ 0,34	3,72 $\pm$ 0,68	0,49 $\pm$ 0,09
<b>R<sub>m</sub> (T)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	1,52 $\pm$ 0,09	1,55 $\pm$ 0,04	0,26 $\pm$ 0,09	3,40 $\pm$ 0,05	3,42 $\pm$ 0,33	0,56 $\pm$ 0,009	4,67 $\pm$ 0,28	4,83 $\pm$ 0,59	0,61 $\pm$ 0,03
<b>R<sub>m</sub> (L)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	0,97 $\pm$ 0,04	1,00 $\pm$ 0,06	0,14 $\pm$ 0,04	2,79 $\pm$ 0,18	2,35 $\pm$ 0,35	0,34 $\pm$ 0,04	3,69 $\pm$ 0,31	3,96 $\pm$ 0,73	0,51 $\pm$ 0,09
<b>Sem resistência externa (Equação 11) programa Prescribed</b>									
<b>R<sub>m</sub> (T)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	1,52 $\pm$ 0,09	1,55 $\pm$ 0,04	0,26 $\pm$ 0,09	3,40 $\pm$ 0,05	3,42 $\pm$ 0,33	0,56 $\pm$ 0,009	4,67 $\pm$ 0,28	4,83 $\pm$ 0,59	0,60 $\pm$ 0,03
<b>R<sub>m</sub> (L)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	0,97 $\pm$ 0,04	1,00 $\pm$ 0,06	0,14 $\pm$ 0,05	2,79 $\pm$ 0,18	2,35 $\pm$ 0,35	0,34 $\pm$ 0,04	3,69 $\pm$ 0,31	3,96 $\pm$ 0,73	0,51 $\pm$ 0,09
<b>Com resistência externa (Equação 15) programa Convective</b>									
<b>R<sub>m</sub> (T)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	5,56 $\pm$ 0,47	4,64 $\pm$ 0,80	1,27 $\pm$ 0,26	7,07 $\pm$ 0,31	9,11 $\pm$ 1,46	3,32 $\pm$ 0,08	5,47 $\pm$ 0,05	7,93 $\pm$ 3,61	1,87 $\pm$ 1,53
<b>Biot</b>	2,65 $\pm$ 0,07	3,60 $\pm$ 0,85	4,43 $\pm$ 2,44	5,70 $\pm$ 0,42	3,75 $\pm$ 1,48	2,65 $\pm$ 0,07	40,75 $\pm$ 18,03	18,00 $\pm$ 16,97	31,65 $\pm$ 37,97
<b>h</b> $\times 10^{-8}$ (m/s)	0,92 $\pm$ 0,02	1,05 $\pm$ 0,07	0,29 $\pm$ 0,11	2,46 $\pm$ 0,04	2,11 $\pm$ 0,47	0,46 $\pm$ 0,006	12,74 $\pm$ 5,31	6,55 $\pm$ 4,06	1,61 $\pm$ 1,24
<b>R<sub>m</sub> (L)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	2,92 $\pm$ 0,002	2,91 $\pm$ 0,11	0,77 $\pm$ 0,09	5,11 $\pm$ 1,85	3,68 $\pm$ 0,21	1,05 $\pm$ 0,67	5,09 $\pm$ 1,12	5,91 $\pm$ 1,84	0,93 $\pm$ 0,16
<b>Biot</b>	5,78 $\pm$ 0,53	5,98 $\pm$ 0,04	5,70 $\pm$ 0,42	16,50 $\pm$ 14,85	20,50 $\pm$ 10,61	17,00 $\pm$ 15,56	52,00 $\pm$ 55,15	20,00 $\pm$ 9,90	29,00 $\pm$ 1,41
<b>h</b> $\times 10^{-8}$ (m/s)	0,96 $\pm$ 0,05	0,99 $\pm$ 0,04	0,23 $\pm$ 0,05	3,97 $\pm$ 2,59	4,03 $\pm$ 1,81	0,64 $\pm$ 0,23	12,28 $\pm$ 11,5	5,91 $\pm$ 1,17	1,40 $\pm$ 0,14

**R<sub>v</sub> (T)**: Raio equivalente, variando ao longo do tempo total de processo; **R<sub>v</sub> (L)**: Raio equivalente, variando ao longo do tempo de processo, até o tempo ideal de parada  $L^* \approx 10$ ; **R<sub>m</sub> (T)**: Raio médio equivalente ao tempo total de processo; **R<sub>m</sub> (L)**: Raio médio equivalente até o tempo ideal de parada  $L^* \approx 10$ .

Tabela 9 — Coeficientes efetivos de difusão de água em cebola obtidos a partir das médias das umidades (duplicata do processo) e seus respectivos  $R^2$  e  $P(\%)$

Tratamentos	75 °C NaCl	75 °C KCl	75 °C K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 °C NaCl	80 °C KCl	80 °C K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	85 °C NaCl	85 °C KCl	85 °C K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Sem resistência externa (Equação 11) programa Statistica</b>									
<b>R<sub>v</sub>(T)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	1,25	1,26	2,50	2,91	2,87	0,53	4,25	4,40	0,58
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8852	0,8702	0,6433	0,9010	0,9191	0,7332	0,8534	0,8759	0,7341
<b>P(%)</b>	55,93	62,91	17,28	46,73	31,16	12,64	44,96	39,98	7,95
<b>R<sub>v</sub>(L)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	0,86	0,88	0,14	2,45	2,06	0,32	3,52	3,72	0,49
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8305	0,7647	0,4718	0,8573	0,8521	0,6314	0,7683	0,8091	0,6800
<b>P(%)</b>	11,07	11,75	12,90	27,28	13,98	8,57	31,18	28,25	8,00
<b>R<sub>m</sub>(T)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	1,52	1,55	0,26	3,41	3,42	0,57	4,67	4,84	0,61
<b>R<sup>2</sup></b>	0,7177	0,7003	0,5718	0,7652	0,7844	0,6746	0,7389	0,7692	0,6756
<b>P(%)</b>	102,37	133,52	18,71	90,88	96,44	14,15	77,67	71,77	8,79
<b>R<sub>m</sub>(L)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	0,97	1,00	0,14	2,81	2,35	0,34	3,70	3,97	0,51
<b>R<sup>2</sup></b>	0,7431	0,7014	0,4316	0,7448	0,7674	0,6049	0,6997	0,7413	0,6299
<b>P(%)</b>	14,92	13,94	13,24	39,13	18,25	8,52	36,48	33,96	8,68
<b>Sem resistência externa (Equação 11) programa Prescribed</b>									
<b>R<sub>v</sub>(T)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	1,52	1,55	0,26	3,41	3,42	0,57	4,67	4,84	0,61
<b>R<sup>2</sup></b>	0,7691	0,7512	0,6716	0,8034	0,8201	0,7232	0,7741	0,8006	0,7410
<b>P(%)</b>	75,73	89,06	13,96	71,93	71,46	11,10	64,49	59,07	6,62
<b>R<sub>v</sub>(L)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	0,97	1,00	0,14	2,81	2,35	0,34	3,70	3,97	0,51
<b>R<sup>2</sup></b>	0,7812	0,7377	0,5436	0,7792	0,7994	0,6537	0,7277	0,7664	0,6974
<b>P(%)</b>	13,26	12,32	9,85	34,50	16,03	6,34	32,64	30,31	6,46
<b>Com resistência externa (Equação 15) programa Convective</b>									
<b>R<sub>m</sub>(T)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	5,63	5,51	1,63	6,79	6,79	2,38	5,89	5,92	2,89
<b>Biot</b>	2,60	2,70	2,90	6,20	6,00	4,20	24,75	28,00	4,80
<b>h</b> × 10 <sup>-8</sup> (m·s <sup>-1</sup> )	0,92	0,95	0,25	2,58	2,60	0,53	8,37	9,69	0,74
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8920	0,8696	0,8314	0,8834	0,8973	0,8368	0,8093	0,8300	0,8732
<b>P(%)</b>	58,26	69,34	11,47	61,00	59,69	8,64	60,94	55,93	4,93
<b>R<sub>m</sub>(L)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	2,85	2,92	0,99	3,25	3,23	0,90	4,93	5,18	0,99
<b>Biot</b>	6,00	5,95	4,20	53,50	28,00	13,00	27,00	28,00	24,75
<b>h</b> × 10 <sup>-8</sup> (m·s <sup>-1</sup> )	0,97	0,99	0,22	9,73	4,92	0,59	7,08	7,86	1,29
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8817	0,8321	0,7371	0,8017	0,8407	0,7128	0,7641	0,7987	0,7770
<b>P(%)</b>	10,13	9,59	8,47	33,23	14,59	6,37	30,87	28,60	5,60

**R<sub>v</sub>(T)**: Raio equivalente, variando ao longo do tempo total de processo; **R<sub>v</sub>(L)**: Raio equivalente, variando ao longo do tempo de processo, até o tempo ideal de parada  $L^* \approx 10$ ; **R<sub>m</sub>(T)**: Raio médio equivalente ao tempo total de processo; **R<sub>m</sub>(L)**: Raio médio equivalente até o tempo ideal de parada  $L^* \approx 10$ .

### 5.2.2.b. Alho

Observa-se que os valores do coeficiente de difusão referentes aos bulbilhos de alho para as diferentes temperaturas de processo a 80 e 85 °C foram similares entre os ensaios conduzidos em recipientes contendo NaCl e KCl, entretanto, houve o decréscimo do coeficiente efetivo de difusão referente aos bulbilhos de alho expostos à umidade relativa mais alta, proporcionada pelo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Em relação às difusividades calculadas pelo modelo sem resistência externa e utilizando o raio equivalente ao longo do tempo de processo, de 80 para 85 °C, respectivamente, o coeficiente de difusão aumentou de  $2,19 \pm 0,25 \times 10^{-11}$  para  $2,69 \pm 0,07 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s quando o alho foi processado em ambiente condicionado por NaCl, aumentou de  $1,86 \pm 0,05 \times 10^{-11}$  a  $2,48 \pm 0,05 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, com KCl e aumentou de  $0,12 \pm 0,05 \times 10^{-11}$  a  $0,23 \pm 0,06 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Utilizando o raio equivalente ao longo do tempo de processo, até tempo ideal de parada  $L \approx 10$ , as difusividades foram menores que as anteriores, mas seguiram o mesmo padrão. O coeficiente de difusão aumentou de  $1,67 \pm 0,20 \times 10^{-11}$  para  $1,74 \pm 0,10 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s em recipientes com NaCl, aumentou de  $1,37 \pm 0,01 \times 10^{-11}$  a  $1,67 \pm 0,04 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, com KCl e aumentou de  $0,09 \pm 0,05 \times 10^{-11}$  a  $0,26 \pm 0,08 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Utilizando o raio médio equivalente das amostras em todos os tempos de processamento, os coeficientes foram maiores que nos dois casos anteriores, mas seguindo o mesmo padrão de dependência com a temperatura. O coeficiente de difusão aumentou de  $2,54 \pm 0,25 \times 10^{-11}$  para  $3,08 \pm 0,03 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s em recipientes com NaCl, aumentou de  $2,16 \pm 0,07 \times 10^{-11}$  a  $2,84 \pm 0,03 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, com KCl e aumentou de  $0,13 \pm 0,05 \times 10^{-11}$  a  $0,26 \pm 0,07 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Por fim, também foi testado o raio médio equivalente medido nas amostras até o tempo ideal de parada  $L \approx 10$ , o coeficiente de difusão aumentou de  $1,99 \pm 0,21 \times 10^{-11}$  para  $2,11 \pm 0,09 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s em recipientes com NaCl, e aumentou de  $1,61 \pm 0,01 \times 10^{-11}$  a  $2,02 \pm 0,01 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, com KCl e aumentou de  $0,10 \pm 0,06 \times 10^{-11}$  a  $0,28 \pm 0,08 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Tabela 11).

A temperatura de processo que apresentou melhores valores de coeficientes de determinação para o ajuste ( $R^2$ ) considerando o raio equivalente ao longo do tempo total de processo foi a 85 °C para NaCl, KCl e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, no qual, apresentam valores  $\geq 0,91$  e  $\leq 0,93$ , entretanto, somente para as amostras provenientes de recipientes contendo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> os valores de  $P$  não excederam o limite de 10% (Tabela 10). O modelo de difusão não foi capaz de expressar adequadamente a cinética de transferência de umidade proporcionada por K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 80 °C, uma vez que os ajustes aos dados experimentais apresentaram ( $R^2$ ) abaixo de 0,85, entretanto, a repetição deste ensaio apresentou valor acima desse valor.



Por outro lado, a eficiência do ajuste aumentou quando o modelo que considera a resistência externa foi aplicado (Equação 15 e Tabela 10), sugerindo que a difusão da água é controlada pela resistência interna e externa à transferência de massa. A resistência externa foi atribuída aos efeitos ao meio estagnado dentro dos recipientes. Do mesmo modo, esse método de resolução não obteve sucesso, provavelmente porque o processo de desidratação não é bem representado pelo modelo de difusão. Os números de Biot, utilizando o raio médio equivalente, resultaram em valores entre 2,70 a 106,00, contudo, utilizando o raio médio equivalente calculado até tempo ideal de parada  $L \approx 10$ , os números de Biot resultaram em valores 5,40 a 53,50 o que promoveu pouca variação nos coeficientes de difusão em relação àqueles determinados sem o número de Biot de massa (Tabela 10).

Comparando-se as difusividades obtidas no presente trabalho com dados obtidos por Pires *et al.* (2019), observou-se que para as amostras de alho negro (processados com casca) em recipientes contendo NaCl e KCl a 80 °C, a difusividade efetiva foi de  $12,68 \times 10^{-11}$  e  $6,92 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, respectivamente, valores mais altos do que obtido no presente trabalho, possivelmente ligada a resistência externa atribuída aos efeitos da casca do alho.

Tabela 10 — Coeficientes efetivos de difusão de água em alho, determinado em cada recipiente (duplicata do processo), considerando tempo total (T) e tempo ideal (L), com consideração de raio equivalente variável ( $R_v$ ) e de raio equivalente médio ( $R_m$ ), para um prolato, e seus respectivos  $R^2$  e  $P(\%)$

Tratamentos	80 °C NaCl		80 °C KCl		80 °C K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		85 °C NaCl		85 °C KCl		85 °C K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
<b>Sem resistência externa (Equação 11) programa Statistica</b>												
<b>R<sub>v</sub>(T) <math>D_{eff} \times 10^{-11}</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>	2,01	2,37	1,90	1,83	0,08	0,15	2,64	2,74	2,51	2,44	0,19	0,28
<b><math>R^2</math></b>	0,8570	0,8887	0,8686	0,8955	0,7368	0,8683	0,9219	0,9180	0,9275	0,9386	0,8798	0,9393
<b><math>P(\%)</math></b>	62,55	75,49	53,92	40,00	5,19	4,99	57,87	62,06	37,42	40,19	3,14	2,62
<b>R<sub>v</sub>(L) <math>D_{eff} \times 10^{-11}</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>	1,53	1,82	1,37	1,38	0,05	0,13	1,67	1,81	1,70	1,64	0,20	0,31
<b><math>R^2</math></b>	0,7972	0,8674	0,8382	0,8703	0,5356	0,7663	0,9472	0,9191	0,9170	0,9584	0,8226	0,9285
<b><math>P(\%)</math></b>	43,51	35,52	27,03	17,98	4,69	4,99	7,49	12,86	11,22	6,58	4,10	2,19
<b>R<sub>m</sub>(T) <math>D_{eff} \times 10^{-11}</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>	2,37	2,72	2,21	2,11	0,09	0,16	3,06	3,11	2,87	2,82	0,21	0,31
<b><math>R^2</math></b>	0,7660	0,8148	0,7851	0,8076	0,7088	0,8530	0,8657	0,8655	0,8748	0,8843	0,8671	0,9394
<b><math>P(\%)</math></b>	85,11	100,41	71,00	57,06	5,38	5,25	78,54	79,17	51,73	55,07	3,54	2,45
<b>R<sub>m</sub>(L) <math>D_{eff} \times 10^{-11}</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>	1,84	2,14	1,62	1,61	0,06	0,14	2,05	2,17	2,03	2,00	0,22	0,34
<b><math>R^2</math></b>	0,7031	0,7918	0,7557	0,7855	0,5160	0,7529	0,9276	0,8690	0,8770	0,9138	0,8002	0,9163
<b><math>P(\%)</math></b>	54,07	44,30	33,11	24,03	4,73	5,05	8,58	17,10	13,93	10,03	4,52	2,76
<b>Sem resistência externa (Equação 11) programa Prescribed</b>												
<b>R<sub>m</sub>(T) <math>D_{eff} \times 10^{-11}</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>	2,37	2,72	2,21	2,11	0,09	0,16	3,06	3,11	2,87	2,82	0,21	0,31
<b><math>R^2</math></b>	0,8056	0,8469	0,8235	0,8499	0,7854	0,8974	0,8890	0,8914	0,9011	0,9083	0,9208	0,9817
<b><math>P(\%)</math></b>	52,95	54,63	44,94	37,24	2,61	2,49	46,79	45,29	33,37	34,56	1,99	1,29
<b>R<sub>m</sub>(L) <math>D_{eff} \times 10^{-11}</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>	1,84	2,14	1,62	1,61	0,06	0,14	2,05	2,17	2,03	2,00	0,23	0,34
<b><math>R^2</math></b>	0,7353	0,8164	0,7853	0,8216	0,7365	0,8538	0,9473	0,8915	0,9006	0,9350	0,8833	0,9813
<b><math>P(\%)</math></b>	37,60	31,08	24,89	18,85	1,91	2,08	6,45	13,58	10,88	7,52	2,47	1,28

(Continua)

Tabela 10 — (Continuação)

Tratamentos	80 °C NaCl		80 °C KCl		80 °C K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		85 °C NaCl		85 °C KCl		85 °C K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
<b>Com resistência externa (Equação 15) programa Convective</b>												
<b>R<sub>m</sub>(T) <math>D_{eff} \times 10^{-11}</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>	6,56	7,25	4,91	7,20	0,79	0,41	7,24	7,25	9,04	5,87	0,32	0,37
<b><i>Biot</i></b>	3,60	3,60	5,40	2,70	2,90	12,75	4,20	4,20	2,70	5,40	43,00	106,00
<b><math>h \times 10^{-8}</math> (m/s)</b>	2,17	2,40	2,45	1,83	0,19	0,43	2,87	2,95	2,31	3,07	1,20	3,30
<b><math>R^2</math></b>	0,8902	0,9192	0,8986	0,9459	0,8464	0,9195	0,9439	0,9526	0,9690	0,9613	0,9287	0,9835
<b><math>P(\%)</math></b>	40,63	41,26	35,41	25,34	2,37	1,99	34,11	32,26	20,31	24,39	1,86	1,23
<b>R<sub>m</sub>(L) <math>D_{eff} \times 10^{-11}</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>	4,88	5,46	4,43	4,12	0,14	0,27	5,31	2,55	5,23	5,13	1,12	0,49
<b><i>Biot</i></b>	5,40	5,40	5,40	6,00	32,00	33,00	6,00	53,50	6,00	6,00	6,00	53,50
<b><math>h \times 10^{-8}</math> (m/s)</b>	2,27	2,55	2,08	2,18	0,36	0,71	2,73	12,23	2,73	2,72	0,57	2,18
<b><math>R^2</math></b>	0,8191	0,8833	0,8640	0,9125	0,7550	0,8646	0,9800	0,9081	0,9629	0,9832	0,9202	0,9956
<b><math>P(\%)</math></b>	31,74	25,38	20,30	13,85	1,88	2,04	4,02	12,73	7,24	3,97	2,05	0,66

**R<sub>v</sub>(T):** Raio equivalente, variando ao longo do tempo total de processo; **R<sub>v</sub>(L):** Raio equivalente, variando ao longo do tempo de processo, até o tempo ideal de parada  $L^* \approx 10$ ; **R<sub>m</sub>(T):** Raio médio equivalente ao tempo total de processo; **R<sub>m</sub>(L):** Raio médio equivalente até o tempo ideal de parada  $L^* \approx 10$ .

Tabela 11 — Média  $\pm$  desvio padrão dos coeficientes efetivos de difusão de água em alho

Tratamentos	80 °C NaCl	80 °C KCl	80 °C K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	85 °C NaCl	85 °C KCl	85 °C K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Sem resistência externa (Equação 11) programa Statistica</b>						
<b>R<sub>v</sub> (T)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	2,19 $\pm$ 0,25	1,86 $\pm$ 0,05	0,12 $\pm$ 0,05	2,69 $\pm$ 0,07	2,48 $\pm$ 0,05	0,23 $\pm$ 0,06
<b>R<sub>v</sub> (L)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	1,67 $\pm$ 0,20	1,37 $\pm$ 0,01	0,09 $\pm$ 0,05	1,74 $\pm$ 0,10	1,67 $\pm$ 0,04	0,26 $\pm$ 0,08
<b>R<sub>m</sub> (T)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	2,54 $\pm$ 0,25	2,16 $\pm$ 0,07	0,13 $\pm$ 0,05	3,08 $\pm$ 0,03	2,84 $\pm$ 0,03	0,26 $\pm$ 0,07
<b>R<sub>m</sub> (L)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	1,99 $\pm$ 0,21	1,61 $\pm$ 0,01	0,10 $\pm$ 0,06	2,11 $\pm$ 0,09	2,02 $\pm$ 0,01	0,28 $\pm$ 0,08
<b>Sem resistência externa (Equação 11) programa Prescribed</b>						
<b>R<sub>m</sub> (T)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	2,54 $\pm$ 0,25	2,16 $\pm$ 0,07	0,13 $\pm$ 0,05	3,08 $\pm$ 0,03	2,84 $\pm$ 0,03	0,26 $\pm$ 0,07
<b>R<sub>m</sub> (L)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	1,99 $\pm$ 0,21	1,61 $\pm$ 0,01	0,10 $\pm$ 0,06	2,11 $\pm$ 0,09	2,02 $\pm$ 0,01	0,28 $\pm$ 0,08
<b>Com resistência externa (Equação 15) programa Convective</b>						
<b>R<sub>m</sub> (T)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	6,90 $\pm$ 0,49	6,06 $\pm$ 1,62	0,60 $\pm$ 0,27	7,24 $\pm$ 0,01	7,45 $\pm$ 2,24	0,35 $\pm$ 0,03
<b>Biot</b>	3,60 $\pm$ 0,00	4,05 $\pm$ 1,91	7,83 $\pm$ 6,97	4,20 $\pm$ 0,00	4,05 $\pm$ 1,91	74,50 $\pm$ 44,55
<b>h</b> $\times 10^{-8}$ (m/s)	2,29 $\pm$ 0,16	2,14 $\pm$ 0,44	0,31 $\pm$ 0,17	2,91 $\pm$ 0,06	2,69 $\pm$ 0,53	2,25 $\pm$ 1,48
<b>R<sub>m</sub> (L)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	5,17 $\pm$ 0,41	4,27 $\pm$ 0,02	0,21 $\pm$ 0,09	3,93 $\pm$ 1,95	5,18 $\pm$ 0,07	0,81 $\pm$ 0,45
<b>Biot</b>	5,40 $\pm$ 0,00	5,70 $\pm$ 0,42	32,50 $\pm$ 0,71	29,75 $\pm$ 33,59	6,00 $\pm$ 0,00	29,75 $\pm$ 33,59
<b>h</b> $\times 10^{-8}$ (m/s)	2,41 $\pm$ 0,19	2,13 $\pm$ 0,07	0,53 $\pm$ 0,25	7,48 $\pm$ 6,71	2,72 $\pm$ 0,00	1,37 $\pm$ 1,14

**R<sub>v</sub> (T)**: Raio equivalente, variando ao longo do tempo total de processo; **R<sub>v</sub> (L)**: Raio equivalente, variando ao longo do tempo de processo, até o tempo ideal de parada  $L^* \approx 10$ ; **R<sub>m</sub> (T)**: Raio médio equivalente ao tempo total de processo; **R<sub>m</sub> (L)**: Raio médio equivalente até o tempo ideal de parada  $L^* \approx 10$ .

Tabela 12 — Coeficientes efetivos de difusão de água em alho obtidos a partir das médias das umidades (duplicata do processo) e seus respectivos  $R^2$  e  $P(\%)$

Tratamentos	80 °C NaCl	80 °C KCl	80 °C K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	85 °C NaCl	85 °C KCl	85 °C K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Sem resistência externa (Equação 11) programa Statistica</b>						
<b>R<sub>v</sub> (T)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	2,18	1,87	0,11	2,70	2,48	0,23
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8762	0,8873	0,8260	0,9262	0,9341	0,9270
<b>P(%)</b>	67,03	46,44	4,79	59,39	38,74	2,44
<b>R<sub>v</sub> (L)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	1,67	1,38	0,09	1,76	1,67	0,26
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8374	0,8644	0,6824	0,9482	0,9403	0,9024
<b>P(%)</b>	39,36	21,87	4,83	7,94	8,62	2,97
<b>R<sub>m</sub> (T)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	2,55	2,17	0,12	3,09	2,84	0,26
<b>R<sup>2</sup></b>	0,7939	0,8010	0,8046	0,8706	0,8801	0,9214
<b>P(%)</b>	90,52	63,47	4,94	78,49	53,33	2,59
<b>R<sub>m</sub> (L)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	1,99	1,62	0,09	2,13	2,02	0,28
<b>R<sup>2</sup></b>	0,7527	0,7797	0,6655	0,9069	0,8965	0,8847
<b>P(%)</b>	49,03	27,41	4,88	11,00	11,82	3,44
<b>Sem resistência externa (Equação 11) programa Prescribed</b>						
<b>R<sub>v</sub> (T)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	2,55	2,17	0,12	3,09	2,84	0,26
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8296	0,8415	0,8626	0,8952	0,9053	0,9694
<b>P(%)</b>	53,38	40,91	2,34	45,96	33,95	1,35
<b>R<sub>v</sub> (L)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	1,99	1,62	0,09	2,13	2,02	0,28
<b>R<sup>2</sup></b>	0,7810	0,8128	0,8089	0,9280	0,9189	0,9594
<b>P(%)</b>	34,26	21,01	1,99	8,49	9,06	1,75
<b>Com resistência externa (Equação 15) programa Convective</b>						
<b>R<sub>m</sub> (T)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	7,23	7,36	0,64	6,35	8,94	0,34
<b>Biot</b>	3,35	2,70	4,80	5,40	2,70	71,00
<b>h</b> $\times 10^{-8}$ (m/s)	2,23	1,85	0,26	3,28	2,31	2,05
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9094	0,9344	0,9011	0,9494	0,9703	0,9732
<b>P(%)</b>	40,25	28,84	2,09	34,48	20,86	1,19
<b>R<sub>m</sub> (L)</b> $D_{eff} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	4,75	2,19	0,21	5,40	5,18	0,79
<b>Biot</b>	6,20	28,00	30,00	6,00	6,00	13,00
<b>h</b> $\times 10^{-8}$ (m/s)	2,55	5,38	0,50	2,84	2,73	0,85
<b>R<sup>2</sup></b>	0,8534	0,8506	0,8229	0,9787	0,9743	0,9843
<b>P(%)</b>	28,84	19,46	1,96	4,79	5,48	1,03

**R<sub>v</sub> (T)**: Raio equivalente, variando ao longo do tempo total de processo; **R<sub>v</sub> (L)**: Raio equivalente, variando ao longo do tempo de processo, até o tempo ideal de parada  $L^* \approx 10$ ; **R<sub>m</sub> (T)**: Raio médio equivalente ao tempo total de processo; **R<sub>m</sub> (L)**: Raio médio equivalente até o tempo ideal de parada  $L^* \approx 10$ .

### 5.2.3. Energia de ativação

#### 5.2.3.a. Cebola

A energia de ativação calculada para as amostras de cebola, cujos, processos conduzidos em recipientes contendo NaCl, utilizando o raio equivalente ao longo do tempo de processo, foi de 127,08 kJ/mol, valor menor do que o encontrado em recipientes contendo KCl de 130,02 kJ/mol, sendo ambos valores maiores do que encontrado em recipientes contendo  $K_2SO_4$  de 88,09 kJ/mol. Utilizando o raio equivalente ao longo do tempo de processo até o tempo ideal de parada  $L^* \approx 10$ , a energia de ativação apresentou valores maiores do que os reportados anteriormente, sendo, de 146,74 kJ/mol para recipientes contendo NaCl, 149,08 kJ/mol para recipientes contendo KCl e 133,06 kJ/mol contendo  $K_2SO_4$  (Tabela 13).

Entretanto, utilizando o raio médio equivalente ao tempo total de processo, a energia de ativação apresentou valores menores do que ambos reportados anteriormente, sendo, de 116,99 kJ/mol para recipientes contendo NaCl, 118,37 kJ/mol para recipientes contendo KCl e 86,58 kJ/mol contendo  $K_2SO_4$ . Visto que, utilizando o raio médio equivalente calculado até tempo ideal de parada  $L \approx 10$ , a energia de ativação apresentou valores de 139,11 kJ/mol para recipientes contendo NaCl, 142,91 kJ/mol para recipientes contendo KCl e 133,25 kJ/mol contendo  $K_2SO_4$  (Tabela 13).

Tabela 13 — Média da energia de ativação ( $E_a$ ) para cebola determinada a partir da duplicata do processo e seus respectivos  $R^2$

Tratamentos	NaCl			KCl			K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	D <sub>0</sub> (m <sup>2</sup> /s)	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	D <sub>0</sub> (m <sup>2</sup> /s)	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	D <sub>0</sub> (m <sup>2</sup> /s)	R <sup>2</sup>
<b>Programa Statistica</b>									
<b>R<sub>v</sub> (T)</b>	127,08	1,57×10 <sup>8</sup>	0,9569	130,02	4,31×10 <sup>8</sup>	0,9698	88,09	4,59×10 <sup>1</sup>	0,8338
<b>R<sub>v</sub> (L)</b>	146,74	9,91×10 <sup>10</sup>	0,9306	149,08	2,14×10 <sup>11</sup>	0,9915	133,06	1,34×10 <sup>8</sup>	0,9679
<b>R<sub>m</sub> (T)</b>	116,99	5,86×10 <sup>6</sup>	0,9426	118,37	9,55×10 <sup>6</sup>	0,9550	86,58	2,89×10 <sup>1</sup>	0,8200
<b>R<sub>m</sub> (L)</b>	139,11	8,19×10 <sup>9</sup>	0,9014	142,91	2,91×10 <sup>10</sup>	0,9835	133,25	1,50×10 <sup>8</sup>	0,9600
<b>Programa Prescribed</b>									
<b>R<sub>m</sub> (T)</b>	116,99	5,86×10 <sup>6</sup>	0,9426	118,37	9,54×10 <sup>6</sup>	0,9550	86,70	3,02×10 <sup>1</sup>	0,8189
<b>R<sub>m</sub> (L)</b>	139,11	8,21×10 <sup>9</sup>	0,9014	142,90	2,91×10 <sup>10</sup>	0,9835	135,99	3,77×10 <sup>8</sup>	0,9568

**R<sub>v</sub> (T):** Raio equivalente, variando ao longo do tempo total de processo; **R<sub>v</sub> (L):** Raio equivalente, variando ao longo do tempo de processo, até o tempo ideal de parada  $L^* \approx 10$ ; **R<sub>m</sub> (T):** Raio médio equivalente ao tempo total de processo; **R<sub>m</sub> (L):** Raio médio equivalente até o tempo ideal de parada  $L^* \approx 10$ .

Os valores quantificados nos processos foram relativamente maiores do que os obtidos em secagem pelos autores Mota *et al.* (2010), que obtiveram 26,4 kJ / mol, Pathare e Sharma (2006), que obtiveram valores entre 5,06 e 10,63 kJ/mol, ou ainda Baroni e Hubinger (1998), que encontram 34,081 e 33,489 kJ/mol. Kaymak-Ertekin e Gedik (2005), ao secarem fatias de cebola em três diferentes temperaturas (20, 30 e 45 °C) e posteriormente armazenadas em três níveis diferentes de atividade da água, utilizando os sais MgCl<sub>2</sub>, NaBr e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, obtiveram valores de energia de ativação, de 72,1 a 128,8 kJ/mol, para fatias de cebolas secas que sofreram escurecimento, valores bem próximos aos obtidos no presente trabalho.

### 5.2.3.b. Alho

Para as amostras de alho, a energia de ativação, cujos, processos conduzidos em recipientes contendo NaCl, utilizando o raio equivalente ao longo do tempo de processo, foi de 44,71 kJ/mol, valor menor do que o encontrado em recipientes contendo KCl de 59,63 kJ/mol, sendo ambos valores menores do que encontrado em recipientes contendo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 150,72 kJ/mol. Utilizando o raio equivalente ao longo do tempo de processo até o tempo ideal de parada  $L \approx 10$ , a energia de ativação apresentou valores menores do que os reportados anteriormente para recipientes contendo NaCl e KCl, sendo, de 10,99 kJ/mol e 41,03 kJ/mol, respectivamente, já para recipientes contendo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 228,38 kJ/mol (Tabela 14).

Entretanto, utilizando o raio médio equivalente ao tempo total de processo, a energia de ativação apresentou valores de 41,09 kJ/mol para recipientes contendo NaCl, 57,07 kJ/mol para recipientes contendo KCl e 153,84 kJ/mol contendo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Visto que, utilizando o raio médio equivalente calculado até tempo ideal de parada  $L \approx 10$ , a energia de ativação apresentou valores menores de 14,37 kJ/mol para recipientes contendo NaCl, 45,94 kJ/mol para recipientes contendo KCl e 224,87 kJ/mol contendo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Tabela 14).

Tabela 14 — Média da energia de ativação ( $E_a$ ) para alho determinada a partir da duplicata do processo e seus respectivos  $R^2$  (Duas temperaturas de processo 80 e 85 °C)

Tratamentos	NaCl		KCl		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	$E_a$ (kJ/mol)	$D_0$ (m <sup>2</sup> /s)	$E_a$ (kJ/mol)	$D_0$ (m <sup>2</sup> /s)	$E_a$ (kJ/mol)	$D_0$ (m <sup>2</sup> /s)
<b>Programa Statistica</b>						
<b>R<sub>v</sub> (T)</b>	44,71	1,12×10 <sup>4</sup>	59,63	8,11×10 <sup>1</sup>	150,72	2,24×10 <sup>10</sup>
<b>R<sub>v</sub> (L)</b>	10,99	1,41×10 <sup>9</sup>	41,03	6,20×10 <sup>4</sup>	228,38	5,20×10 <sup>21</sup>
<b>R<sub>m</sub> (T)</b>	41,09	3,28×10 <sup>4</sup>	57,07	1,67×10 <sup>2</sup>	153,84	7,06×10 <sup>10</sup>
<b>R<sub>m</sub> (L)</b>	14,37	3,76×10 <sup>8</sup>	45,94	9,88×10 <sup>3</sup>	224,87	1,77×10 <sup>21</sup>
<b>Programa Prescribed</b>						
<b>R<sub>m</sub> (T)</b>	41,11	3,27×10 <sup>4</sup>	57,07	1,67×10 <sup>2</sup>	154,37	8,42×10 <sup>10</sup>
<b>R<sub>m</sub> (L)</b>	14,38	3,75×10 <sup>8</sup>	45,92	9,94×10 <sup>3</sup>	224,08	1,36×10 <sup>21</sup>

**R<sub>v</sub> (T)**: Raio equivalente, variando ao longo do tempo total de processo; **R<sub>v</sub> (L)**: Raio equivalente, variando ao longo do tempo de processo, até o tempo ideal de parada  $L^* \approx 10$ ; **R<sub>m</sub> (T)**: Raio médio equivalente ao tempo total de processo; **R<sub>m</sub> (L)**: Raio médio equivalente até o tempo ideal de parada  $L^* \approx 10$ .

#### 5.2.4. Isoterma de sorção

O equilíbrio higroscópico das amostras de cebola *in natura* e cebola negra obtida através do processo conduzido à temperatura de 85 °C e 78,68% UR (KCl), foi alcançado em aproximadamente 1 mês e meio a 30, 50 e 70 °C. Vale ressaltar que as amostras expostas à temperatura de 70 °C e aos ambientes dos saís que proporcionam as maiores umidades relativas foram os últimos ao alcançarem o equilíbrio, possivelmente devido à ocorrência de reações, uma vez que as condições de processo para obtenção de cebola negra são similares ao método de construção de isotermas de sorção em temperaturas e umidades relativas elevadas. Foram testados seis modelos matemáticos para descrever as isotermas de sorção: BET, Halsey, Oswin, Peleg, GAB e Henderson. Os valores de umidade relativa estabelecidas por soluções salinas saturadas foram os reportados por Greenspan (1977), Rizvi (1995), Labuza, Kaanane e Chen (1985) (Tabela 15).



Tabela 15 — Atividade de água ( $a_w$ ) de soluções saturadas de sais, correspondente às temperaturas de 30, 50 e 70 °C

Sais e base	Atividade de água	Atividade de água	Atividade de água
	( $a_w$ ) à 30 °C	( $a_w$ ) à 50 °C	( $a_w$ ) à 70 °C
<b>LiCl</b>	0,1128	0,1110	0,1075
<b>KC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CO<sub>2</sub></b>	0,2161	0,1890	0,1620
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	0,3244	0,3054	0,2777
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	0,4317	0,4270	0,4160
<b>NaBr</b>	0,5603	0,5093	0,4970
<b>NaNO<sub>2</sub></b>	0,6330	0,5880	0,5440
<b>NaCl</b>	0,7509	0,7443	0,7506
<b>KCl</b>	0,8362	0,8120	0,7949
<b>BaCl<sub>2</sub></b>	0,9000	0,8850	0,8700

Fonte: Greenspan (1977), Rizvi (1995), Labuza, Kaanane e Chen (1985)

Entre esses modelos, o modelo GAB alcançou os melhores valores de  $P$  em todas as temperaturas ( $P \leq 14,55\%$ ) para a cebola negra (Tabela 16). Os melhores ajustes para a cebola negra foram obtidos com os modelos Peleg e GAB ( $R^2 \geq 0,99$ ); no entanto, um valor  $P$  alto foi obtido a 70 °C com o modelo Peleg, enquanto os melhores ajustes a esta temperatura foram descritos pelas equações de GAB e Oswin (Tabela 16). Já para a cebola *in natura* os melhores ajustes foram obtidos com os modelos Peleg e GAB ( $R^2 \geq 0,99$ ); no entanto, valores de  $P$  alto foram obtidos a 50 e 70 °C com o modelo GAB, enquanto os melhores ajustes a esta temperatura foram descritos pela equação de Peleg (Equação 23).

Embora  $P < 10\%$  seja indicativo de um ajuste satisfatório (LOMAURO; BAKSHI; LABUZA, 1985), os maiores valores de  $P$  obtidos neste estudo podem ser explicados pelo menor teor de água encontrado nas amostras em equilíbrio com baixas umidades relativas. O cálculo  $P$  se baseia no resíduo relativo (Equação 24), o que aumenta a variação quando o denominador é muito pequeno. Além disso os cálculos foram feitos a partir das médias das triplicatas, o que gera erros maiores do que o ajuste da função a todos aos dados experimentais em triplicata.

Cabe destacar que para um bom ajuste, os parâmetros da equação GAB devem estar dentro dos seguintes intervalos:  $0,24 < K \leq 1$  e  $5,67 \leq C \leq \infty$ . Somente a isoterma de cebola negra calculada a 30 °C exibiu um bom ajuste à equação GAB consistente com uma isoterma do tipo II, ou seja, isoterma em forma sigmoideal (BRUNAUER *et al.*, 1940; Figura 34) típica de alimentos ricos em carboidratos (ADAM *et al.*, 2000) e, além disso, a umidade da monocamada ( $X_m$ ) estimado não diferiu um erro superior a 15,5% (LEWICKI, 1997).

Os valores de umidade de equilíbrio determinados experimentalmente nas temperaturas de 30, 50 e 70 °C foram comparados aos valores calculados de acordo com a equação GAB (Equação 19) para cebola *in natura* (Figura 34a) e cebola negra (Figura 34b).

Houve pouca influência da temperatura nas isotermas de cebola *in natura* a 30 e 50 °C, no qual, as curvas bastante semelhantes mostraram que, para uma mesma atividade de água, os valores de conteúdo de umidade de equilíbrio diminuem com o aumento da temperatura, no entanto, a curva a 70 °C ficou mais distante das demais (Figura 34a).

Segundo Adam *et al.* (2000), na região de baixa atividade de água, entre 0 e 0,4, pequenas quantidades de água são ligadas pela matriz do alimento devido à absorção de água dos constituintes, como fibras, proteínas e carboidratos. Entretanto, à medida que há o aumento da atividade da água (acima de 0,4), as curvas se inclinam para cima, indicando interação crescente entre água, açúcares e outros constituintes de menor peso molecular. A curva de cebola *in natura* a 70 °C apresentada pelos autores mostrou bastante semelhança a encontrada no presente trabalho (Figura 34a).

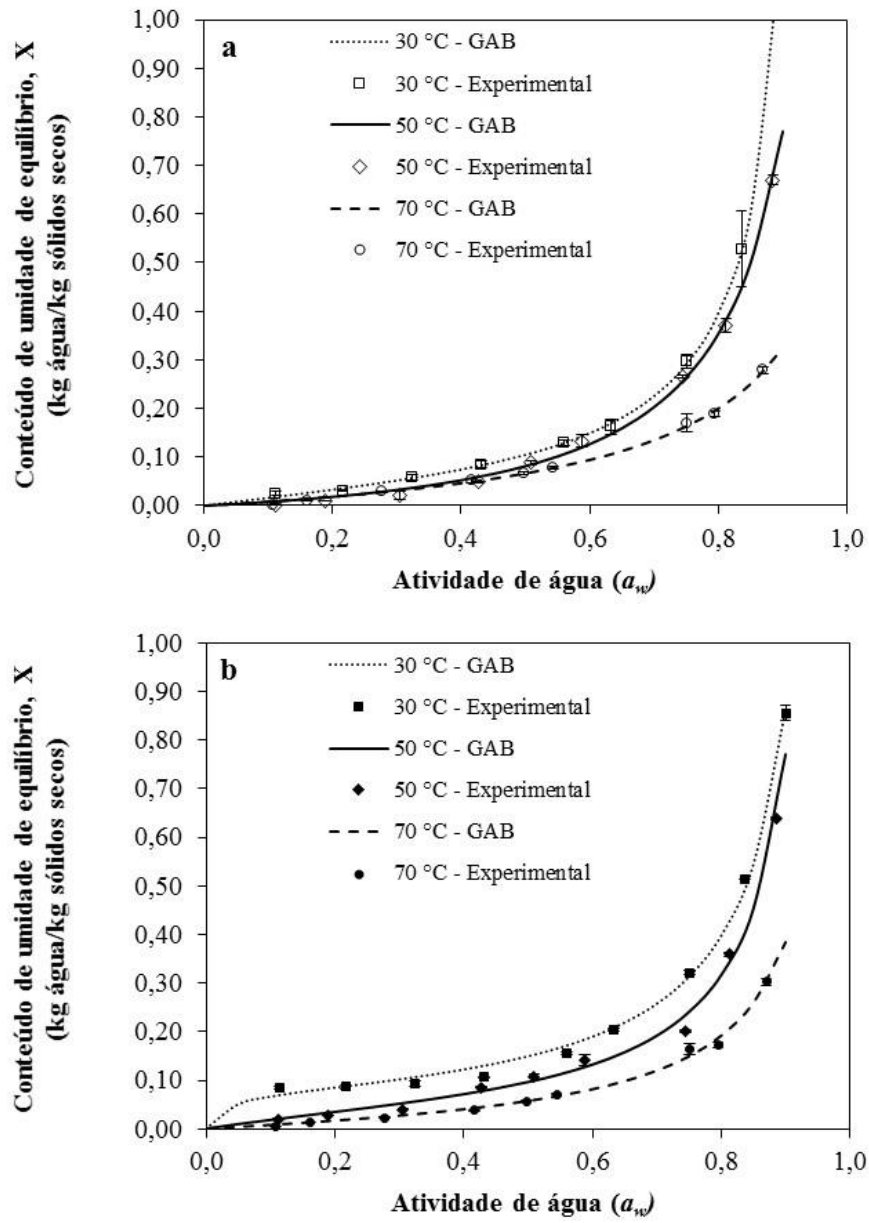
A 50 e 70 °C as curvas de cebola *in natura* e cebola negra se sobrepõem (Figura 35b-c), no entanto, a 30 °C (Figura 35a), o conteúdo de umidade de equilíbrio da cebola negra é maior do que na cebola *in natura*, enquanto que para atividades de água acima de 0,83 as curvas se cruzam e possivelmente tenderiam a sobrepôr, que poderia ser comprovado se as amostras de cebola *in natura* expostas a ambientes cuja atividade de água em torno de 0,9 promovida pela solução salina de BaCl<sub>2</sub>, não tivessem fungadas. Este mesmo comportamento foi observado por Pires *et al.* (2019) para amostras de alho *in natura* e alho negro. Contudo, vale ressaltar que somente para a cebola negra a 30 °C o modelo GAB foi adequado, capaz de representar o valor da monocamada com algum grau de certeza (erro <15,5%) nas condições estabelecidas por Lewicki (1997). Esse comportamento sugeriu que, em baixa umidade relativa e a 30 °C, a água se associa fortemente às moléculas insolúveis da cebola negra, enquanto em temperaturas mais altas (50 °C e 70 °C), essas moléculas apresentam maior solubilidade em baixa umidade e, portanto, o teor de umidade de equilíbrio diminui acentuadamente.

Tabela 16 — Constantes dos modelos BET, GAB, Halsey, Henderson, Oswin e Peleg, determinados a 30, 50 e 70 °C; correspondente  $R^2$  e  $P(\%)$ , para cebola *in natura* e cebola negra processada a 85°C, 78,68% UR (KCl)

Modelos	$T$ (°C)	$R^2$	$P$ (%)	$a$	$b$	$c$	$d$	$K$	$C$	$X_m$
<b>Cebola <i>in natura</i></b>										
<b>BET</b>	30	0,9968	12,75	-	-	-	-	-	0,9667	0,1026
	50	0,9977	50,61	-	-	-	-	-	0,9130	0,0883
	70	0,9839	76,02	-	-	-	-	-	3,9646	0,0397
<b>GAB</b>	30	0,9993	6,73	-	-	-	-	1,0471	2,2560	0,0700
	50	0,9981	41,49	-	-	-	-	0,9806	0,6393	0,1092
	70	0,9975	40,00	-	-	-	-	0,8914	1,1094	0,0783
<b>Halsey</b>	30	0,9993	5,21	0,1060	0,8188	-	-	-	-	-
	50	0,9928	121,73	0,0878	0,8514	-	-	-	-	-
	70	0,9805	122,69	0,0363	1,0845	-	-	-	-	-
<b>Henderson</b>	30	0,9861	28,46	2,6344	0,5623	-	-	-	-	-
	50	0,9966	10,95	2,6844	0,5141	-	-	-	-	-
	70	0,9978	24,45	5,4914	0,7661	-	-	-	-	-
<b>Oswin</b>	30	0,9968	13,23	0,1001	1,0130	-	-	-	-	-
	50	0,9976	52,58	0,0854	1,0110	-	-	-	-	-
	70	0,9933	68,76	0,0677	0,7550	-	-	-	-	-
<b>Peleg</b>	30	0,9994	7,46	0,2359	1,2197	1,6540	8,8715	-	-	-
	50	0,9999	14,46	0,6093	2,8769	3,5564	22,0417	-	-	-
	70	0,9983	17,09	0,3737	9,2775	0,2212	1,6875	-	-	-
<b>Cebola Negra (85 °C, 78,68% UR)</b>										
<b>BET</b>	30	0,9947	12,17	-	-	-	-	-	8,4741	0,0855
	50	0,9910	13,12	-	-	-	-	-	1,4368	0,0785
	70	0,9936	18,05	-	-	-	-	-	2,0950	0,0423
<b>GAB</b>	30	0,9970	8,11	-	-	-	-	1,0139	32,0471	0,0756
	50	0,9941	11,21	-	-	-	-	1,0259	3,2029	0,0607
	70	0,9942	14,55	-	-	-	-	0,9825	1,5625	0,0483
<b>Halsey</b>	30	0,9959	10,83	0,0891	1,0462	-	-	-	-	-
	50	0,9931	14,83	0,0815	0,8928	-	-	-	-	-
	70	0,9898	42,67	0,0448	0,9552	-	-	-	-	-
<b>Henderson</b>	30	0,9678	30,69	2,5910	0,6036	-	-	-	-	-
	50	0,9744	36,72	2,8111	0,5363	-	-	-	-	-
	70	0,9892	16,69	4,5035	0,6410	-	-	-	-	-
<b>Oswin</b>	30	0,9881	17,97	0,1352	0,8327	-	-	-	-	-
	50	0,9902	15,55	0,0878	0,9647	-	-	-	-	-
	70	0,9942	15,73	0,0572	0,8724	-	-	-	-	-
<b>Peleg</b>	30	0,9966	8,58	0,1797	0,4500	1,6153	8,2594	-	-	-
	50	0,9963	10,95	0,2488	1,2966	1,8195	11,8483	-	-	-
	70	0,9967	20,10	0,2986	2,2817	3,923,0 370	77,1432	-	-	-

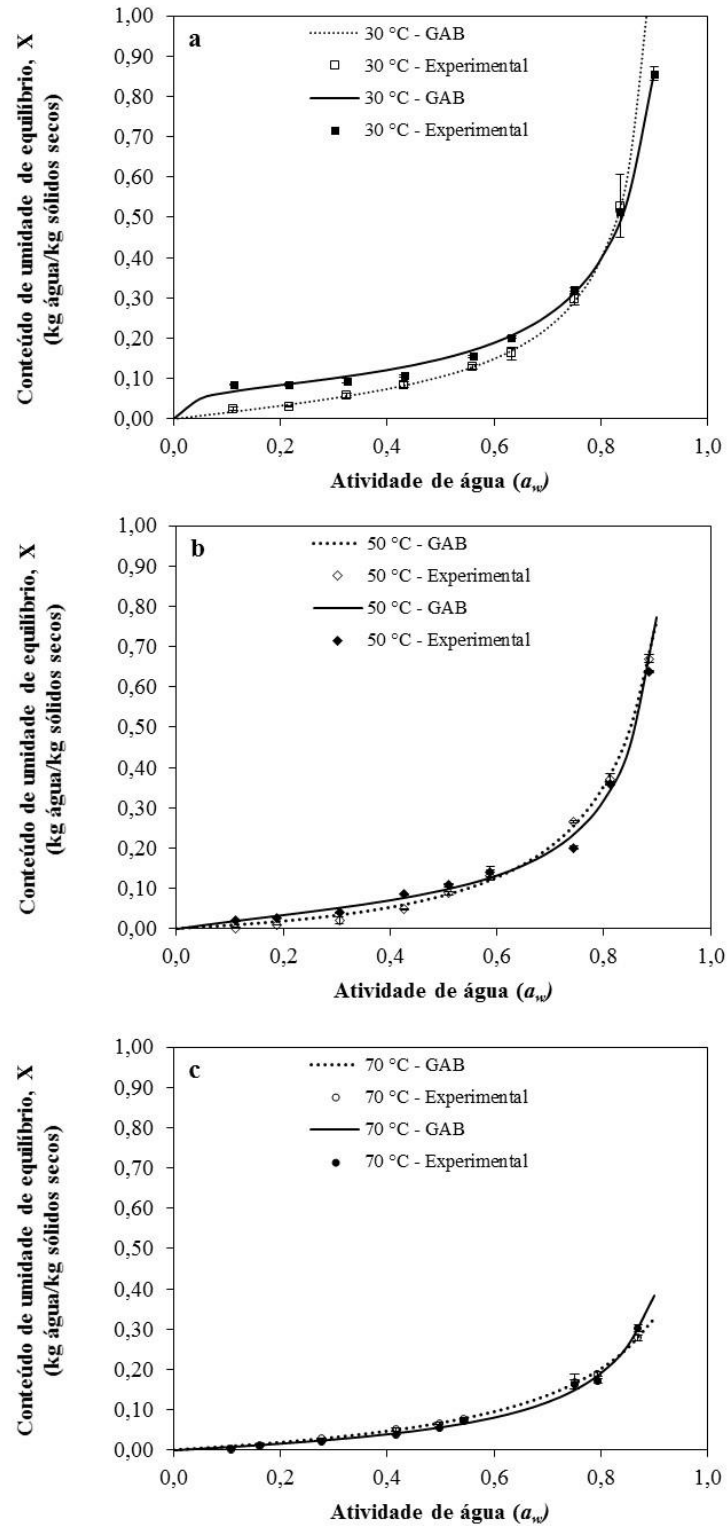
Onde  $C$ ,  $K$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  são constantes;  $X_m$  é o conteúdo de água em base seca na monocamada (kg de água·kg<sup>-1</sup> de sólidos secos).

Figura 34 — Isotermas a 30, 50 e 70 °C: (a) Cebola *in natura*; (b) Cebola negra; dados experimentais (símbolos) e valores calculados (linhas) de acordo com o modelo de GAB (Equação 19)



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 35 — Comparação de isotermas desorção de cebola *in natura* e cebola negra a: (a) 30 °C; (b) 50 °C e (c) 70 °C; dados experimentais data (símbolos cheios para a cebola negra e símbolos vazio para cebola *in natura*) e valores calculados (continuou com linhas para a cebola negra e linha pontilhada para cebola *in natura*) de acordo com o modelo de GAB (Equação 19)



Fonte: Elaborado pelo autor

## 5.2.5. Cor

### 5.2.5.a. Cebola

Na Tabela 17, são apresentadas as médias dos parâmetros de cor,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  e  $h$ , a cada tempo de processo, incluindo  $t = 0$ , ou seja, valores medidos na cebola *in natura*. As constantes de velocidade de reação ( $k$ ) dos parâmetros de cor também são apresentados na tabela.

A cinética de escurecimento foi bem descrita por uma reação de primeira ordem a 75, 80 e 85 °C para as amostras mantidas em recipientes contendo NaCl e KCl, além disso, a constante de velocidade  $k$  aumentou a medida que aumentava a temperatura de processo. Entretanto, para as amostras condicionadas em recipientes contendo  $K_2SO_4$ , uma segunda ordem descreveu melhor a cinética à uma alta umidade relativa (Tabela 17).

Todos os tratamentos térmicos para obtenção de cebola negra utilizados no presente estudo promoveram o escurecimento da cebola devido à redução do parâmetro  $L^*$  (claridade).

Os tratamentos térmicos conduzidos a 75 °C contribuíram para o escurecimento das cebolas *in natura*, cujo valor do parâmetro  $L^*$  de 72,82, variou para 11,12 em cebolas negras com 9 dias de processamento em recipientes contendo NaCl, e para 10,19 em recipientes contendo KCl. Já para recipientes contendo  $K_2SO_4$  variou para 10,04 em 16 dias de processamento (Figura 36 e Tabela 17).

Entretanto, para os tratamentos térmicos conduzidos a 80 °C, o parâmetro  $L^*$  de 72,95 em cebolas *in natura*, variou para 9,68 em cebolas negras com 7 dias de processamento em recipientes contendo NaCl, para 11,28 com 6 dias de processamento em recipientes contendo KCl e 10,84 para recipientes contendo  $K_2SO_4$  com 10 dias de processamento (Figura 37 e Tabela 17).

O tratamento térmico a 85 °C, por sua vez, contribuiu para uma taxa mais elevada de escurecimento quando comparado as temperaturas mais baixas (75 e 80 °C). O parâmetro  $L^*$  de 73,84 em cebolas *in natura*, variou para 10,14 em cebolas negras com 5 dias de processamento em recipientes contendo NaCl, para 9,61 em recipientes contendo KCl e 10,54 para recipientes contendo  $K_2SO_4$  com 6 dias de processamento (Figura 38 Tabela 17).

Tabela 17 — Parâmetros de cor obtidos de cebola *in natura* e de cebola negra para os processamentos conduzidos a 75, 80 e 85 °C

Tratamentos	Tempo (dias)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h$
75 °C (NaCl)	0 (Cebola <i>in natura</i> )	72,82±0,99	-5,77±0,27	32,08±0,73	32,60±0,68	100,21±0,67
	3	28,23±0,70	6,61±0,52	18,92±0,30	20,04±0,37	70,77±1,36
	6	17,97±0,54	6,66±0,16	15,38±0,57	16,76±0,57	66,57±0,57
	8	14,11±0,72	6,28±0,12	13,48±0,60	14,87±0,54	64,98±0,71
	9	11,12±0,36	6,03±0,22	11,26±0,39	12,77±0,41	61,84±0,85
	12	6,48±0,50	4,19±0,25	6,30±0,38	7,57±0,92	56,40±2,16
	15	3,94±0,35	2,28±0,27	3,01±0,26	3,78±0,31	52,89±3,00
	$k$ (s <sup>-1</sup> )	0,1873 (**)	0,0317 (***)	0,1463 (**)	0,1324 (**)	0,0005 (***)
	$R^2$	0,9811	0,8142	0,9467	0,9422	0,9247
75 °C (KCl)	0 (Cebola <i>in natura</i> )	75,82±0,99	-5,77±0,27	32,08±0,73	32,60±0,68	100,21±0,67
	3	27,33±1,33	6,85±0,40	19,02±0,51	20,22±0,48	70,19±1,26
	6	16,69±0,73	6,58±0,29	15,38±0,68	16,73±0,71	66,84±0,69
	8	14,09±0,67	6,13±0,20	13,29±0,20	14,64±0,59	65,23±0,59
	9	10,19±0,18	5,74±0,34	10,37±0,41	11,86±0,47	61,05±1,23
	12	5,40±0,29	3,18±0,21	4,77±0,27	5,74±0,26	56,31±2,25
	15	3,67±0,20	2,55±0,51	3,14±0,45	4,05±0,64	51,13±3,19
	$k$ (s <sup>-1</sup> )	0,1949 (**)	0,0319 (***)	0,1531 (**)	0,1379 (**)	0,0006 (***)
	$R^2$	0,9770	0,8493	0,9563	0,9550	0,9328
75 °C (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0 (Cebola <i>in natura</i> )	72,82±0,99	-5,77±0,27	32,08±0,73	32,60±0,68	100,21±0,67
	4	25,31±1,20	6,44±0,33	17,97±0,80	19,09±0,82	70,27±0,83
	8	16,37±1,13	6,34±0,11	14,60±0,57	15,92±0,52	66,52±0,93
	12	13,69±0,33	6,26±0,35	13,93±0,44	15,27±0,53	65,82±0,72
	16	10,04±0,08	6,40±0,19	11,25±0,23	12,95±0,22	60,36±0,89
	20	9,29±0,26	5,72±0,22	10,52±0,34	11,98±0,38	61,44±0,61
	24	7,41±0,08	6,12±0,18	8,10±0,19	10,16±0,19	52,92±0,99
	$k$ (s <sup>-1</sup> )	0,0048 (***)	Na	0,0034 (***)	0,0025 (***)	0,0003 (***)
	$R^2$	0,9884		0,9569	0,9591	0,8334
80 °C (NaCl)	0 (Cebola <i>in natura</i> )	72,95±0,67	-5,31±0,23	29,82±0,13	30,29±0,11	100,09±0,45
	2	29,18±0,76	6,23±0,35	19,05±0,80	20,05±0,67	71,83±1,62
	4	20,35±0,60	6,60±0,21	16,01±0,59	17,32±0,73	67,59±0,80
	6	13,85±0,74	5,66±0,11	13,85±0,36	14,97±1,09	67,78±1,61
	7	9,68±0,58	5,39±0,47	9,72±0,77	11,11±0,84	60,97±1,64
	8	7,46±0,42	4,39±0,28	5,92±0,30	7,37±0,55	53,46±3,30
	9	6,96±0,18	2,83±0,65	4,52±0,85	5,34±0,99	57,97±3,89
	$k$ (s <sup>-1</sup> )	0,2531 (**)	Na	2,5789 (*)	2,5197 (*)	0,0008 (***)
	$R^2$	0,9734		0,9517	0,9558	0,8544
80 °C (KCl)	0 (Cebola <i>in natura</i> )	72,95±0,67	-5,31±0,23	29,82±0,13	30,29±0,11	100,09±0,45
	2	28,03±1,78	5,92±0,41	18,56±1,19	19,49±1,04	72,21±2,08
	4	17,21±0,49	5,68±0,24	14,26±0,49	15,36±0,52	68,28±0,62
	6	11,28±0,65	5,53±0,21	11,88±0,55	13,11±0,56	65,00±0,79
	7	8,57±0,52	4,58±0,39	8,06±0,62	9,27±0,69	60,39±1,59
	8	6,03±0,35	4,92±0,34	6,26±0,50	7,97±0,41	51,79±3,18
	9	5,39±1,11	1,81±0,51	3,15±0,44	3,65±0,53	60,42±6,42
	$k$ (s <sup>-1</sup> )	0,2790 (**)	Na	2,6647 (*)	2,6100 (*)	0,0008 (***)
	$R^2$	0,9786		0,9525	0,9526	0,8140

(Continua)

Tabela 17 — (Continuação)

Tratamentos	Tempo (dias)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h$
<b>80 °C</b> <b>(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	0 (Cebola <i>in natura</i> )	72,95±0,67	-5,31±0,23	29,82±0,13	30,29±0,11	100,09±0,45
	4	21,10±0,99	5,93±0,22	16,40±1,15	17,45±1,09	70,06±1,41
	6	14,46±0,34	5,85±0,21	14,28±0,57	15,43±0,58	67,72±0,63
	8	10,88±0,24	5,56±0,19	11,28±0,44	12,58±0,39	63,75±1,31
	10	10,84±0,09	5,42±0,23	11,35±0,27	12,58±0,27	64,48±1,03
	12	8,58±0,24	5,77±0,16	9,62±0,38	11,22±0,35	59,03±1,08
	14	7,86±0,12	6,33±0,28	8,85±0,29	10,88±0,28	54,45±1,53
	$k$ (s <sup>-1</sup> )	0,0081 (***)	Na	0,0056 (***)	0,0042 (***)	0,0005 (***)
$R^2$	0,9812		0,9797	0,9534	0,9112	
<b>85 °C</b> <b>(NaCl)</b>	0 (Cebola <i>in natura</i> )	73,84±0,84	-6,01±0,05	29,29±0,21	29,90±0,21	101,60±0,12
	2	25,87±1,33	6,31±0,27	18,50±0,81	19,55±0,75	71,17±0,85
	3	19,47±1,11	6,34±0,15	15,86±0,31	17,08±0,46	68,21±0,45
	4	15,70±0,33	6,37±0,31	14,40±0,33	15,75±0,88	66,16±0,71
	5	10,14±0,18	5,43±0,30	9,15±0,40	10,65±0,63	59,31±1,57
	6	6,91±0,36	4,33±0,51	6,49±0,72	7,80±1,01	56,33±1,38
	7	5,10±0,43	2,47±0,26	3,36±0,26	4,17±0,35	53,77±3,50
	$k$ (s <sup>-1</sup> )	0,3694 (**)	0,0636 (***)	3,5552 (*)	3,5001 (*)	0,0012 (***)
$R^2$	0,9868	0,8160	0,9780	0,9807	0,9573	
<b>85 °C</b> <b>(KCl)</b>	0 (Cebola <i>in natura</i> )	73,84±0,84	-6,01±0,05	29,29±0,21	29,90±0,21	101,60±0,12
	2	24,87±0,82	6,36±0,35	18,21±0,56	19,29±0,55	70,75±1,08
	3	17,30±0,23	6,33±0,24	15,46±0,44	16,71±0,48	67,73±0,54
	4	13,14±0,83	6,09±0,19	12,77±0,74	14,14±0,73	64,47±0,98
	5	9,61±0,36	4,84±0,18	8,20±0,37	9,52±0,32	59,39±1,57
	6	6,38±0,63	3,61±0,49	5,50±0,44	6,59±0,57	56,82±2,85
	7	5,77±0,18	2,55±0,41	3,37±0,31	4,24±0,44	53,07±3,69
	$k$ (s <sup>-1</sup> )	0,3606 (**)	0,0660 (***)	3,6281 (*)	3,5898 (*)	0,0012 (***)
$R^2$	0,9702	0,8638	0,9760	0,9817	0,9578	
<b>85 °C</b> <b>(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	0 (Cebola <i>in natura</i> )	73,84±0,84	-6,01±0,05	29,29±0,21	29,90±0,21	101,60±0,12
	2	23,71±0,79	6,02±0,15	17,63±0,48	18,63±0,47	71,13±0,56
	3	19,27±0,84	5,99±0,23	15,91±0,53	17,00±0,56	69,38±0,53
	4	15,46±0,72	5,87±0,17	13,71±0,59	14,91±0,59	66,79±0,79
	5	12,71±0,21	5,66±0,26	12,89±0,47	14,08±0,52	66,27±0,67
	6	10,54±0,16	5,68±0,23	11,77±0,37	13,07±0,32	64,24±1,28
	7	9,85±0,08	5,85±0,21	10,78±0,31	12,27±0,31	61,53±0,97
	$k$ (s <sup>-1</sup> )	0,0128 (***)	Na	0,0081 (***)	0,0066 (***)	0,0008 (***)
$R^2$	0,9953		0,9851	0,9729	0,8145	

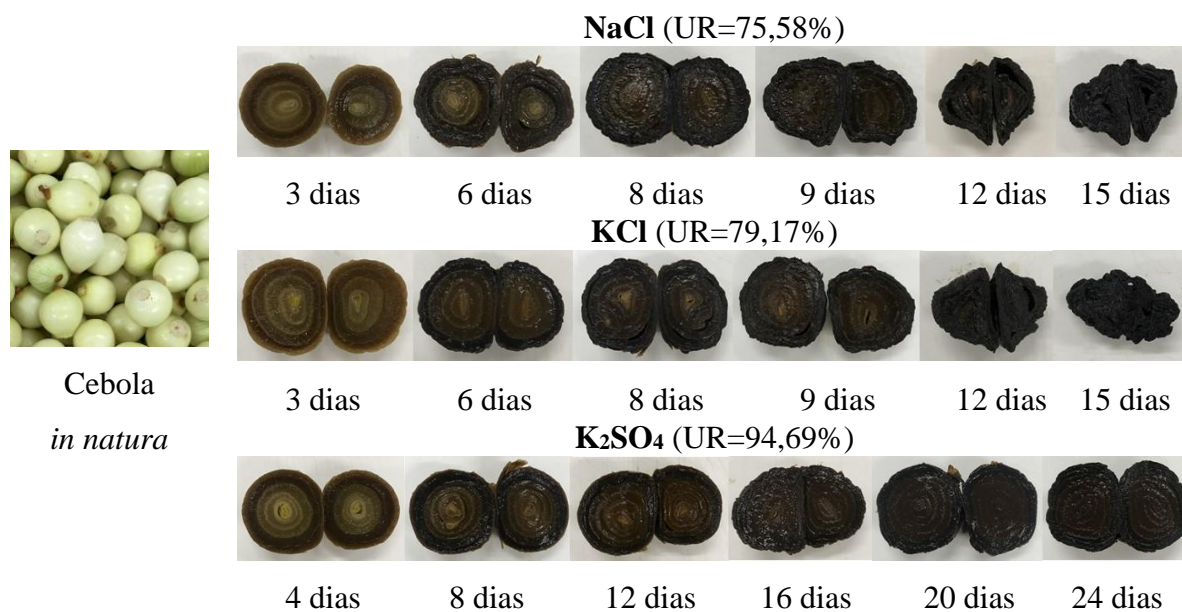
Média ± desvio padrão.

$L^*$  = Claridade,  $a^*$  = Intensidade da cor verde a vermelho,  $b^*$  = Intensidade da cor amarela a azul,  $C^*$  = Cromaticidade e  $h$  = Grau de tonalidade representado pelo ângulo *hue*

Na= não ajustado, ordem zero (\*), primeira ordem (\*\*), e segunda ordem (\*\*\*)

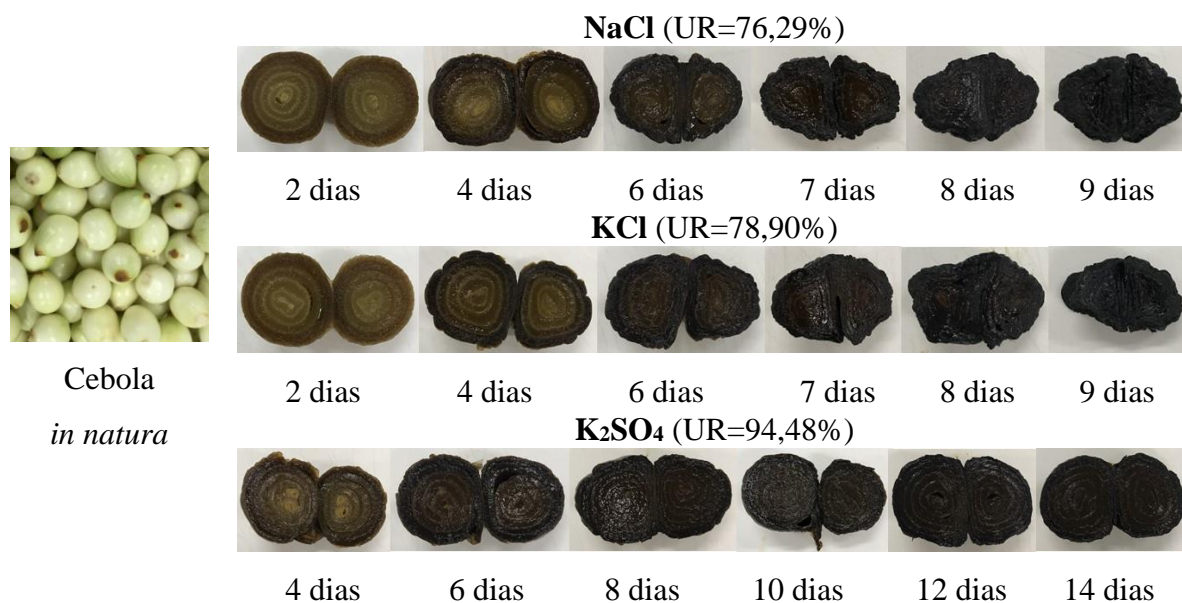


Figura 36 — Evolução do escurecimento da cebola para os processos conduzidos a 75 °C, em função do tempo de maturação



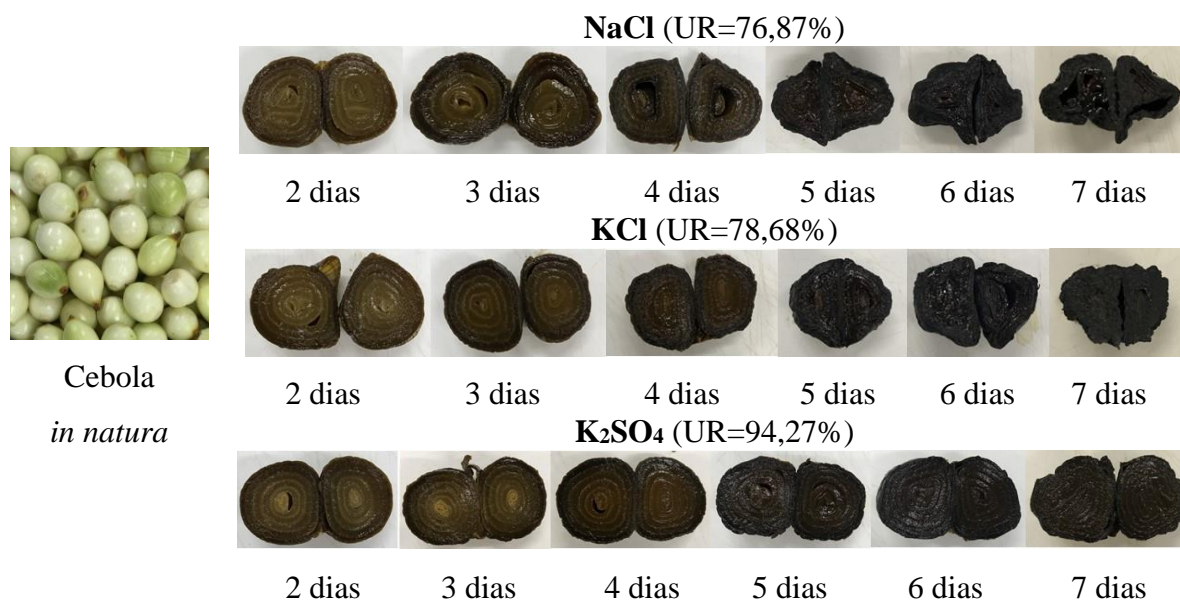
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 37 — Evolução do escurecimento da cebola para os processos conduzidos a 80 °C, em função do tempo de maturação



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 38 — Evolução do escurecimento da cebola para os processos conduzidos a 85 °C, em função do tempo de maturação



Fonte: Elaborado pelo autor

O desenvolvimento da cor na cebola foi mais dependente da temperatura do que da umidade relativa. Portanto, o número de dias de processo para promover o ponto de cor desejado, isto é,  $L^* \approx 10$ , foi relativamente semelhante entre processamentos à mesma temperatura, especialmente a 85°C. Por essa razão, o conteúdo de umidade das amostras, na condição final, variou entre os processos a uma mesma temperatura. O efeito sobre a cor das amostras revelou maiores taxas de escurecimento nos tratamentos com maiores temperaturas. Além disso, a cor amarela ( $b^*$ ) também sofreu diminuição acelerada, enquanto a cor vermelha ( $a^*$ ) apresentou pequenas variações, sem uma tendência clara, mas com valores sempre baixos. A variação do parâmetro  $b^*$  influenciou fortemente a intensidade de cor  $C^*$ , que foi baixa devido à tendência a cores neutras com o processamento. A tonalidade da cebola *in natura*, originalmente amarela ( $hue \approx 100$ ), tornou-se alaranjada durante o processamento.

### 5.2.5.b. Alho

Na Tabela 18, para as amostras de alho, a cinética de escurecimento foi bem descrita por uma reação de primeira ordem a 75, 80 e 85 °C provenientes de recipientes contendo NaCl, KCl e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Todos os tratamentos térmicos para obtenção de alho negro utilizados no presente estudo promoveram o escurecimento do alho devido à redução do parâmetro  $L^*$  (claridade), sendo estabelecido por Pires *et al.* (2019) para amostras de alho negro valor ideal do parâmetro

$L^*$  de aproximadamente 10, para definir o número de dias de cada processo, pois abaixo desse valor, um sabor amargo foi percebido. Essas alterações podem estar relacionadas à formação excessiva do composto hidroximetilfurfural (HMF) após um determinado período de tempo, composto este, que é um produto da reação de Maillard que causa escurecimento e, de acordo com Lu *et al.* (2016), também apresenta atividade antioxidante.

Os tratamentos térmicos conduzidos a 80 °C contribuíram para o escurecimento dos alhos *in natura*, cujo parâmetro  $L^*$  de 70,69 caiu para 11,37 e 9,39 em alhos negros com 4 dias de processamento em recipientes contendo NaCl e KCl, respectivamente. Para recipientes contendo  $K_2SO_4$ , o parâmetro  $L^*$  foi de 11,63 com 6 dias de processamento (Figura 39 e Tabela 18).

O tratamento térmico a 85 °C, por sua vez, contribuiu para uma taxa mais elevada de escurecimento quando comparado às temperaturas mais baixas (75 e 80 °C). O parâmetro  $L^*$  de 70,69 em alhos *in natura*, caiu para 10,51 e 10,66 em alhos negros, com 3 dias de processamento, em recipientes contendo NaCl e KCl, respectivamente. Para recipientes contendo  $K_2SO_4$  o parâmetro  $L^*$  foi de 9,65 com 4 dias de processamento. (Figura 40 e Tabela 18).

Tabela 18 — Parâmetros de cor obtidos de alho *in natura* e de alho negro para os processamentos conduzidos a 80 e 85 °C

Tratamentos	Tempo (dias)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h$
80 °C (NaCl)	0 (Alho <i>in natura</i> )	70,69±0,34	2,63±0,05	34,89±0,11	34,99±0,11	85,69±0,08
	1	51,39±0,53	10,18±0,30	33,60±0,25	35,11±0,29	73,15±0,44
	2	33,90±0,48	11,73±0,37	27,34±0,74	29,75±1,07	66,78±0,41
	3	23,25±1,65	9,91±0,42	21,37±0,98	23,56±0,74	65,12±0,51
	4	11,37±0,41	7,05±0,52	12,55±0,69	14,40±0,97	60,69±2,03
	5	8,65±0,38	4,68±0,47	8,22±0,30	9,47±0,48	60,42±2,32
	6	8,10±0,49	4,69±0,39	8,07±0,48	9,34±0,66	59,89±2,30
	$k$ (s <sup>-1</sup> )	0,3984 (**)	Na	5,2136 (*)	5,1278 (*)	0,0008 (***)
$R^2$	0,9712		0,9592	0,9474	0,8729	
80 °C (KCl)	0 (Alho <i>in natura</i> )	70,69±0,34	2,63±0,05	34,89±0,11	34,99±0,11	85,69±0,08
	1	47,69±0,24	10,86±0,15	32,64±0,39	34,40±0,40	71,59±0,18
	2	30,99±0,45	10,88±0,13	24,67±0,33	26,96±0,34	66,19±0,20
	3	19,74±1,13	9,43±0,22	19,34±0,68	21,51±0,69	64,00±0,48
	4	9,39±0,27	6,97±0,26	11,01±0,27	13,03±0,27	57,66±1,15
	5	6,53±0,18	4,69±0,40	7,36±0,42	8,74±0,52	57,51±1,74
	6	6,81±0,53	4,92±0,81	7,60±0,64	9,07±0,94	57,27±2,57
	$k$ (s <sup>-1</sup> )	0,4355 (**)	Na	5,2168 (*)	5,1080 (*)	0,0009 (***)
$R^2$	0,9643		0,9561	0,9526	0,8925	

(Continua)

Tabela 18 — (Continuação)

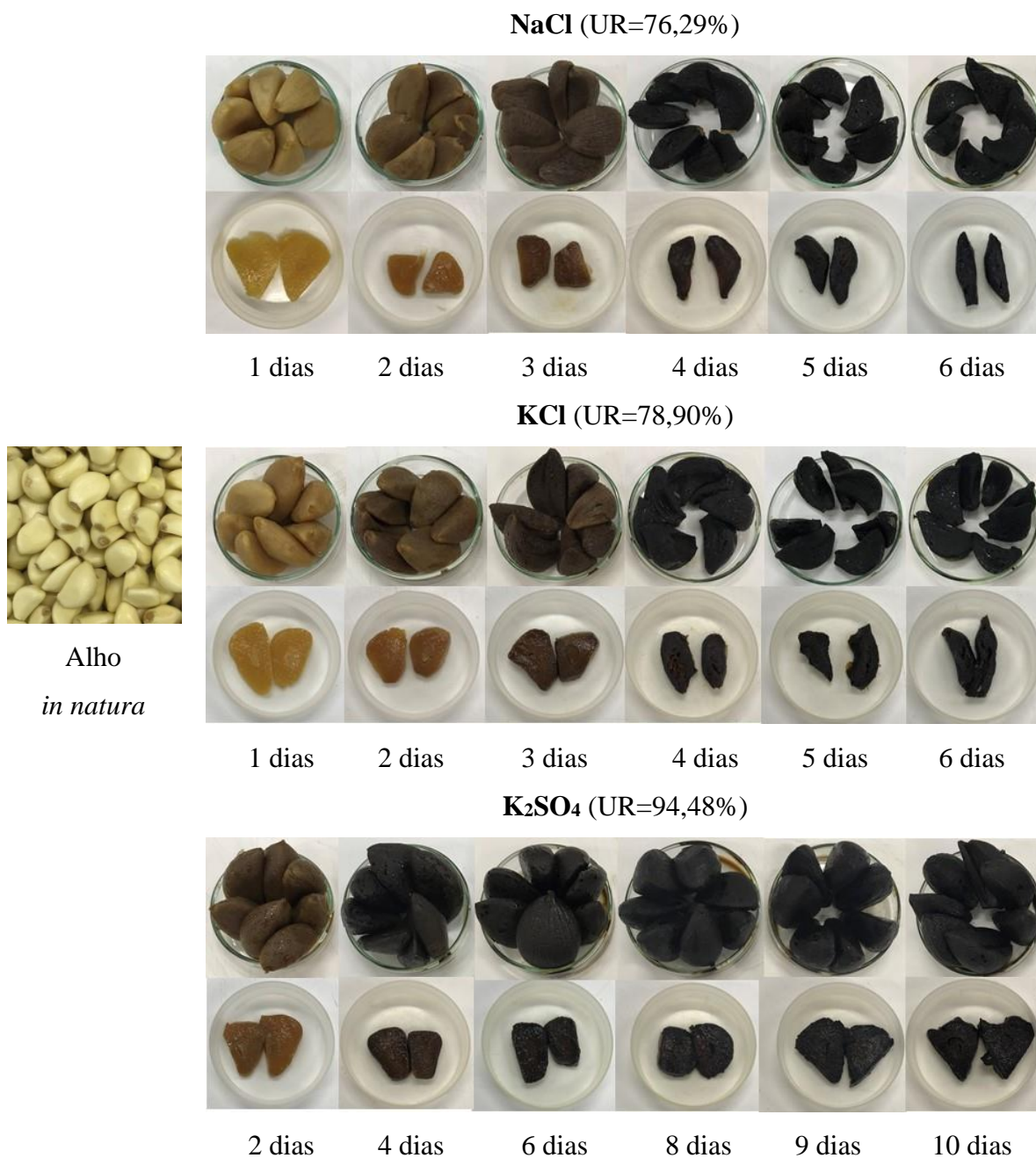
Tratamentos	Tempo (dias)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h$
<b>80 °C</b> <b>(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	0 (Alho <i>in natura</i> )	70,69±0,34	2,63±0,05	34,89±0,11	34,99±0,11	85,69±0,08
	2	30,41±0,44	10,53±0,12	23,73±0,15	25,96±0,15	66,08±0,24
	4	16,84±0,34	8,15±0,11	16,79±0,28	18,67±0,27	64,11±0,36
	6	11,63±0,29	7,00±0,15	13,21±0,38	14,95±0,37	62,08±0,72
	8	8,58±0,21	7,69±0,47	10,55±0,44	13,05±0,57	53,93±1,28
	9	6,64±0,20	6,49±0,27	8,29±0,34	10,53±0,31	51,93±1,70
	10	5,03±0,18	4,94±0,33	6,50±0,25	8,17±0,23	52,81±2,39
	$k$ (s <sup>-1</sup> )	0,2441 (**)	Na	0,1572 (**)	0,1345 (**)	0,0007 (***)
$R^2$	0,9723		0,9896	0,9827	0,9238	
<b>85 °C</b> <b>(NaCl)</b>	0 (Alho <i>in natura</i> )	70,69±0,34	2,63±0,05	34,89±0,11	34,99±0,11	85,69±0,08
	1	39,92±0,46	11,32±0,13	28,94±0,47	31,08±0,36	68,63±0,45
	2	20,96±0,22	9,90±0,28	19,74±0,39	22,08±0,65	63,36±0,41
	3	10,51±1,34	7,62±0,41	12,46±1,50	14,61±0,94	58,37±0,93
	4	7,99±1,35	5,18±0,77	8,19±1,46	9,69±1,17	57,56±3,92
	5	4,47±0,36	2,93±0,29	4,28±0,23	5,19±0,29	55,69±2,51
	6	3,58±0,38	2,31±0,18	3,29±0,37	4,03±0,52	54,82±3,15
	$k$ (s <sup>-1</sup> )	0,5105 (**)	Na	0,4209 (**)	0,3889 (**)	0,0010 (***)
$R^2$	0,9817		0,9845	0,9770	0,8589	
<b>85 °C</b> <b>(KCl)</b>	0 (Alho <i>in natura</i> )	70,69±0,34	2,63±0,05	34,89±0,11	34,99±0,11	85,69±0,08
	1	37,43±0,39	11,27±0,19	27,81±0,22	30,01±0,22	67,94±0,36
	2	19,91±0,81	9,55±0,23	18,67±0,48	20,97±0,52	62,91±0,34
	3	10,66±0,39	7,34±0,24	11,97±0,47	14,04±0,49	58,48±0,82
	4	6,19±0,24	5,76±0,41	7,21±0,26	9,24±0,41	51,42±1,63
	5	3,91±0,21	2,43±0,30	3,61±0,21	4,36±0,30	56,25±2,81
	6	2,80±0,13	1,80±0,24	2,74±0,22	3,28±0,22	56,76±4,13
	$k$ (s <sup>-1</sup> )	0,5491 (**)	Na	0,4524 (**)	0,4206 (**)	0,0010 (***)
$R^2$	0,9903		0,9841	0,9726	0,7009	
<b>85 °C</b> <b>(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	0 (Alho <i>in natura</i> )	70,69±0,34	2,63±0,05	34,89±0,11	34,99±0,11	85,69±0,08
	1	35,37±0,50	10,95±0,07	26,30±0,25	28,49±0,25	67,39±0,17
	2	21,48±0,54	9,58±0,22	19,46±0,68	21,69±0,70	63,77±0,40
	3	15,32±0,51	8,57±0,14	17,02±0,42	19,06±0,39	63,27±0,64
	4	9,65±0,18	7,57±0,18	11,93±0,27	14,13±0,19	57,62±1,10
	5	7,34±0,31	6,83±0,20	9,23±0,47	11,49±0,41	53,45±1,48
	6	5,72±0,10	5,76±0,16	7,32±0,22	9,32±0,16	51,79±1,39
	$k$ (s <sup>-1</sup> )	0,4102(**)	Na	0,2596 (**)	0,2220 (**)	0,0012 (***)
$R^2$	0,9739		0,9951	0,9962	0,9313	

Média ± desvio padrão.

$L^*$  = Claridade,  $a^*$  = Intensidade da cor verde a vermelho,  $b^*$  = Intensidade da cor amarela a azul,  $C^*$  = Cromaticidade e  $h$  = Grau de tonalidade representado pelo ângulo *hue*

Na= não ajustado, ordem zero (\*), primeira ordem (\*\*), e segunda ordem (\*\*\*)

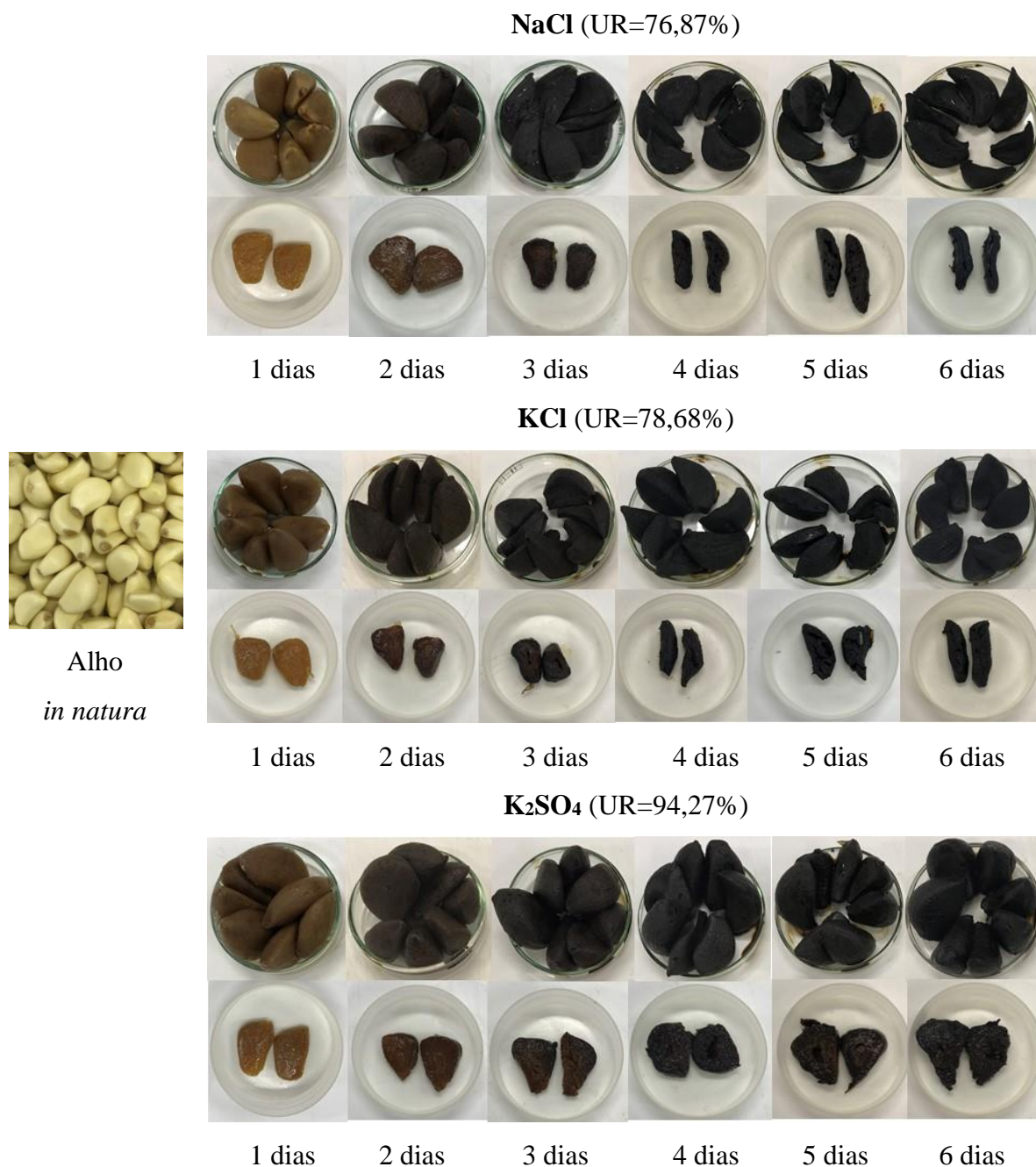
Figura 39 — Evolução do escurecimento do alho para os processos conduzidos a 80 °C, em função do tempo de maturação



Fonte: Elaborado pelo autor



Figura 40 — Evolução do escurecimento do alho para os processos conduzidos a 85 °C, em função do tempo de maturação



Fonte: Elaborado pelo autor

Assim como constatado com a cebola, a temperatura influenciou mais a taxa de escurecimento do alho do que a umidade relativa. Dessa forma, mesmo que cada solução salina tenha proporcionado uma umidade relativa diferente nos recipientes, quando mantidos à mesma

temperatura, o número de dias de processamento necessário para atingir a cor desejada, isto é,  $L^* \approx 10$ , foi aproximadamente o mesmo. A cor amarela ( $b^*$ ) também sofreu diminuição acelerada, enquanto a cor vermelha ( $a^*$ ) apresentou pequenas variações em torno de valores sempre baixos. A intensidade de cor  $C^*$  diminuiu devido à grande influência que  $b^*$  causou sobre sua variação. O ângulo *hue* partiu da tonalidade amarela do alho *in natura* ( $\approx 86$ ) e tendeu à tonalidade alaranjada com a progressão do tempo de processo.

## 5.2.6. Açúcares totais, redutores e pH

### 5.2.6.a. Cebola

O conteúdo de açúcares redutores é maior nas cebolas obtidas pelos processos conduzidos com solução salina de  $K_2SO_4$  do que recipientes contendo NaCl e KCl, com exceção da temperatura de 75 °C, possivelmente devido à maior umidade relativa proporcionada pela primeira solução. Entretanto, o conteúdo de açúcares não redutores é maior nas cebolas processadas nos recipientes contendo solução salina de NaCl e KCl. O cálculo de variação de açúcares totais, segundo a Equação (34), mostra que houve aumento da quantidade de açúcares redutores durante o processamento (Tabela 25). A cinética de açúcares não redutores foi bem descrita por uma reação de primeira ordem a 75 °C para amostras mantidas em recipientes contendo NaCl ( $k = 0,2092 \text{ s}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,9766$ ), KCl ( $k = 0,2195 \text{ s}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,9592$ ) e  $K_2SO_4$  ( $k = 0,1192 \text{ s}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,9067$ ). A constante de velocidade  $k$  aumentou à medida que a temperatura de processo aumentou (Tabela 19).

Os açúcares não redutores originalmente presentes na cebola *in natura* foram, em boa parte, hidrolisados, sendo transformados em açúcares redutores. O pH, inicialmente em torno de 5,3, sofreu redução durante o processo, o que poderia propiciar a hidrólise (Tabela 19). Sabe-se que a reação de Maillard provoca uma diminuição do pH (NAFCHI *et al.*, 2013), sendo que ao final do processo ( $L^* \approx 10$ ), o pH ficou entre 4,20-4,45, mostrando uma importante diminuição e valores menores para os processos conduzidos em recipientes contendo  $K_2SO_4$ . Portanto, o mais provável é que a formação de açúcares redutores tenha ocorrido via hidrólise ácida, o que não descarta alguma hidrólise enzimática devido à presença de enzima invertase na cebola (ZHANG, C. *et al.*, 2016), ainda que baixa, dadas as elevadas temperaturas de processo.

Na Tabela 19 observam-se diversas variações no conteúdo de açúcares totais, as quais são maiores que 100%. Um eventual aumento no conteúdo de açúcares também poderia ser

esperado, uma vez que a cebola contém oligossacarídeos, que também podem ser hidrolisados em condições ácidas (CARDELLE-COBAS *et al.*, 2009; DALONSO *et al.*, 2009). Além disso é possível constatar uma ligeira redução de açúcares entre o início e o final do processo, em todas as amostras submetidas às umidades relativas de soluções salinas de NaCl e KCl, o que não é tão evidente com a solução de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, possivelmente devido à maior umidade relativa proporcionada por ela (Tabela 19).

Como já foi observado nos ensaios preliminares (Apêndice A), houve alguma desidratação das amostras, ocasionando a redução de sua atividade de água até valores próximos à umidade relativa utilizada no processamento. Uma vez que a desidratação, combinada com elevadas temperaturas, pode ocasionar danos no tecido da cebola, é possível que uma eventual migração de solutos até a superfície tenha causado perdas por escorrimento de solução pela superfície.

Tabela 19 — Conteúdo de açúcares, pH em cebola *in natura* e cebola negra e variação percentual de açúcares em relação ao conteúdo inicial em cebola *in natura* de acordo com a Equação (34) para os processamentos conduzidos a 75, 80 e 85 °C

Tratamentos	Tempo (dias)	AÇÚCARES REDUTORES		AÇÚCARES NÃO REDUTORES		AÇÚCARES TOTAIS		pH
		$\Delta C$ (%)		$\Delta C$ (%)		$\Delta C$ (%)		
75 °C (NaCl)	0 (Cebola <i>in natura</i> )	25,72±0,30	-	33,02±0,75	-	58,74±0,73	-	5,32±0,01
	3	36,96±2,65	143,67	25,03±0,78	75,82	61,99±2,97	105,53	4,84±0,06
	6	46,34±1,11	180,16	13,31±0,44	40,31	59,65±0,89	101,55	4,59±0,02
	8	51,80±0,31	201,37	9,12±1,46	27,61	60,91±1,75	103,70	4,46±0,02
	9	53,58±1,01	208,29	4,97±1,52	15,06	58,55±1,45	99,67	4,45±0,04
	12	46,18±1,32	179,52	3,14±1,15	9,51	49,32±2,40	83,95	4,24±0,13
	15	43,37±2,69	168,62	1,70±1,05	5,16	45,08±2,50	76,74	4,05±0,07
	<i>k</i> <i>R</i> <sup>2</sup>	0,0010 (***) 0,4864		0,2092 (**) 0,9766		0,0004 (***) 0,6445		
75 °C (KCl)	0 (Cebola <i>in natura</i> )	25,72±0,30	-	33,02±0,75	-	58,74±0,73	-	5,32±0,01
	3	38,62±1,14	150,16	22,80±1,60	69,05	61,42±0,59	104,57	4,86±0,02
	6	49,04±3,12	190,67	9,69±3,15	29,35	58,74±0,31	99,99	4,65±0,01
	8	51,52±1,64	200,29	9,83±3,81	29,77	61,35±3,05	104,44	4,43±0,08
	9	53,20±1,64	206,82	3,83±1,23	11,60	57,03±0,99	97,09	4,42±0,01
	12	45,63±3,85	177,40	2,99±1,45	9,05	48,62±3,16	82,77	4,18±0,04
	15	38,17±2,28	148,40	1,30±0,43	3,95	39,48±2,42	67,21	3,95±0,09
	<i>k</i> <i>R</i> <sup>2</sup>	0,0007 (***) 0,3004		0,2195 (**) 0,9592		1,2777 (*) 0,6513		

(Continua)



Tabela 19 — (Continuação)

Tratamentos	Tempo (dias)	AÇÚCARES REDUTORES		AÇÚCARES NÃO REDUTORES		AÇÚCARES TOTAIS		pH
		$\Delta C$ (%)		$\Delta C$ (%)		$\Delta C$ (%)		
<b>75 °C (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	0 (Cebola <i>in natura</i> )	25,72±0,30	-	33,02±0,75	-	58,74±0,73	-	5,32±0,01
	4	42,05±0,09	163,48	16,98±1,24	51,42	59,03±1,25	100,49	4,81±0,04
	8	53,12±0,32	206,50	10,01±1,82	30,31	63,12±1,98	107,46	4,54±0,01
	12	53,90±1,18	209,53	3,57±1,15	10,82	57,47±1,07	97,83	4,39±0,04
	16	52,25±2,39	203,13	2,65±0,65	8,03	54,90±2,41	93,46	4,20±0,01
	20	56,29±1,23	218,85	3,39±1,13	10,27	59,68±0,33	101,60	4,18±0,03
	24	49,20±1,02	191,28	1,76±0,28	5,33	50,96±0,79	86,75	4,05±0,06
	<i>k</i> <i>R</i> <sup>2</sup>	0,8755 (*) 0,5056		0,1192 (**) 0,9067		0,0001 (***) 0,3897		
<b>80 °C (NaCl)</b>	0 (Cebola <i>in natura</i> )	25,02±0,24	-	31,48±0,55	-	56,50±0,55	-	5,35±0,02
	2	37,83±5,04	151,20	27,22±2,80	86,48	65,06±2,27	115,14	4,86±0,07
	4	46,55±0,57	186,07	15,32±0,61	48,65	61,87±0,51	109,50	4,77±0,01
	6	53,86±2,14	215,26	7,14±0,62	22,67	60,99±2,73	107,95	4,46±0,03
	7	54,22±4,21	216,71	2,89±0,87	9,17	57,11±4,82	101,07	4,26±0,05
	8	50,00±0,67	199,83	3,28±0,40	10,42	53,28±0,87	94,29	4,25±0,06
	9	45,75±5,27	182,88	3,76±0,85	11,93	49,51±5,73	87,63	4,20±0,06
	<i>k</i> <i>R</i> <sup>2</sup>	0,0677 (**) 0,6663		3,5406 (*) 0,9390		0,0003 (***) 0,3865		
<b>80 °C (KCl)</b>	0 (Cebola <i>in natura</i> )	25,02±0,24	-	31,48±0,55	-	56,50±0,55	-	5,35±0,02
	2	40,57±1,70	162,16	21,68±1,59	68,85	62,25±3,14	110,17	4,85±0,08
	4	51,15±3,43	204,46	10,28±1,36	32,67	61,44±2,80	108,74	4,62±0,11
	6	55,97±2,77	223,72	4,47±0,55	14,19	60,44±2,85	106,97	4,39±0,08
	7	52,97±2,06	211,70	2,48±1,22	7,89	55,45±1,72	98,14	4,26±0,04
	8	53,93±0,31	215,55	3,61±2,11	11,47	57,54±2,16	101,84	4,21±0,02
	9	51,12±4,55	204,34	2,71±2,20	8,61	53,84±2,41	95,28	3,99±0,09
	<i>k</i> <i>R</i> <sup>2</sup>	2,8212 (*) 0,7145		0,3019 (**) 0,9387		0,0001 (***) 0,2228		
<b>80 °C (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	0 (Cebola <i>in natura</i> )	25,02±0,24	-	31,48±0,55	-	56,50±0,55	-	5,35±0,02
	4	52,42±0,96	209,52	9,31±0,70	29,57	61,73±1,23	109,26	4,65±0,01
	6	60,29±2,96	240,96	3,27±0,75	10,39	63,56±2,59	112,49	4,45±0,03
	8	58,45±1,06	233,62	3,18±0,89	10,09	61,63±0,23	109,07	4,32±0,01
	10	57,84±0,83	231,19	2,38±1,78	7,57	60,22±1,07	106,59	4,35±0,04
	12	58,38±1,06	233,35	1,98±1,45	6,29	60,36±0,50	106,84	4,22±0,03
	14	56,02±3,10	44,78	2,59±0,82	8,22	58,61±3,91	103,73	4,13±0,03
	<i>k</i> <i>R</i> <sup>2</sup>	1,8660 (*) 0,5239		0,0321 (***) 0,8296		0,00002 (***) 0,0233		
<b>85 °C (NaCl)</b>	0 (Cebola <i>in natura</i> )	26,90±0,43	-	33,08±0,71	-	59,99±0,57	-	5,29±0,05
	2	41,78±0,66	155,30	18,54±1,45	56,05	60,32±1,19	100,56	4,88±0,05
	3	49,55±2,24	184,21	15,59±1,23	47,12	65,15±1,22	108,60	4,76±0,11
	4	50,47±0,46	187,61	10,16±1,41	30,70	60,63±1,65	101,07	4,69±0,08
	5	57,23±0,69	212,72	2,93±1,62	8,87	60,16±2,10	100,29	4,44±0,04
	6	56,06±1,23	208,38	1,94±1,25	5,87	58,00±0,25	96,69	4,34±0,01
	7	52,34±0,94	194,57	3,57±1,60	10,79	55,91±1,82	93,21	4,13±0,01
	<i>k</i> <i>R</i> <sup>2</sup>	3,8274 (*) 0,7727		4,4533 (*) 0,9124		0,0002 (***) 0,3142		

(Continua)

Tabela 19 — (Continuação)

Tratamentos	Tempo (dias)	AÇÚCARES REDUTORES		AÇÚCARES NÃO REDUTORES		AÇÚCARES TOTAIS		pH
		$\Delta C$ (%)		$\Delta C$ (%)		$\Delta C$ (%)		
85 °C (KCl)	0 (Cebola <i>in natura</i> )	26,90±0,43	-	33,08±0,71	-	59,99±0,57	-	5,29±0,05
	2	46,59±0,59	173,20	14,14±0,90	42,75	60,74±0,60	101,25	4,85±0,05
	3	52,43±1,55	194,90	13,04±1,05	39,41	65,47±0,62	109,14	4,71±0,02
	4	55,24±2,33	205,36	8,52±2,25	25,76	63,77±1,49	106,30	4,61±0,03
	5	54,69±1,02	203,29	2,96±0,82	8,94	57,65±1,74	96,10	4,34±0,04
	6	53,15±1,25	197,57	1,02±0,58	3,09	54,17±1,71	90,30	4,21±0,04
	7	52,26±1,45	194,25	2,44±1,34	7,37	54,70±2,70	91,18	4,07±0,06
	<i>k</i> <i>R</i> <sup>2</sup>	3,2499 (*) 0,6089		4,3205 (*) 0,8734		0,0003 (***) 0,3976		
85 °C (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0 (Cebola <i>in natura</i> )	26,90±0,43	-	33,08±0,71	-	59,99±0,57	-	5,29±0,05
	2	47,30±2,90	175,84	16,19±3,31	48,92	63,49±0,80	105,84	4,86±0,07
	3	52,54±2,57	195,32	9,80±0,73	29,61	62,34±1,95	103,92	4,70±0,01
	4	55,81±0,70	207,47	6,26±2,00	18,92	62,07±1,41	103,48	4,60±0,04
	5	57,26±1,20	212,84	3,85±1,54	11,62	61,10±0,98	101,86	4,40±0,02
	6	58,74±2,45	218,34	1,37±0,91	4,14	60,11±2,33	100,20	4,28±0,06
	7	58,43±1,88	217,22	2,45±0,72	7,41	60,89±1,24	101,50	4,28±0,04
	<i>k</i> <i>R</i> <sup>2</sup>	4,1966 (*) 0,7928		0,4397 (**) 0,9238		0,1106 (***) 0,4578		

Média ± desvio padrão.

Na= não ajustado.

(\*) constante da velocidade de reação de ordem zero [g/100 g de matéria seca·s]

(\*\*) constante da velocidade de reação de primeira ordem [s<sup>-1</sup>]

(\*\*\*) constante da velocidade de reação de segunda ordem [100 g de matéria seca/g·s]

### 5.2.6.b. Alho

No alho *in natura* também ocorreu hidrólise de açúcares não redutores, que foram transformados em açúcares redutores durante o processamento (Tabela 20). Segundo Li, N. *et al.* (2015), os frutanos presentes no alho também são hidrolisados em monossacarídeos, aumentando o teor de açúcares redutores que, por sua vez, podem participar da reação de Maillard. Porém, não foi constatada elevação dos açúcares totais, mas sim, uma leve redução, o que permite inferir que não houve hidrólise de fruto-oligossacarídeos.

A cinética de açúcares não redutores foi bem descrita por uma reação de primeira ordem para os ensaios conduzidos a 80 e 85 °C (Tabela 20). A constante de velocidade *k* aumentou com a elevação da temperatura de processo e também com a elevação da umidade relativa. A 80 °C, a variação desses açúcares nas amostras mantidas em recipientes contendo NaCl foi descrita por  $k = 4,5206$  g/100 g de matéria seca·s,  $R^2 = 0,9710$ , enquanto em recipientes contendo KCl, por  $k = 6,0631$  g/100 g de matéria seca·s,  $R^2 = 0,9739$  e recipientes contendo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, por  $k = 7,4738$  g/100 g de matéria seca·s,  $R^2 = 0,9749$ . A 85 °C, as amostras mantidas

em recipientes contendo NaCl apresentaram  $k = 11,0078$  g/100 g de matéria seca·s,  $R^2 = 0,9789$ , em recipientes contendo KCl,  $k = 11,5170$  g/100 g de matéria seca·s,  $R^2 = 0,9822$  e em recipientes contendo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $k = 12,2157$  g/100 g de matéria seca·s,  $R^2 = 0,9691$ .

Os açúcares não redutores originalmente presentes no alho *in natura* foram, em boa parte hidrolisados, sendo transformados em açúcares redutores. O pH, inicialmente em 6,11, sofreu redução (4,62 a 5,37) durante o processo ( $L^* \approx 10$ ) (Tabela 20), o que poderia propiciar a hidrólise. Ao longo do processo, os açúcares não redutores foram hidrolisados parcialmente, mas não em sua totalidade, num processo lento para ambos, porém, mais veloz para o alho do que para a cebola. Supõe-se que o alho não apresente a enzima invertase com alta atividade (BHAT; PATTABIRAMAN, 1980), sendo provável que a formação de açúcares redutores tenha ocorrido, em boa parte, via hidrólise ácida, devido ao pH que diminui ao longo do processamento e às elevadas temperaturas de operação. Entretanto, não se descarta alguma hidrólise enzimática no início do processo. Comparando-se os açúcares totais com a cebola, constata-se diminuição de açúcares no alho desde o início do processamento do alho, enquanto na cebola, eles parecem até aumentar um ligeiramente, o que pode ser devido à quebra de frutoligossacarídeos ou pelos erros experimentais inerentes às análises. Eles também se mantêm elevados por mais tempo de maturação do que no alho.

Tabela 20 — Conteúdo de açúcares, pH em alho *in natura* e alho negro e variação percentual de açúcares em relação ao conteúdo inicial em alho *in natura* de acordo com a Equação (34) para os processamentos conduzidos a 80 e 85 °C

Tratamentos	Tempo (dias)	AÇÚCARES REDUTORES	AÇÚCARES NÃO REDUTORES		AÇÚCARES TOTAIS	pH		
			(g/100g de matéria seca)					
			$\Delta C(\%)$	$\Delta C(\%)$	$\Delta C(\%)$			
	0 (Alho <i>in natura</i> )	Nq	-	67,97±0,91	-	67,97±0,91	-	6,11±0,04
80 °C (NaCl)	1	2,48±0,01	-	60,79±1,80	89,45	62,45±1,23	91,88	5,91±0,01
	2	4,51±0,33	-	56,66±1,39	84,84	62,17±1,38	91,47	5,84±0,02
	3	7,36±0,21	-	54,30±0,60	79,89	61,66±0,49	90,72	5,66±0,04
	4	11,12±0,12	-	50,11±2,47	73,73	61,23±2,37	90,09	5,37±0,04
	5	14,35±0,20	-	46,85±0,93	68,94	61,21±0,99	90,05	5,16±0,13
	6	19,02±1,29	-	37,58±2,41	55,30	56,60±1,35	83,28	4,86±0,08
	<i>k</i>	3,1218 (*)		4,5206 (*)		0,0003(***)		
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0,9837		0,9710		0,7646		

(Continua)

Tabela 20 — (Continuação)

Tratamentos	Tempo (dias)	AÇÚCARES REDUTORES	AÇÚCARES NÃO REDUTORES		AÇÚCARES TOTAIS		pH	
		$\Delta C(\%)$	(g/100g de matéria seca)		$\Delta C(\%)$			
80 °C (KCl)	0 (Alho <i>in natura</i> )	Nq	-	67,97±0,91	-	67,97±0,91	-	6,11±0,04
	1	2,96±0,07	-	60,17±1,63	88,52	62,14±0,71	91,42	5,90±0,00
	2	5,74±0,06	-	55,93±1,52	82,29	61,67±1,58	90,74	5,78±0,02
	3	9,32±0,24	-	52,38±2,72	77,07	61,70±2,49	90,78	5,61±0,10
	4	14,92±0,76	-	44,81±0,89	65,93	59,73±0,73	87,88	5,31±0,01
	5	19,94±0,32	-	40,22±0,25	59,18	60,17±0,23	88,52	4,97±0,01
	6	29,19±0,70	-	28,38±1,01	41,75	57,57±1,23	84,70	4,68±0,01
	<i>k</i> <i>R</i> <sup>2</sup>	4,6684 (*) 0,9555		6,0631 (*) 0,9739		0,0003(***) 0,8112		
80 °C (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0 (Alho <i>in natura</i> )	Nq	-	67,97±0,91	-	67,97±0,91	-	6,11±0,04
	2	7,21±0,06	-	55,28±1,17	81,33	62,48±1,11	91,93	5,71±0,02
	4	21,78±0,34	-	45,89±0,80	68,43	67,67±0,53	100,21	5,21±0,01
	6	42,54±0,82	-	22,63±1,06	34,60	65,18±0,44	96,10	4,87±0,04
	8	55,69±0,92	-	3,56±1,43	5,23	59,25±0,54	87,17	4,47±0,04
	9	30,13±0,44	-	0,53±0,05	0,78	30,66±0,39	45,11	4,27±0,01
	10	27,54±0,38	-	0,53±0,11	0,79	28,07±0,39	41,30	4,22±0,04
	<i>k</i> <i>R</i> <sup>2</sup>	0,3086 (**) 0,6859		7,4738 (*) 0,9749		3,6662 (*) 0,6175		
85 °C (NaCl)	0 (Alho <i>in natura</i> )	Nq	-	67,97±0,91	-	67,97±0,91	-	6,11±0,04
	1	4,22±0,09	-	60,86±2,29	89,54	65,08±2,38	95,75	5,92±0,02
	2	9,23±0,39	-	50,85±1,27	74,82	60,08±1,63	88,40	5,59±0,08
	3	18,37±0,40	-	45,36±2,06	66,74	63,73±1,79	93,76	5,23±0,08
	4	29,60±0,19	-	25,23±2,00	37,12	54,83±1,84	80,68	4,58±0,00
	5	39,76±0,25	-	14,00±2,28	20,60	53,76±2,25	79,10	4,29±0,06
	6	41,36±1,62	-	5,01±1,33	7,37	46,37±1,11	68,22	4,12±0,01
	<i>k</i> <i>R</i> <sup>2</sup>	7,6976 (*) 0,9727		11,0078 (*) 0,9789		3,3101 (*) 0,8891		
85 °C (KCl)	0 (Alho <i>in natura</i> )	Nq	-	67,97±0,91	-	67,97±0,91	-	6,11±0,04
	1	4,72±0,14	-	55,55±1,18	81,73	60,27±1,07	88,67	5,88±0,03
	2	11,61±0,60	-	48,77±1,52	71,76	60,38±1,37	88,84	5,50±0,00
	3	25,03±0,53	-	37,60±0,48	55,32	62,63±0,84	92,16	5,07±0,02
	4	37,79±0,87	-	19,20±0,74	28,25	56,99±1,34	83,84	4,57±0,06
	5	46,59±0,97	-	6,68±1,13	9,83	53,27±0,32	78,38	4,18±0,06
	6	44,14±1,14	-	2,91±2,02	4,28	47,06±1,03	69,23	4,00±0,04
	<i>k</i> <i>R</i> <sup>2</sup>	8,6555 (*) 0,9500		11,5170 (*) 0,9822		2,8615 (*) 0,8372		
85 °C (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0 (Alho <i>in natura</i> )	Nq	-	67,97±0,91	-	67,97±0,91	-	6,11±0,04
	1	5,83±0,10	-	57,84±1,29	85,11	63,68±1,30	93,69	5,84±0,04
	2	15,92±0,79	-	47,54±1,67	69,95	63,46±1,55	93,38	5,39±0,07
	3	33,24±0,64	-	33,17±1,15	48,80	66,40±0,76	97,70	5,01±0,03
	4	51,19±1,00	-	11,28±1,34	16,60	62,47±0,54	91,92	4,62±0,04
	5	56,14±0,80	-	4,67±1,42	6,86	60,80±1,19	89,46	4,31±0,01
	6	55,28±0,69	-	1,49±0,84	2,19	56,78±0,78	83,54	4,29±0,04
	<i>k</i> <i>R</i> <sup>2</sup>	10,7761 (*) 0,9409		12,2157 (*) 0,9691		1,4396 (*) 0,7191		

Média ± desvio padrão. Na= não ajustado.

(\*) constante da velocidade de reação de ordem zero [g/100 g de matéria seca·s]

(\*\*) constante da velocidade de reação de primeira ordem [s<sup>-1</sup>]

(\*\*\*) constante da velocidade de reação de segunda ordem [100 g de matéria seca/g·s]

## 5.2.7. CFT, Atividade Antioxidante pelo método FRAP e conteúdo de HMF

### 5.2.7.a. Cebola

Na Tabela 21 são reportados os conteúdos de compostos fenólicos totais (CFT) medidos em cebolas negras para cada condição de processo. O conteúdo de CFT nas melhores condições de processo ( $L \approx 10$ ) para a cebola negra variou de 12,12 a 14,96 mg GAE/g de amostra seca, valores significativamente maiores do que na cebola *in natura* (8,04 a 1,17 mg GAE/g de amostra seca). Na mesma tabela, as variações no CFT, segundo a Equação 34, mostram valores acima de 100%, demonstrando sua formação durante o processo de maturação. A influência da umidade relativa do ar foi evidenciada pelo fato de que os maiores valores no conteúdo de CFT foram quase sempre encontrados na cebola negra provenientes em recipientes com KCl (exceto nos ensaios conduzidos a 80 °C) que fornecem umidade relativa intermediária (Tabela 21).

A cinética de CFT foi bem descrita por uma reação de segunda ordem a 85 °C para amostras mantidas em recipientes contendo NaCl ( $k = 0,0096$  g de amostra seca/mg GAE·s,  $R^2 = 0,9396$ ), KCl ( $k = 0,0106$  g de amostra seca/mg GAE·s,  $R^2 = 0,9244$ ) e  $K_2SO_4$  ( $k = 0,0083$  g de amostra seca/mg GAE·s,  $R^2 = 0,9878$ ) (Tabela 21).

A influência da temperatura foi observada no conteúdo final dos CFT, que aumentou à medida que a temperatura foi aumentada, evidenciada pelos valores de  $\Delta C$  em relação ao conteúdo inicial. A formação de CFT pareceu ter sido favorecida pela temperatura de 85 °C (KCl), cujo conteúdo de CFT foi de  $14,96 \pm 1,10$  mg GAE/g de amostra seca ( $\Delta C = 186,11\%$ ) referente a 5 dias de processamento. Deve-se destacar que os produtos da reação de Maillard poderiam contribuir para o aumento no conteúdo de CFT e AA, segundo Vignoli, Bassoli e Benassi (2011), onde o conteúdo de CFT determinado pelo método de Folin não poderia ser atribuído apenas aos compostos fenólicos, mas também àqueles associados à estrutura de melanoidina. Outros compostos fenólicos que não os derivados da reação de Maillard, como flavonoides, também são encontrados na cebola negra. Moreno-Rojas *et al.* (2018), ao analisarem amostras comerciais de cebolas negras e cebolas *in natura*, constataram elevado conteúdo de quercetina livre na cebola negra, devido a uma possível degradação térmica de diglicosídeos de quercetina que existem naturalmente na cebola. A quercetina livre se apresentou como principal flavonoide na cebola negra, representando 89,6% do total, sendo os 10,4% restantes constituídos de quatro componentes menores. Os autores ainda destacam que, apesar da perda de outros flavonoides, a cebola negra apresenta um alto conteúdo de

quercetina, significativamente maior que na cebola fresca, quando elas são comparadas em base úmida.

Medidas de atividade antioxidante (AA) em cebola *in natura* e cebola negra são apoiadas pela hipótese de que o processo de maturação não apenas aumenta o teor de compostos fenólicos, mas também formação de outros compostos antioxidantes. A AA foi avaliada pela redução do ferro FRAP, onde as atividades de eliminação de radicais livres na cebola negra obtidas nas melhores condição de processo ( $L^* \approx 10$ ) para a cebola negra variou de 61,61 a 73,58  $\mu\text{mol}$  de Trolox/g de amostra seca, no qual, foram significativamente maiores do que na cebola *in natura* (22,85 a 39,79  $\mu\text{mol}$  de Trolox/g amostra seca) (Tabela 21). Variações na AA, segundo a Equação (34), mostraram aumentos expressivos em relação à AA inicial encontrada nas cebolas *in natura*, sempre acima de 170% (Tabela 21). Assim como no conteúdo de CFT, a AA também foi favorecida em temperatura de 85 °C (KCl), cujo conteúdo de AA foi de  $73,58 \pm 3,00$   $\mu\text{mol}$  de Trolox/g amostra seca ( $\Delta C = 322,03\%$ ) (Tabela 21).

A formação de HMF, por sua vez, não demonstrou exatamente o mesmo comportamento das variações de compostos fenólicos e antioxidantes com a temperatura, apresentando algumas reduções a 85 °C. O que fica evidenciado é seu rápido aumento ao longo do tempo de processo.

O HMF, um produto da reação de Maillard que causa escurecimento e simultaneamente exibe atividade antioxidante (LU *et al.*, 2016), tem sido objeto de muitos estudos que discutem seus efeitos prejudiciais e benéficos à saúde (CHIHARA *et al.*, 2013). O HMF pode ser metabolizado a 5-sulfooximetilfurfural (SMF), composto que pode se ligar ao DNA e apresentar efeitos citotóxicos e mutagênicos, sua ingestão diária deve ser limitada (CHIHARA *et al.*, 2013). O conteúdo de HMF nas melhores condições de processamento ( $L^* \approx 10$ ) para a cebola negra apresentou valores entre 2.696,52 a 6.216,85  $\mu\text{g}$  HMF/g amostra seca (Tabela 21), o que significa 677,44 a 948,69  $\mu\text{g}$  HMF/g amostra úmida (Tabela 22).

A cinética de HMF foi bem descrita por uma reação de primeira ordem a 85 °C para amostras mantidas em recipientes contendo NaCl ( $k = 0,4814 \text{ s}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,9924$ ), KCl ( $k = 0,5209 \text{ s}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,9904$ ) e  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $k = 0,4819 \text{ s}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,9685$ ) (Tabela 21).

O processo que mostrou os melhores resultados de CFT e AA foi o conduzido a 85 °C (KCl) com 5 dias de processamento, correspondendo à concentração de 4.556,79  $\mu\text{g}$  HMF/g amostra seca (equivalente em base úmida a 1.861,81  $\mu\text{g}$  HMF/g amostra), cujo valor, para o consumo de 100 g desse produto, corresponderia a 186 mg de HMF. De acordo com Francisquini (2016), as recomendações de diversos autores vão de 30 a 150 mg/dia de ingestão de HMF por uma pessoa de 60 kg, significando um conteúdo um pouco acima do limite

recomendável de HMF nesse produto (ROSATELLA *et al.*, 2011). Portanto, seu consumo por uma pessoa adulta não deveria ultrapassar 80 gramas diárias. Entretanto, ao se considerar que esse produto é utilizado em preparações e acabamentos de pratos, seu consumo dificilmente ultrapassaria esse limite. Essa quantidade corresponde a aproximadamente cinco cebolas negras com peso médio de aproximadamente 16 g, conforme obtido nesta pesquisa. Também é importante destacar que esse valor corresponde à metade de HMF que seria produzido com apenas 2 dias a mais de processamento, isto é, com 7 dias de maturação, demonstrando o acentuado efeito do tempo sobre a formação desses compostos na cebola.

Tabela 21 — Compostos fenólicos totais (CFT), atividade antioxidante (AA) pelo método de redução do ferro (FRAP) e hidroximetilfurfural (HMF) em cebola *in natura* e cebola negra e variação de CFT e AA em relação ao conteúdo inicial em cebola *in natura* de acordo com a Equação (34) para os processamentos conduzidos a 75, 80 e 85 °C

Tratamentos	Tempo (dias)	CFT (mg GAE/g amostra seca)	$\Delta C$ (%)	AA ( $\mu\text{mol}$ de Trolox/g amostra seca)	$\Delta C$ (%)	HMF ( $\mu\text{g}$ HMF/g amostra seca)	$\Delta C$ (%)
75 °C (NaCl)	0 (Cebola <i>in natura</i> )	11,17±0,05	-	39,79±1,07		227,64±10,33	-
	3	9,71±0,35	86,92			458,63±44,40	201,47
	6	10,57±0,46	94,66			1.151,11±48,51	505,68
	8	11,53±1,11	103,21			1.832,31±79,05	804,92
	9	13,32±0,57	119,24	68,37±5,54	171,83	2.696,52±110,64	1.184,57
	12	12,53±1,00	112,16			4.063,95±709,64	1.785,27
	15	13,83±0,58	123,80			6.308,89±374,03	2.771,46
	<i>k</i>	0,2321 (*)				0,2290 (**)	
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,6388				0,9767		
75 °C (KCl)	0 (Cebola <i>in natura</i> )	11,17±0,05	-	39,79±1,07		227,64±10,33	-
	3	11,71±1,17	104,88			521,88±27,07	229,26
	6	11,17±0,35	100,00			1.237,83±36,18	543,77
	8	12,30±0,83	110,10			2.249,53±342,94	988,21
	9	14,41±0,43	129,01	74,00±4,01	185,98	3.068,54±135,12	1.347,99
	12	12,68±0,96	113,56			4.783,75±303,73	2.101,48
	15	15,51±0,64	138,85			8.219,71±1.183,3	3.610,87
	<i>k</i>	0,0016 (***)				0,2433 (**)	
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,6809				0,9808		
75 °C (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0 (Cebola <i>in natura</i> )	11,17±0,05		39,79±1,07		227,64±10,33	-
	4	10,26±0,69	91,90			763,97±52,37	335,61
	8	10,95±1,72	98,00			1.861,33±98,34	817,67
	12	12,42±0,65	111,21			3.419,45±96,80	1.502,15
	16	13,55±0,84	121,31	69,99±5,03	175,87	6.000,40±383,80	2.635,94
	20	14,10±0,32	126,22			7.875,40±887,10	3.459,62
	24	13,11±0,58	117,34			9.784,56±492,36	4.298,30
	<i>k</i>	0,1436 (*)				0,1528 (**)	
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,7288				0,9284		

(Continua)

Tabela 21 — (Continuação)

Tratamentos	Tempo (dias)	CFT (mg GAE/g amostra seca)	$\Delta C$ (%)	AA ( $\mu\text{mol}$ de Trolox/g amostra seca)	$\Delta C$ (%)	HMF ( $\mu\text{g}$ HMF/g amostra seca)	$\Delta C$ (%)
80 °C (NaCl)	0 (Cebola <i>in natura</i> )	8,90±1,15	-	29,79±0,51		229,98±6,89	-
	2	9,60±0,80	107,85			435,34±60,92	189,29
	4	9,30±0,46	104,49			939,81±79,69	408,65
	6	11,45±0,56	128,61			2.270,16±257,44	987,11
	7	13,10±0,75	147,20	61,61±1,47	205,43	4.027,82±200,34	1.751,38
	8	14,52±1,13	163,16			3.844,61±249,33	1.671,72
	9	16,58±1,04	186,28			4.844,17±539,72	2.106,35
	<i>k</i>	0,0059 (***)				0,3618 (**)	
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0,8985				0,9791	
80 °C (KCl)	0 (Cebola <i>in natura</i> )	8,90±1,15	-	29,79±0,51		229,98±6,89	-
	2	10,58±2,31	118,93			551,66±12,49	239,88
	4	10,66±0,75	119,77			1.346,20±189,62	585,36
	6	12,98±0,71	145,88	68,25±8,31	227,59	3.009,76±359,37	1.308,71
	7	12,11±0,40	136,07			3.663,76±162,24	1.593,08
	8	14,01±1,09	157,44			4.957,40±464,06	2.155,58
	9	17,40±0,95	195,53			8.586,53±1.196,7	3.733,61
	<i>k</i>	0,0052 (***)				0,3903 (**)	
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0,9102				0,9935	
80 °C (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0 (Cebola <i>in natura</i> )	8,90±1,15	-	29,79±0,51		229,98±6,89	-
	4	11,03±1,04	123,93			1.440,01±49,80	626,15
	6	10,27±0,43	115,42			2.569,20±56,60	1.117,14
	8	11,33±0,48	127,33			4.591,80±92,11	1.996,61
	10	12,12±0,99	136,20	62,74±2,58	209,21	6.216,85±344,56	2.703,22
	12	14,20±0,62	159,61			8.544,98±951,79	3.715,54
	14	13,53±0,59	151,99			10.113,55±327,0	4.397,59
	<i>k</i>	0,0028 (***)				0,2633 (**)	
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0,8909				0,9258	
85 °C (NaCl)	0 (Cebola <i>in natura</i> )	8,04±0,43	-	22,85±0,24		248,12±11,51	-
	2	8,77±0,75	109,08			590,16±59,21	237,85
	3	8,80±0,43	109,51			1.057,81±77,64	426,33
	4	10,35±0,31	128,85			1.651,46±52,38	665,59
	5	12,37±0,56	153,98	65,27±1,95	285,62	3.368,71±78,32	1357,70
	6	14,23±0,70	177,08			4.109,02±195,41	1656,06
	7	15,90±0,50	197,85			6.716,30±223,76	2707,01
	<i>k</i>	0,0096 (***)				0,4814 (**)	
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0,9396				0,9924	
85 °C (KCl)	0 (Cebola <i>in natura</i> )	8,04±0,43	-	22,85±0,24		248,12±11,51	-
	2	9,33±1,76	116,09			768,26±76,29	309,63
	3	9,24±0,37	114,95			1.325,41±63,74	534,18
	4	10,65±0,39	132,48			2.436,67±44,75	982,05
	5	14,96±1,10	186,11	73,58±3,00	322,03	4.556,79±516,29	1.836,53
	6	16,56±0,43	206,12			5.617,49±352,70	2.264,02
	7	17,07±0,77	212,47			9.199,98±819,14	3.707,88
	<i>k</i>	0,0106 (***)				0,5209 (**)	
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0,9244				0,9904	

(Continua)



Tabela 21 — (Continuação)

Tratamentos	Tempo (dias)	CFT (mg GAE/g amostra seca)	$\Delta C$ (%)	AA ( $\mu\text{mol}$ de Trolox/g amostra seca)	$\Delta C$ (%)	HMF ( $\mu\text{g}$ HMF/g amostra seca)	$\Delta C$ (%)
85 °C (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0 (Cebola <i>in natura</i> )	8,04±0,43	-	22,85±0,24		248,12±11,51	-
	2	9,02±0,18	112,27			918,38±37,03	370,14
	3	9,80±0,81	121,91			1.671,92±82,16	673,83
	4	10,69±0,58	133,08			2.647,17±54,12	1.066,89
	5	12,34±0,37	153,54			4.234,76±124,28	1.706,74
	6	13,66±0,69	170,04	72,86±11,38	318,86	5.915,46±529,19	2.384,11
	7	14,30±0,32	177,96			6.978,53±112,36	2.812,56
	<i>k</i>		0,0083 (***)				0,4819 (**)
<i>R</i> <sup>2</sup>		0,9878				0,9685	

Média ± desvio padrão.

(\*) constante da velocidade de reação de ordem zero, para CFT [mg GAE/g de amostra seca·s] e para HMF [ $\mu\text{g}$  HMF/g amostra seca·s]

(\*\*) constante da velocidade de reação de primeira ordem, para CFT e HMF [s<sup>-1</sup>]

(\*\*\*) constante da velocidade de reação de segunda ordem, para CFT [g de amostra seca/mg GAE·s] e para HMF [g de amostra seca/ $\mu\text{g}$  HMF·s]

Tabela 22 — Média do conteúdo de água em base úmida, compostos fenólicos totais (CFT), atividade antioxidante (AA) pelo método de redução do ferro (FRAP) e hidroximetilfurfural (HMF) em cebola *in natura* e cebola negra para os processamentos conduzidos a 75, 80 e 85 °C

Tratamentos	Tempo (dias)	Conteúdo de água (base úmida)	CFT (mg GAE/g amostra)	AA ( $\mu\text{mol}$ de Trolox/g amostra)	HMF ( $\mu\text{g}$ HMF/g amostra)	
75 °C (NaCl)	0 (Cebola <i>in natura</i> )	86,32±0,05	1,53±0,01	5,44±0,15	31,14±1,41	
	9 (Cebola Negra)	74,87±1,16	3,35±0,15	17,20±1,68	677,44±19,69	
	75 °C (KCl)	9 (Cebola Negra)	75,40±0,69	3,54±0,10	18,20±0,92	754,94±34,86
	75 °C (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	16 (Cebola Negra)	80,34±0,38	2,66±0,15	13,74±0,76	1.180,69±96,51
80 °C (NaCl)	0 (Cebola <i>in natura</i> )	87,77±0,03	1,09±0,14	3,67±0,06	28,13±0,84	
	7 (Cebola Negra)	55,72±1,18	5,80±0,31	27,28±0,65	1.782,99±77,70	
	80 °C (KCl)	6 (Cebola Negra)	71,47±1,09	3,70±0,13	19,42±1,81	860,82±125,38
	80 °C (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	10 (Cebola Negra)	84,75±0,44	1,85±0,11	9,57±0,28	948,69±65,20

(Continua)

Tabela 22 — (Continuação)

Tratamentos	Tempo (dias)	Conteúdo de água (base úmida)	CFT (mg GAE/g amostra)	AA ( $\mu\text{mol}$ de Trolox/g amostra)	HMF ( $\mu\text{g}$ HMF/g amostra)
	0 (Cebola <i>in natura</i> )	87,68 $\pm$ 0,06	0,99 $\pm$ 0,05	2,82 $\pm$ 0,03	30,58 $\pm$ 1,42
85 °C (NaCl)	5 (Cebola Negra)	58,52 $\pm$ 2,57	5,13 $\pm$ 0,41	27,05 $\pm$ 1,50	1.398,80 $\pm$ 115,84
85 °C (KCl)	5 (Cebola Negra)	59,12 $\pm$ 1,41	6,11 $\pm$ 0,46	30,08 $\pm$ 1,06	1.861,81 $\pm$ 199,67
85 °C (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	6 (Cebola Negra)	82,91 $\pm$ 0,30	2,33 $\pm$ 0,09	12,42 $\pm$ 1,73	1.012,10 $\pm$ 107,77

Média  $\pm$  desvio padrão.

### 5.2.7.b. Alho

O conteúdo de CFT nas melhores condições de processo ( $L^* \approx 10$ ) para o alho negro variou de 5,00 a 12,68 mg GAE/g de amostra seca, valores significativamente maiores do que no alho *in natura* (4,58 mg GAE/g de amostra seca) (Tabela 23). As variações no conteúdo de CFT, segundo a Equação (34), mostram valores acima de 100%, demonstrando sua formação durante o processo de maturação. A influência da umidade relativa foi evidenciada pelo fato de que os maiores aumentos no conteúdo de CFT foram encontrados sempre em alhos provenientes de recipientes com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, isto é, com as maiores umidades relativas, resultando mais que o triplo do conteúdo original (Tabela 23). Portanto, os resultados sugerem que a maior umidade relativa propicia a formação de compostos fenólicos totais.

A cinética de CFT foi bem descrita por uma reação de ordem zero a 80 e 85 °C para amostras mantidas em recipientes contendo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ( $k = 1,3753$  mg GAE/g de amostra seca·s,  $R^2 = 0,9289$ , a 80 °C e  $k = 2,6863$  mg GAE/g de amostra seca·s,  $R^2 = 0,9353$ , a 85 °C).

A influência da temperatura foi observada no conteúdo final dos CFT, que aumentou à medida que a temperatura foi aumentada, evidenciadas pelos valores de  $\Delta C$  em relação ao conteúdo inicial, a formação de CFT pareceu ter sido favorecida pela temperatura de 85 °C (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), cujo conteúdo de CFT foi de 12,68 $\pm$ 0,32 mg GAE/g de amostra seca ( $\Delta C = 276,76\%$ ) referente a 4 dias de processamento.

Ao comparar os resultados obtidos no presente trabalho com os resultados obtidos pelos autores Pires *et al.* (2019), em amostras de alho negro processados com casca, porém nas mesmas condições de processo (temperatura 80 °C e recipientes contendo NaCl e KCl), nas

amostras com casca a variação porcentual do conteúdo de CFT foi superior (179,30% (NaCl) e 205,78% (KCl), em 5 e 8 dias de processamento, respectivamente) aos valores obtidos no presente trabalho (nas melhores condições de processo  $L^* \approx 10$ , ou seja, 4 dias de processamento). Apesar das safras de alho serem diferentes, o que dificulta a comparação, não se deve desconsiderar o efeito da casca, a qual funciona como uma barreira de proteção ao alimento, evitando a degradação de compostos. Além disso, o tempo de maturação nas amostras com casca foi maior, o que também poderia contribuir para a formação de compostos fenólicos. Ao se utilizar alhos descascados, a ausência da barreira protetora proporcionou o rápido escurecimento das amostras e aumentou a taxa de desidratação, reduzindo o tempo de processamento.

A AA avaliada pela redução do ferro FRAP, em amostras de alho negro (obtidos nas melhores condições de processo,  $L^* \approx 10$ ) variou de 28,25 a 81,07  $\mu\text{mol}$  de Trolox/g de amostra seca, no qual, foram significativamente maiores do que no alho *in natura* (9,54  $\mu\text{mol}$  de Trolox/g amostra seca) (Tabela 23)

Variações na AA, segundo a Equação (34), mostraram aumentos expressivos em relação a AA inicial encontrado nos alhos *in natura*, sempre acima de 200% (Tabela 23). Assim como no conteúdo de CFT, a AA também foi favorecida em temperatura de 85 °C ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), cujo conteúdo de AA foi de  $81,07 \pm 2,57$   $\mu\text{mol}$  de Trolox/g amostra seca ( $\Delta C = 850,04\%$ ) (Tabela 23).

O conteúdo de HMF (nas melhores condição de processamento,  $L^* \approx 10$ ) para o alho negro variou de 431,41 a 1.375,36  $\mu\text{g}$  HMF/g amostra seca, o que significa 310,95 a 534,07  $\mu\text{g}$  HMF/g amostra úmida (Tabela 23 e Tabela 24), valores significativamente maiores do que no alho *in natura* (86,87  $\mu\text{g}$  HMF/g amostra úmida) (Tabela 24).

A cinética de HMF foi bem descrita por uma reação de primeira e segunda ordem, respectivamente, a 80 e 85 °C para amostras mantidas em recipientes contendo  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $k = 0,2283$   $\mu\text{g}$  HMF/g de amostra seca·s,  $R^2 = 0,9517$ , a 80 °C e  $k = 0,0019$  g de amostra seca/ $\mu\text{g}$  HMF·s,  $R^2 = 0,9002$ , a 85 °C).

O processo que obteve melhores resultados de CFT e AA foi o conduzido a 85 °C ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) com 4 dias de processamento, correspondendo à concentração de 1.375,36  $\mu\text{g}$  HMF/g amostra seca (equivalente em base úmida a 534,07  $\mu\text{g}$  HMF/g amostra úmida), cujo valor, para o consumo de 100 g desse produto, corresponderia a 53 mg de HMF. Esse valor é adequado, segundo as recomendações de ingestão diária de HMF que vão de 30 a 150 mg/dia por uma pessoa de 60 kg (FRANCISQUINI, 2016), moderado em comparação com alho negro obtido em longos períodos de tempo (Li, N. *et al.*, 2015), e baixo em comparação a outros alimentos

como café solúvel, vinagre balsâmico e frutas secas (ANDRADE, 2014). Portanto, esse valor que corresponde a  $L^* \approx 10$ , foi estabelecido como o critério ideal de tempo de parada para evitar um aumento acentuado do composto HMF, que pode contribuir para um forte amargor indesejável.

Segundo Li, N. *et al.* (2015), ao avaliarem amostras de alho negro processados a 70 °C, em 22 dias, o conteúdo de HMF foi de 208,5 µg/g para amostra controle e de 260,7 µg/g para amostra pré-tratada com congelamento, valores próximos aos obtidos no presente trabalho.

Tabela 23 — Compostos fenólicos totais (CFT), atividade antioxidante (AA) pelo método de redução do ferro (FRAP) e hidroximetilfurfural (HMF) em alho *in natura* e alho negro e variação de CFT e AA em relação ao conteúdo inicial em alho *in natura* de acordo com a Equação (34) para os processamentos conduzidos a 80 e 85 °C

Tratamentos	Tempo (dias)	CFT (mg GAE/g amostra seca)	ΔC (%)	AA (µmol de Trolox/g amostra seca)	ΔC (%)	HMF (µg HMF/g amostra seca)	ΔC (%)
80 °C (NaCl)	0 (Alho <i>in natura</i> )	4,58±0,06	-	9,54±0,34		267,31±10,66	-
	1	2,73±0,06	59,64			197,35±9,73	73,83
	2	3,39±0,05	73,95			279,46±18,39	104,54
	3	4,31±0,38	94,11			180,52±8,57	67,53
	4	5,00±0,39	109,24	28,25±1,39	296,22	431,41±32,42	161,39
	5	6,01±0,38	131,26			558,29±31,22	208,85
	6	8,43±0,52	184,07			844,03±76,02	315,75
	<i>k</i>	0,7048 (*)				30,9999 (*)	
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,6572				0,7033		
80 °C (KCl)	0 (Alho <i>in natura</i> )	4,58±0,06	-	9,54±0,34		267,31±10,66	-
	1	2,83±0,10	61,79			229,74±12,34	85,94
	2	3,73±0,10	81,43			310,45±11,12	116,14
	3	4,77±0,12	104,20			307,58±7,09	115,06
	4	6,93±0,31	151,19	38,12±2,19	399,64	577,86±27,68	216,17
	5	8,47±0,52	184,89			772,33±10,78	288,92
	6	11,47±0,41	250,38			1.280,45±31,71	479,00
	<i>k</i>	1,2552 (*)				0,0011 (***)	
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,7946				0,8037		
80 °C (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0 (Alho <i>in natura</i> )	4,58±0,06	-	9,54±0,34		267,31±10,66	-
	2	4,26±0,06	92,97			371,08±3,13	138,82
	4	6,58±0,31	143,66			574,52±4,09	214,92
	6	9,26±0,15	202,02	48,95±1,55	513,28	924,00±14,14	345,66
	8	13,33±0,12	290,85			2.248,81±126,78	841,26
	9	14,83±0,35	323,60			3.471,04±54,54	1.298,48
	10	17,85±0,42	389,61			4.799,09±182,71	1.795,30
	<i>k</i>	1,3753 (*)				0,2283 (**)	
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,9289				0,9517		

(Continua)

Tabela 23 — (Continuação)

Tratamentos	Tempo (dias)	CFT (mg GAE/g amostra seca)	$\Delta C$ (%)	AA ( $\mu\text{mol}$ de Trolox/g amostra seca)	$\Delta C$ (%)	HMF ( $\mu\text{g}$ HMF/g amostra seca)	$\Delta C$ (%)
<b>85 °C (NaCl)</b>	0 (Alho <i>in natura</i> )	4,58±0,06	-	9,54±0,34		267,31±10,66	
	1	3,32±0,10	72,39			252,68±6,48	94,53
	2	4,79±0,20	104,48			395,19±17,02	147,84
	3	7,19±0,35	156,92	41,15±3,21	431,43	534,13±17,08	199,81
	4	11,55±0,70	252,07			1.364,64±67,57	510,50
	5	18,93±1,51	413,11			3.361,14±441,18	1.257,37
	6	21,28±1,75	464,44			5.111,39±427,36	1.912,12
	<i>k</i>	3,1456 (*)				0,0017 (***)	
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,8711				0,8658		
<b>85 °C (KCl)</b>	0 (Alho <i>in natura</i> )	4,58±0,06	-	9,54±0,34		267,31±10,66	
	1	3,57±0,05	77,89			263,51±15,00	98,58
	2	5,28±0,17	115,21			423,26±9,07	158,34
	3	8,32±0,16	181,68	52,93±2,98	554,92	635,13±27,20	237,60
	4	15,29±0,58	333,71			1.715,18±110,65	641,63
	5	21,51±1,07	469,46			4.567,70±315,59	1.708,74
	6	22,75±1,51	496,63			6.567,62±349,06	2.456,89
	<i>k</i>	3,5860 (*)				0,0019 (***)	
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,8987				0,8789		
<b>85 °C (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	0 (Alho <i>in natura</i> )	4,58±0,06	-	9,54±0,34		267,31±10,66	
	1	3,68±0,07	80,33			295,69±7,66	110,62
	2	5,76±0,12	125,63			443,73±9,43	165,99
	3	8,53±0,29	186,12			661,50±9,31	247,46
	4	12,68±0,32	276,76	81,07±2,57	850,04	1.375,36±26,15	514,51
	5	16,10±0,48	351,32			2.917,94±117,52	1.091,58
	6	19,07±0,64	416,19			4.966,32±33,15	1.857,86
	<i>k</i>	2,6863 (*)				0,0019 (***)	
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,9353				0,9002		

Média ± desvio padrão.

(\*) constante da velocidade de reação de ordem zero, para CFT [mg GAE/g de amostra seca·s] e para HMF [ $\mu\text{g}$  HMF/g amostra seca·s]

(\*\*) constante da velocidade de reação de primeira ordem, para CFT e HMF [ $\text{s}^{-1}$ ]

(\*\*\*) constante da velocidade de reação de segunda ordem, para CFT [g de amostra seca/mg GAE·s] e para HMF [g de amostra seca/ $\mu\text{g}$  HMF·s]

Tabela 24 — Média do conteúdo de água em base úmida, compostos fenólicos totais (CFT), atividade antioxidante (AA) pelo método de redução do ferro (FRAP) e hidroximetilfurfural (HMF) em alho *in natura* e alho negro para os processamentos conduzidos a 80 e 85 °C

Tratamentos	Tempo (dias)	Conteúdo de água (base úmida)	CFT (mg GAE/g amostra)	AA (μmol de Trolox/g amostra)	HMF (μg HMF/g amostra)
	0 (Alho <i>in natura</i> )	67,50±0,01	1,49±0,02	3,10±0,11	86,87±3,46
<b>80 °C (NaCl)</b>	4 (Alho Negro)	27,90±1,12	3,61±0,26	20,37±0,90	310,95±21,81
<b>80 °C (KCl)</b>	4 (Alho Negro)	36,19±1,99	4,42±0,31	24,35±2,08	368,93±24,79
<b>80 °C (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	6 (Alho Negro)	65,06±0,67	3,23±0,08	17,10±0,37	322,95±10,39
<b>85 °C (NaCl)</b>	3 (Alho Negro)	44,77±4,09	3,98±0,48	22,82±3,36	295,49±30,35
<b>85 °C (KCl)</b>	3 (Alho Negro)	44,97±0,94	4,58±0,13	29,11±1,26	349,70±19,90
<b>85 °C (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	4 (Alho Negro)	61,17±0,40	4,92±0,16	31,48±1,05	534,07±14,77

Média ± desvio padrão.

### 5.2.8. Pungência

A pungência do alho foi obtida através da medida do conteúdo de ácido pirúvico nas amostras, o qual é um dos produtos da reação que produz o odor pungente decorrente de compostos sulfurosos voláteis (ANTHON; BARRETT, 2003; YOO; PIKE, 2001). Esse odor resulta da hidrólise de compostos precursores, sulfóxidos de S-alqu(en)il-L-cisteína, quando as células do tecido vegetal são mecanicamente rompidas. Apesar do ácido pirúvico ser uma boa medida da ação da aliinase, ele existe naturalmente nos vegetais. Portanto, para obtenção da concentração de ácido pirúvico produzido enzimaticamente (PE), o conteúdo controle de ácido pirúvico (PC) foi subtraído do seu conteúdo total (PT). O conteúdo controle de ácido pirúvico foi obtido através da desativação da aliinase por aquecimento das amostras. Na Tabela 31, constata-se que as amostras de alho *in natura* apresentaram 28,58 μmol ácido pirúvico/g de amostra úmida produzidos enzimaticamente, o que indica pungência. Para as amostras de alho negro, as quais foram processadas a alta temperatura (80 e 85 °C), supõe-se que, em grande parte, a enzima aliinase tenha sido desnaturada durante o processamento, razão pela qual a concentração de piruvato produzido enzimaticamente teria sido nula na maioria dos ensaios ou inferior a 0,60 μmol de ácido pirúvico/g de amostra úmida. Esse resultado é compatível com o

fato do alho negro apresentar sabor suave e adocicado, no qual a pungência característica do alho *in natura* não é perceptível.

Quando se compara o conteúdo de ácido pirúvico total (PT) da amostra *in natura* com o das amostras de alho negro, é possível constatar que quanto menor a umidade relativa e menor a temperatura, menor o conteúdo de ácido pirúvico endógeno presente nas amostras de alho negro.

Ao avaliarem a pungência total para diferentes cultivares de alho, os autores González *et al.* (2009) obtiveram pungência variando de 52,32 a 88,27  $\mu\text{mol/g}$ . Por sua vez, os autores Abedi, Biat e Nosrati (2013) obtiveram pungência variando de 60,00 a 84,00  $\mu\text{mol/g}$ . Esses valores, apesar de serem ligeiramente superiores ao valor obtido no presente trabalho para amostra de alho *in natura* (46,16  $\mu\text{mol}$  de ácido pirúvico/g de amostra úmida), são da mesma ordem.

Tabela 25 — Conteúdo controle de ácido pirúvico (PC), conteúdo total (PT) e quantidade de ácido pirúvico produzido enzimaticamente (PE) em amostras de alho *in natura* e alho negro para os processamentos conduzidos a 80 e 85 °C

Tratamentos / Tempo (dias)	Repetições dos ensaios (1 e 2)	PT	PC	PE	
		(μmol ácido pirúvico/g de amostra)			
<b>Alho <i>in natura</i></b>		46,16±0,97	17,58±0,40	28,58	
<b>Alho Negro</b>	<b>80 °C NaCl</b>	1	8,79±0,30	8,30±0,50	0,49
	(4 dias)	2	8,99±0,39	9,44±0,63	Nq
	<b>80 °C KCl</b>	1	10,93±0,15	11,35±0,09	Nq
	(4 dias)	2	11,36±1,06	11,41±1,38	Nq
	<b>80 °C K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	1	11,37±0,02	11,43±0,07	Nq
	(6 dias)	2	12,51±0,40	12,13±0,27	0,38
	<b>85 °C NaCl</b>	1	13,85±0,22	14,67±0,12	Nq
	(3 dias)	2	13,70±0,01	14,48±0,06	Nq
	<b>85 °C KCl</b>	1	14,25±0,27	15,42±0,69	Nq
	(3 dias)	2	15,00±0,41	14,41±0,33	0,60
	<b>85 °C K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	1	15,27±0,14	16,10±0,19	Nq
	(4 dias)	2	15,53±0,50	15,67±0,20	Nq

Média ± desvio padrão

Nq = Não quantificado

PT: ácido pirúvico total

PC: conteúdo controle de ácido pirúvico

PE: ácido pirúvico produzido enzimaticamente

## 6. CONCLUSÃO

A elevada temperatura de processo combinada com a umidade relativa proporcionada pelas soluções saturadas de NaCl, KCl e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, promoveram o desenvolvimento da cor escura do alho negro e da cebola negra verificada pelo significativo abaixamento do parâmetro  $L^*$ .

Houve alteração da composição de açúcares durante os processos devido à hidrólise de açúcares não redutores, mas também diminuição do conteúdo total, especialmente no alho.

Para a cebola, a equação de difusão foi capaz de representar bem o processo de variação de umidade durante sua maturação a 80 °C em atmosferas controladas por NaCl e KCl, enquanto para o alho, a equação de difusão foi capaz de representar bem o processo a 85 °C com NaCl, KCl e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. As considerações de encolhimento e resistência externa melhoraram a eficiência do ajuste da equação de difusão. Com resistência externa foram encontradas difusividades maiores que sem sua consideração, demonstrando a importância da mesma nesse processo. Os coeficientes de difusão foram da ordem de  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s.

O modelo de GAB ajustou-se bem aos dados de umidade de equilíbrio de cebola negra determinada a 30 °C, cujo resultado foi consistente com uma isoterma do tipo II, típica de alimentos ricos em carboidratos.

Em relação ao conteúdo de CFT e AA, o processamento realizado a 85 °C utilizando solução salina saturada de KCl teve uma tendência de promover melhor qualidade da cebola negra do que utilizando NaCl e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, devido ao alto teor dos mesmos. Contudo, para o alho negro, os maiores teores foram encontrados utilizando-se soluções salinas de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Os conteúdos de HMF encontrados na cebola negra foram superiores aos do alho negro, sendo que para um consumo moderado de um adulto, os níveis de ambos correspondem a valores de ingestão diária considerados aceitáveis na literatura. Portanto, o valor do parâmetro  $L^* \approx 10$  foi estabelecido como o critério ideal de tempo de finalização do processo para evitar um aumento acentuado do composto HMF e formação do sabor amargo indesejável. Confirmou-se que a reação de Maillard ocorreu de fato durante o processamento de alho negro e de cebola negra devido à presença do composto HMF.

Medidas de pungência no alho *in natura* e processado demonstraram que esta foi perdida com o processamento, no qual, houve a desnaturação da enzima aliinase devido às altas temperaturas de processo.

O processamento do alho e da cebola descascados acelerou a maturação e, dentro dos limites estipulados de cor, não comprometeram a qualidade do produto, devido ao alto teor de CFT, à alta AA e a valores de HMF aceitáveis. Concluiu-se que 5 dias (para a cebola) e 3 dias



(para o alho) foram suficientes para a obtenção dos mesmos nas condições pré-estabelecidas, o que significou redução importante no consumo de energia e aumento da capacidade de processamento.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Avaliar a formação de S-alil-L-cisteína, melanoidinas, e compostos voláteis como função do processo de fabricação do alho negro e da cebola negra.

Determinar a vida de prateleira de alho negro e cebola negra, através do estudo de armazenamento, visando avaliar a segurança microbiológica e o conteúdo nutricional pela formação de CFT e da AA durante o armazenamento.

Avaliar sensorialmente o comportamento do consumidor em relação à cebola negra.

Avaliar a viabilidade econômica de uma unidade produtora de alho negro e cebola negra.

## REFERÊNCIAS

ABEDI, M.; BIAT, F.; NOSRATI, A. E. Evaluation of agronomical traits and pyruvic acid content in Hamedan garlic (*Allium sativum* L.) ecotypes. **European Journal of Experimental Biology**, v. 3, n. 2, p. 541-544, 2013.

ADAM, *et al.* Effect of Temperature on Water Sorption Equilibrium of Onion (*Allium Cepa* L). **Drying Technology**, v. 18, n. 9, p. 2117-2129, 2000.

ALBISHI, *et al.* Antioxidative phenolic constituents of skins of onion varieties and their activities. **Journal of Functional Foods**, v. 5, p. 1191-1203, 2013.

AMAGASE, *et al.* Intake of garlic and its bioactive components. **Journal of Nutrition**, v. 131, n. 3, p. 955S-962S, 2001.

ANDRADE, Jucimara Kulek de. **Otimização e validação de metodologias analíticas para determinação de 5-(Hidróximetil)-2-Furaldeído (HMF) em alimentos com altos teores de açúcares**. Orientadora: Maria Lurdes Felsner. 2014. 125 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava - PR, 2014.

ANDRADE, *et al.* A validated fast difference spectrophotometric method for 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) determination in corn syrups. **Food Chemistry**, v. 228, p. 197-203, 2017.

ANTHON, G. E.; BARRETT, D. M. Modified method for the determination of pyruvic acid with dinitrophenylhydrazine in the assessment of onion pungency. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 83, p. 1210-1213, 2003.

ANUÁRIO BRASILEIRO DE HORTI & FRUTI 2019 / Benno Bernado Kist...[*et al.*] Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz. p.86-89, 2018.

A.O.A.C. **Official Methods of Analysis, Association of Official Analytical Chemists**. 15<sup>th</sup> ed. Arlington, VA: Author. Association of Official Analytical Chemists, 1990.

A.O.A.C. **Official Methods of Analysis, Association of Official Analytical Chemists**. 16<sup>th</sup> ed. Arlington, VA: Author. Association of Official Analytical Chemists, 1996.

ASAMI, *et al.* Comparison of the Total Phenolic and Ascorbic Acid Content of Freeze-Dried and Air Dried Marionberry, Strawberry, and Corn Grown Using Conventional, Organic, and Sustainable Agricultural Practices. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51 p. 1237-1241, 2003.

BAE, *et al.* Changes in S-allyl cysteine contents and physicochemical properties of black garlic during heat treatment. **LWT - Food Science and Technology**, v. 55, p. 397-402, 2014.

BALLARD, *et al.* Optimizing the extraction of phenolic antioxidants from peanut skins using response surface methodology. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 8, p. 3064-3072, 2009.

BAO, N. Y. **Application of black onion**. Chinese Patent No. CN103798656 A; CN103798656 B. Jiangsu, China: SIPO. 2015.

BARONI, A. F.; HUBINGER, M. D. Drying of onion: Effect of pretreatment on moisture transport. **Drying Technology**, v. 16(9-10), p.2083-2094, 1988.

BARREIRO, J. A.; MILANO, M.; SANDOVAL, A. J. Kinetics of colour change of double concentrated tomato paste during thermal treatment. **Journal of Food Engineering**, v. 33, p. 359-371, 1997.

BAUMGARTNER, *et al.* Characterisation of the high-molecular weight fructan isolated from garlic (*Allium sativum* L.). **Carbohydrate Research**, v. 328, n. 2, p. 177-183, 2000.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food Chemistry**. 4 Ed. Berlin, Heidelberg: Springe-Verlag, 2009.

BHAGYALAKSHMI, *et al.* Nutraceutical Applications of Garlic and the Intervention of Biotechnology. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 45, p. 607-621, 2005.

BHARATE, S. S.; BHARATE, S. B. Non-enzymatic browning in citrus juice: chemical markers, their detection and ways to improve product quality. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 10, p. 2271-2288, 2014.

BHAT, P. G.; PATTABIRAMANT. N. Separation & purification of an invertase and an inulase from germinating garlic (*Allium sativum* L.) bulbs. **Indian Journal of Biochemistry & Biophysics**, v. 17, p. S90-S91, 1980.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. 2nd Ed. New York: John Wiley and Sons, 2001.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Abastecimento. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade do Mel. Instrução Normativa Nº 11 de 20 de outubro de 2000.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Abastecimento. Regulamento Técnico Mercosul de Identidade e Qualidade da Alho. Portaria Nº 242 de 17 de setembro de 1992.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Abastecimento. Regulamento Técnico Mercosul de Identidade e Qualidade da Cebola. Portaria Nº 119 de 03 de junho de 2019.

BOGDANOV, S. Harmonised Methods of the International Honey Commission. In: Book of Honey, <<http://www.bee-hexagon.net/en/network.htm>>.

BOQUET, R.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods. II. evaluation of various two-parameter models. **Journal of Food Technology**, v. 13, n. 4, p. 319-327, 1978.

BOREK, C. Garlic reduces dementia and heart disease risk. In: Presented at the symposium “Significance of Garlic and Its Constituents in Cancer and Cardiovascular Disease” held April 9-11, 2005 at Georgetown University, Washington, DC. **The Journal of Nutrition**, p. 810S-812S, 2006.

BRUNAUER, *et al.* On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

CALVO, C.; DURÁN, L. Propriedades Físicas II – Ópticas y Colo. In: AGUILERA, J. M. Temas en Tecnología de Alimentos, México: Instituto Politécnico Nacional, v. 1, cap. 7, p. 262-288, 1997.

CAPUANO, E.; FOGLIANO, V. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p. 793-810, 2011.

CAPUANO, *et al.* Characterization of the Maillard reaction in bread crisps. **European Food Research and Technology**, v. 228, p. 311–319, 2008.

CARDELLE-COBAS, *et al.* Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of galactosyl derivatives obtained by the action of two different  $\beta$ -galactosidases. **Food Chemistry**, v. 114, p. 1099-1105, 2009.

CEAGESP - Centro de Qualidade em Horticultura. **Classificação da cebola (*Allium cepa* L.)**. Junho de 2001. Disponível em: (<http://www.ceagesp.gov.br/wp-content/uploads/2015/07/cebola.pdf>). Acesso em: 13 de janeiro de 2015.

CHEN, *et al.* The Effects and Underlying Mechanisms of S-Allyl L-Cysteine Treatment of the Retina After Ischemia/Reperfusion. **Journal of Ocular Pharmacology and Therapeutics**, v. 28, p. 110-117, 2012.

CHIHARA, *et al.* The effect of preparatory conditions of high temperature- and pressure-treated garlic on 5-hydroxymethyl-2-furfural and S-allylcysteine formation. **Journal of Analytical Bio-Science**, v. 36, n. 2, p. 186-192, 2013.

CHOI, K. R.; LEE, Y. J. **Fermented black garlic preparation, involves aging raw garlic for uniformly adjusting moisture content of garlic followed by fermenting garlic, and naturally drying it.** Korean Patent No. KR2008097689-A; KR904307-B1. Daejeon, Korea: KIPO. 2009.

CHOI, I. S.; CHA, H. S.; LEE, Y. S. Physicochemical and Antioxidant Properties of Black Garlic. **Molecules**, v. 19, p. 16811-16823, 2014.

CHUA, *et al.* Convective Drying of Banana, Guava and Potato Pieces: Effect of Cyclical Variations of Air Temperature on Drying Kinetics and Color Change. **Drying Technology**, v. 18, p. 907-936, 2000.

CORZO-MARTÍNEZ, M.; CORZO, N.; VILLAMIEL, M. Biological properties of onions and garlic. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, p. 609-625, 2007.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion.**, Oxford, UK: Clarendon Press, 1975.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de Transferência de Massa.** Campinas: Editora da UNICAMP, 1998.

CROWTHER, *et al.* Assessment of the flavor of fresh uncooked onions by taste-panels and analysis of flavor precursors, pyruvate and sugars. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 85, p. 112-120, 2005.

CUNHA, *et al.* Assessment of 4-(5-) methylimidazole in soft drinks and dark beer. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, p. 609-614, 2011.

DALONSO, *et al.* Extração e caracterização de carboidratos presentes no alho (*Allium sativum* L.): proposta de metodologia alternativa. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p.793-797, 2009.

DHUMAL, K. Assessment of bulb pungency level in different Indian cultivars of onion (*Allium cep* L.). **Food Chemistry**, v. 100 p. 1328-1330, 2007.

DROGE, W. Free radicals in the physiological control of cell function. **Physiological Reviews**, v. 82, p. 47-95, 2002.

EINSTEIN, A. **Einstein on cosmic religion: and other opinions and aphorism.** *With an appreciation by* SHAW, G. B. New York: Dover Publications, 2009. cap. 4, p. 97. Obra original: Cosmic religion: with other opinions and aphorism. New York: Covici-Friede, 1931.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia (UFLA)**, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, 2011.

FORTES, M.; OKOS, M. R. Drying theories: their bases and limitations as applied to foods and grains. *In:* Mujumdar, A. S. (Ed.). **Advances in drying.** Washington DC: Hemisphere Publishing Co., v. 1, p 119-154, 1980.

FRANCISQUINI, Júlia D'Almeida. **Caracterização e avaliação de indicadores físico-químicos, tecnológicos e de tratamento térmico em doces de leite.** 2016. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Leite e Derivados) – Universidade Federal de Juiz de Fora. Faculdade de Farmácia e Bioquímica. Juiz de Fora - MG, 2016.

FRANZONI, Morgane Pasini. **Atividade antioxidante de extratos aquosos de sementes de variedades do gênero *Vitis* (uva) provenientes de resíduos de vinificação.** Orientadora: Mirian Salvador. 2005. 80 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul - SC, 2005.

GALANTE, R. M. **Extração de Inulina do alho (*Allium sativum* L. var. Chonan) e simulação dos processos em batelada e em leito fixo.** Orientador: Marinho Bastos Quadri. 2008. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis-SC, 2008.

GARZÓN, G. A.; RIEDL, K. M.; SCHWARTZ, S. J. Determination of anthocyanins, total phenolic content, and antioxidant activity in andes berry (*rubus glaucus* benth). **Journal Food Science**, v. 74, n. 3, p. 227-232, 2009.

GONELI, *et al.* Water sorption isotherms and thermodynamic properties of pearl millet grain. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, p. 828-838, 2010.

GONZÁLEZ, *et al.* R. Variability of solids, organosulfur compounds, pungency and health-enhancing traits in garlic (*Allium sativum* L.) cultivars belonging to different ecophysiological groups. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 57, p. 10282-10288, 2009.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research of the National Bureau of Standards. A. Physics and Chemistry**, v. 81A, n. 1, p. 89-96, 1977.

GUO, *et al.* **Preparing fermented black garlic comprises mechanically peeling and cleaning garlic, placing in an airtight fermentation container, continuously fermenting at variable temperatures, maintaining humidity and constant speed, and ripening.** Chinese Patent No. CN102224917-A. Beijing, China: CNIPA. 2011.

HAN, *et al.* Antihypertensive activities of processed garlic on spontaneously hypertensive rats and hypertensive humans. **Botanical Studies**, v. 52, p. 277-283, 2011.

HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J. M. C. **Free radicals in biology and medicine.** 4<sup>th</sup> Ed. New York: Oxford University Press, 2007. p. 851.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa.** 6<sup>a</sup> Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. 876 p.



HEWALA, I. I.; ZOWEIL, A. M.; ONSI, S. M. Detection and determination of interfering 5 - hydroxymethylfurfural in the analysis of caramel-coloured pharmaceutical syrups. **Journal of Clinical Pharmacy and Therapeutics**, v. 18, p. 49-53, 1993.

HUNTERLAB. ColorFlex User's Guide, Manual Version 2.5. Reston, VA, USA, 2007, 188 p.

ICHIKAWA, M.; IDE, N.; ONO, K. Changes in organosulfur compounds in garlic cloves during storage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 4849-4854, 2006.

ICIEK, M.; KWIECIEN, I.; WLODEK, L. Biological properties of garlic and garlic-derived organosulfur compounds. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, v. 50, p. 247-265, 2009.

JAGANATHAN, J.; DUGAR, S. M. Authentication of Straight Whiskey by Determination of the Ratio of Furfural to 5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde. **Journal of AOAC International**, v. 82, n. 4, 1999.

JHA, S. N. **Colour Measurements and Modeling**. In *Nondestructive Evaluation of Food Quality: Theory and Practice*. Berlin, Germany: Springer, cap. 2, p. 17-40, 2010.

JOWITT, *et al.* **Physical properties of foods: COST 90**. London: Elsevier, 1987.

KAUR, C.; JOSHI, S.; KAPOOR, H. C. Antioxidants in onion (*Allium cepa L.*) cultivars grown in India. **Journal of Food Biochemistry**, v. 33, p. 184-200, 2009.

KAUR, C.; KAPOOR, H. C. Anti-oxidant activity and total phenolic content of some Asian vegetables. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 37, p.153-161, 2002.

KAYMAK-ERTEKIN, F.; GEDIK, A. Kinetic modelling of quality deterioration in onions during drying and storage. **Journal of Food Engineering**, v. 68 p. 443-453, 2005.

KEENEY, M.; BASSETTE, R. Detection of intermediate compounds in the early stages of browning reaction in milk products. **Journal of Dairy Science**, v. 42, n. 6, p. 945-960, 1959.

KIM, J. -M. *et al.* Structure-activity relationship of neuroprotective and reactive oxygen species scavenging activities for allium organosulfur compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 6547-6553, 2006.

KIM, J. -S.; KANG, O. -J.; GWEON, O. -C. Comparison of phenolic acids and flavonoids in black garlic at different thermal processing steps. **Journal of Functional Foods**, v. 5, p. 80-86, 2013.

KIM, N. Y. *et al.* Volatile Distribution in Garlic (*Allium sativum* L.) by Solid Phase Microextraction (SPME) with Different Processing Conditions. **Food Science Biotechnology**, v. 20, p. 775-782, 2011.

KIMURA, *et al.* Black garlic: A critical review of its production, bioactivity, and application. **Journal of food and drug analysis**, v. 25, p. 62-70, 2017.

KODERA, *et al.* Physical, chemical and biological properties of S-allylcysteine, an amino acid derived from garlic. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 622-632, 2002.

KRINSKY, N. I. Actions of Carotenoids in Biological Systems. **Annual Review of Nutrition**, v. 13, p. 561-568, 1993.

KROH, L.W. Caramelisation in food and beverages. **Food Chemistry**, v. 51, p. 373-379, 1994.

KUMAR, V. P.; PRASHANTH, K. V. H.; VENKATESH Y. P. Structural analyses and immunomodulatory properties of fructo-oligosaccharides from onion (*Allium cepa*). **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 115-122, 2015.

LABUZA, T. P. A theoretical comparison of losses in foods under fluctuating temperature sequences. **Journal of Food Science**, v. 44, n. 4, p. 1162-1168, 1979.

LABUZA, T. P. **Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use**. St. Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 1984.

LABUZA, T. P., KAAANANE, A.; CHEN, J. Y. Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 385-391, 1985.

LEE, *et al.* Antioxidant effect of garlic and aged black garlic in animal model of type 2 diabetes mellitus. **Nutrition Research and Practice**, v. 3, p. 156-161, 2009.

LEMOS, G. S.; SANTOS, J. S.; SANTOS, M. L. P. Validação de método para a determinação de 5-hidroximetilfurfural em mel por cromatografia líquida e sua influência na qualidade do produto. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1682-1685, 2010.

LEWICKI, P. P. The applicability of the GAB model to food water sorption Isotherms. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 32, p. 533-557, 1997.

LI, Y.; XU, S-Y.; SUN, D-W. Preparation of garlic powder with high allicin content by using microwave-vacuum and vacuum drying as well as microencapsulation. **Journal of Food Engineering**, v. 83, p. 76-83, 2007.

LI, Y-X. *et al.* In Vitro Antioxidant Activity of 5-HMF Isolated from Marine Red Alga *Laurencia undulata* in Free Radical Mediated Oxidative Systems. **Journal Microbiology. Biotechnology**, v. 19, n. 11, p. 1319-1327, 2009.

LI, N. *et al.* Effect of freezing pretreatment on the processing time and quality of black garlic **Journal of Food Process Engineering**, v. 38, p. 329-335, 2015.

LIANG, *et al.* Comprehensive NMR Analysis of Compositional Changes of Black Garlic during Thermal Processing. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, p. 683-691, 2015.

LIMA, *et al.* Fenólicos totais e atividade antioxidante do extrato aquoso de broto de feijão-mungo (*Vigna radiata* L.). **Revista de Nutrição**. v. 17, n. 1, p. 53-57, 2004.

LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Moisture Transfer Properties of Dry and Semimoist Foods. **Journal of Food Science**, v. 50, n. 2, p. 397-400, 1985.

LU, *et al.* Composition analysis and antioxidant properties of black garlic extract. **Journal of food and drug analysis**, v. 30, p. 1-10, 2016.

MACORIS, *et al.* The influence of ripening stage and cultivation system on the total antioxidant activity and total phenolic compounds of yellow passion fruit pulp. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, p. 1886-1891, 2012.

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. The Thin-layer Drying Characteristics of Garlic Slices. **Journal of Food Engineering**, v. 29, p. 75-97, 1996.

MADRAU, *et al.* Contribution of melanoidins to the antioxidant activity of prunes. **Journal of Food Quality**, v. 33, p. 155-170, 2010.

MASKAN, M. Kinetics of color change of kiwifruits during hot air and microwave drying. **Journal of Food Engineering**, v. 48, p. 169-175, 2001.

MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J.; VICARIO, I. M.; HEREDIA, F. J. Rapid assessment of vitamin A activity through objective color measurements for the quality control of orange juices with diverse carotenoid profiles. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 8, p. 2808-2815, 2007.

MOLINA-CALLE, *et al.* Establishing compositional differences between fresh and black garlic by a metabolomics approach based on LC-QTOF MS/MS analysis. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 62, p. 155-163, 2017.

MORENO, *et al.* Changes in antioxidant activity of dehydrated onion and garlic during storage. **Food Research International**, v. 39, p. 891-897, 2006.

MORENO-ROJAS, *et al.* Development and validation of UHPLC-HRMS methodology for the determination of flavonoids, amino acids and organosulfur compounds in black onion, a novel derived product from fresh shallot onions (*Allium cepa* var. *aggregatum*). **LWT - Food Science and Technology**, v. 97, p. 376-383, 2018.

MORIHARA, *et al.* Aged garlic extract ameliorates physical fatigue. **Biological & Pharmaceutical bulletin**, v. 29, p. 962-966, 2006.

MOTA, *et al.* Convective drying of onion: Kinetics and nutritional evaluation. **Food and Bioproducts Processing**, v. 88, p. 115-123, 2010.

MUJUMDAR, A. S. **Drying Fundamentals**. In: BAKER, C. G. J. (Ed.), *Industrial Drying of Foods*. Baker, London: Blackie Academic & Professional, 1997. p. 7-30.

MURKOVIC, M.; BORNIK, M. -A. Formation of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) and 5-hydroxymethyl-2-furoic acid during roasting of coffee. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 51, p. 390-394, 2007.

MURPHY, E. W.; CRINER, P. E.; GRAY, B. C. Comparisons of methods for calculating retentions of nutrients in cooked foods. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 23, n. 6, p. 1153-1157, 1975.

NAKAGAWA, *et al.* Effect of raw and extracted-aged garlic juice on growth of young rats and their organs after peroral administration. **The Journal of Toxicological sciences**, v. 5, p. 91-112, 1980.

NAFCHI, *et al.* Effects of ascorbic acid and sugars on solubility, thermal, and mechanical properties of egg white protein gels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 62, p. 397-404, 2013.

OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de Ciencia e Tecnologia de Alimentos**. São Paulo: Manole, 2006.

OLIVEIRA, E. N. A.; SANTOS D. C. Análise físico-química de méis de abelhas africanizada e nativa. Revista do Instituto Adolfo Lutz (Impresso). **Versão impressa ISSN 0073-9855**. Rev. Inst. Adolfo Lutz (Impr.), v. 70, n. 2, São Paulo abr./jun. 2011.

PARK, *et al.* Research of S-allyl-(L)-cysteine content changes in aged garlic. **In The 2010 ASABE annual international meeting**. Pittsburgh, USA, 2010. p. 4506-4512.

PATHARE, P. B.; SHARMA, G. P. Effective moisture diffusivity of onion slices undergoing infrared convective drying. **Biosystems Engineering**, v. 93, n. 3, p. 285-291, 2006.

PELEG, M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. **Journal of Food Process Engineering**, v. 26, p. 21-37, 1993.

PÉREZ-LÓPEZ, *et al.* Changes in orange juice color by addition of mandarin juice. **Journal European Food Research and Technology**, v. 222, n. 5-6, p. 516-520, 2006.

PIRES, Liliane de Souza. **Processamento do Alho Negro**. Orientadora: Maria Aparecida Mauro. 2014. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - UNESP, São José do Rio Preto - SP, 2014.

PIRES, *et al.* Black garlic: Effects of the processing on the kinetics of browning and moisture transfer and on antioxidant properties. **Journal of Food Processing and Preservation**, 2019;00:e14133. <https://doi.org/10.1111/jfpp.14133>

POOL-ZOBEL, *et al.* Experimental evidences on the potential of prebiotic fructans to reduce the risk of colon cancer. **British Journal of Nutrition**, v. 87 (Suppl. 2), p. S273-S281, 2002.

RABINKOV, *et al.* The mode of action of allicin: trapping of radicals and interaction with thiol containing proteins. **Biochimica et Biophysica Acta-General Subjects**, v. 1379, p. 233-244, 1998.

RAHMAN, S. **Food Properties Handbook**. Florida: Ed. CRC Press, 1995.

RAY, B.; CHAUHAN, N.; LAHIRI, D. K. Oxidative insults to neurons and synapse are prevented by aged garlic extract and S-allyl-l-cysteine treatment in the neuronal culture and APP-Tg mouse model. **Journal of Neurochemistry**, v. 117, p. 388-402, 2011.

RISNER, C. H.; KISER, M. J.; DUBE, M. F. An aqueous High-Performance Liquid Chromatographic Procedure for the Determination of 5-Hydroxymethylfurfural in Honey and Other Sugar- Containing Materials. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 3, p. 179-184, 2006.

RICE-EVANS, C. A.; MILLER, N. J.; PAGANGA, G. Structure antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 20, n. 7, p. 933-956, 1996.

RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. *In*: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. (Eds.). 2th ed. **Engineering properties of foods**. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 223-309.

ROSATELLA, *et al.* 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. **Green Chemistry**, v.13, p. 754–793, 2011.

RUFINO, *et al.* Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pelo Método de Redução do Ferro (FRAP). **Comunicado Técnico 125**. Embrapa Frutos Tropicais, Fortaleza Ceará, Dezembro, 2006.

RUFINO, *et al.* Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre ABTS. **Comunicado Técnico 128**. Embrapa Frutos Tropicais, Fortaleza Ceará, Julho, 2007.

SATO, E.; KOHNO, M.; HAMANO, H. Increased anti-oxidative potency of garlic by spontaneous short-term fermentation. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 61, p. 157-160, 2006.

SEON, *et al.* **Processing black garlic by manufacturing Korean traditional earthenware for fermentation, adding black garlic without any additives into earthenware, aging black garlic and drying aged garlic**. Korean Patent No. KR1004420-B1; WO2012002714-A2; WO2012002714-A3. Daejeon, Korea: KIPO. 2011.

SILVA, Alexander Alves da. **Caracterização de organossulfurados em diferentes cultivares de alho (*Allium sativum L.*) e cebola (*Allium cepa L.*)**. Orientador: Alberto José Cavalheiro. 2009. 135 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara - SP, 2009.

SILVA, E. Y. Y. **Propriedades Funcionais “in vitro” e “in vivo” de alhos frescos e processados**. Orientador: Celso Luiz Moretti. 2009. 208 f. Tese (Doutorado em Ciências da Saúde) - Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2009.

SILVA, W. P.; SILVA, C. M. D. P. S. Convective Adsorption - Desorption, Version 2.5 (2008 - 2011), online, available from world wide web: <<http://zeus.df.ufcg.edu.br/labfit/Convective.htm>>, date of access: 01/06/2014.

SILVA, W. P.; SILVA, C. M. D. P. S. Prescribed Adsorption - Desorption V 2.2 (2008), online, available from world wide web: <<http://zeus.df.ufcg.edu.br/labfit/Prescribed.htm>>, date of access: 01/06/2014.

SILVA, W. P.; SILVA, C. M. D. P. S. Osmotic dehydration of pineapple (*Ananas comosus*) pieces in cubical shape described by diffusion models. **Food Science and Technology**, v. 55, p. 1-8, 2014.

SIMIN, *et al.* Phenolic profile, antioxidant, anti-inflammatory and cytotoxic activities of small yellow onion (*Allium flavum* L. subsp. *flavum*, *Alliaceae*). **LWT - Food Science and Technology**, v. 54, p. 139-146, 2013.

SCHWIMMER, S.; WESTON, W. J. Enzymatic development of pyruvic acid in onion as a measure of pungency. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 9, p. 301-304, 1961.

SHAHANGI, F.; NAJAFICHERMAHINI, A.; SARAJI, M. Dehydration of fructose and glucose to 5-hydroxymethylfurfural over Al-KCC-1 silica. **Journal of Energy Chemistry**, v. 000, p. 1-12, 2017.

SHARMA, G. P.; PRASAD, S. Effective moisture diffusivity of garlic cloves undergoing microwave-convective drying. **Journal of Food Engineering**, v.65, p.609-617, 2004.

SHASHIKANTH, K. N.; BASAPPA, S. C.; SREENIVASA, M. V. A comparative study of raw garlic extract and tetracycline on caecal microflora and serum proteins of albino rats. **Folia Microbiologica**, v. 29, p. 348-352, 1984.

SHIBAO, J.; BASTOS, D.H.M. Produtos da reação de Maillard em alimentos: implicações para a saúde. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 24, p.895-904, nov./dez., 2011.

SHIN, *et al.* Changes of physicochemical components and antioxidant activity of garlic during its processing. **Journal of Life Science**, v. 18, p. 1123-1131, 2008.

SHOAIB, *et al.* Inulin: Properties, health benefits and food applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 444-454, 2016.

SONG, G. **Preparing fermented black garlic, involves sorting garlic, soaking sorted garlic in inoculation solution, placing garlic in fermentation room and drying fermented black garlic in drying room.** Chinese Patent No. CN102048129-A. Beijing, China: CNIPA. 2011.

STATSOFT, INC. Statistica (data analysis software system), version 7. 2007.

Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TBCA). Universidade de São Paulo (USP). Food Research Center (FoRC). Versão 7.0. São Paulo, 2019. [Acesso em: 16 de setembro de 2019]. Disponível em: <http://www.fcf.usp.br/tbca>.



THAIPONG, *et al.* Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, p. 669-675, 2006.

THEOBALD, A.; MULLER, A.; ANKLAM, E. Determination of Determination of 5-hydroxymethylfurfural in vinegar samples by HPLC. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 46, p.1850-1854, 1988.

TOLEDANO-MEDINA, *et al.* Evolution of some physicochemical and antioxidant properties of black garlic whole bulbs and peeled cloves. **Food Chemistry**, v. 199, p. 135-139, 2016.

TRUZZI, *et al.* Determination of Very Low Levels of 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) in Natural Honey: Comparison Between the HPLC Technique and the Spectrophotometric White Method. **Journal of Food Science**, v. 77, n. 7, p. C784-C790, 2012.

VAN DEN BERG, C.; BRUIN, S. **Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects in water activity: influences on food quality**. New York: Ed. L.B. Rockland and G.F. Stewart, Academic Press, 1981.

VAN DER BERG, C.; BRUIN, S. Water Activity and its estimation in food system: Theoretical aspects second. In: **Symposium on Properties of Water in relation to food quality and stability**, 2<sup>a</sup> Ed. Osaka, p. 10-16, 1978.

VAN LOO, *et al.* On the presence of inulin and oligofructose as natural ingredients in the Western diet. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 35, n. 6, p. 525-552, 1995.

VIGNOLI, J. A.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. T. Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material. **Food Chemistry**, v. 124, p. 863-868, 2011.

WANG, C. **High quality garlic deep processing method comprises cleaning dry whole garlic, soaking in water, putting into fermentation box made of paulownia or poplar, adding functional lactic acid bacteria fermentation agent, fermenting and cooling**. Chinese Patent No. CN102423054-A. Beijing, China: CNIPA. 2012.

WANG, D. *et al.* Black Garlic (*Allium sativum*) Extracts Enhance the Immune System. **Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology**, v. 4, p. 37-40, 2010.

WANG, Q. *et al.* Protective Effects of Cysteine Analogues on Acute Myocardial Ischemia: Novel Modulators of Endogenous H<sub>2</sub>S Production. **Antioxidants & Redox Signaling**, v. 12, p. 1155-1165, 2010.

WHITE, J. W. Spectrophotometric Method for Hydroxymethylfurfural in Honey. **Journal Association of Official Analytical Chemists**, v. 62, n. 3, p. 509-514, 1979.

YANG, X. **Production processing method of fermented black garlic by placing garlic in fermentation box, heating up to specified temperature and humidifying to specified humidity, fermenting garlic, and maintaining condition for one month.** Chinese Patent No. CN101731605-A. Beijing, China: CNIPA. 2010.

YONEYA, F. **Depois do alho negro, a cebola negra.** *Jornal Estadão*, 15 de abril de 2011. Disponível em: (<http://blogs.estadao.com.br/quitanda-do-agricola/depois-do-alho-negro-a-cebola-negra/>). Acesso em: 16 de outubro de 2014.

YOO, K. S.; PIKE, L. M. Determination of background pyruvic acid concentrations in onions, allium species, and other vegetables. **Scientia Horticulturae**, v. 89, p. 249-256, 2001.

YUAN, *et al.* An analysis of the changes on intermediate products during the thermal processing of black garlic. **Food Chemistry**, v. 239, p. 56-61, 2018.

ZHANG, J. *et al.* Rapid Method for the Determination of 5-Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid Using a Double-Wavelength UV Spectroscopy. **The Scientific World Journal**, v. 2013, p. 1-6, 2013.

ZHANG, Z. *et al.* Evaluation of alliin, saccharide contents and antioxidant activities of black garlic during thermal processing. **Journal of Food Biochemistry**, v. 39, p.39-47, 2015.

ZHANG, X. *et al.* Effects of temperature on the quality of black garlic. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 96, p. 2366-2372, 2016.

ZHANG, S-L. *et al.* Quantification and analysis of anthocyanin and flavonoids compositions, and antioxidant activities in onions with three different colors. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 15, n. 9, p. 2175-2181, 2016.

ZHANG, C. *et al.* Transcriptome Analysis of Sucrose Metabolism during Bulb Swelling and Development in Onion (*Allium cepa* L.) **Frontiers in Plant Science**, v.7, n. 1425, p. 1-11, 2016.

ZILL-E-HUMA, *et al.* A remarkable influence of microwave extraction: Enhancement of antioxidant activity of extracted onion varieties. **Food Chemistry**, v. 127, p. 1472-1480, 2011.

**APÊNDICE A** – Ensaio Preliminares: Estimativa do tempo de processo do alho negro e da cebola negra conduzidos a 80 °C e 94,48% UR (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – Cor, Açúcares, pH e  $a_w$

**(a) Cor**

Um dos principais critérios de obtenção do alho negro e da cebola negra é o parâmetro de escurecimento ( $L^*$ ), cujo objetivo é atingir um valor em torno de 10. Constatou-se elevada taxa de escurecimento para o tratamento térmico conduzido a 80 °C, durante o qual foram necessários 9 dias para o alho ter o parâmetro  $L^*$  de 69,94 (*in natura*) reduzido ao valor de 9,68 (Figura A1 e Tabela A1), sendo que  $L^* \leq 10$  representa um escurecimento adequado que corresponde às demais características esperadas em alho negro (PIRES *et al.*, 2019). Para a cebola foram necessários 27 dias para o parâmetro  $L^*$  de 69,57 (*in natura*) sofrer redução para 10,23, cujas médias diárias foram todas significativamente diferentes (Figura A1 e Tabela A1).

Por sua vez, a cor vermelha apresentou pequenas variações, sem uma tendência clara, mas com valores sempre baixos. A intensidade de cor  $C^*$  diminuiu devido à grande influência que  $b^*$  causou sobre sua variação. O ângulo *hue* partiu da tonalidade amarela de alho e cebola *in natura* e tendeu à tonalidade alaranjada conforme o tempo de processo avançou. A cebola demandou mais tempo para atingir o escurecimento, além de apresentar amostras mais vívidas quando comparadas ao do alho negro (Figura A1), o que pode ser avaliado pelas medidas apresentadas na Tabela A1.

Figura A1 — Evolução do escurecimento do alho e da cebola para os processos conduzidos a 80 °C (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, UR=94,5%), em função do tempo de maturação



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela A1 — Parâmetros de cor do alho *in natura* e do alho negro e da cebola *in natura* e da cebola negra conduzidos a 80 °C (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, UR=94,5%), em função dos dias de processamento

Tempo (dias)	Alho				
	L*	a*	b*	C*	h
<b>0</b> (Alho <i>in natura</i> )	69,94 <sup>a</sup> ± 0,09	2,62 <sup>e</sup> ± 0,06	34,55 <sup>a</sup> ± 0,03	34,64 <sup>a</sup> ± 0,03	85,67 <sup>a</sup> ± 0,09
<b>3</b>	29,99 <sup>b</sup> ± 1,38	10,24 <sup>a</sup> ± 0,06	24,12 <sup>b</sup> ± 0,44	26,21 <sup>b</sup> ± 0,39	67,00 <sup>b</sup> ± 0,51
<b>6</b>	12,64 <sup>c</sup> ± 0,96	7,31 <sup>b</sup> ± 0,15	13,70 <sup>c</sup> ± 0,81	15,52 <sup>c</sup> ± 0,79	61,89 <sup>c</sup> ± 0,93
<b>9</b>	9,68 <sup>d</sup> ± 0,23	6,36 <sup>c</sup> ± 0,02	11,05 <sup>d</sup> ± 0,05	12,75 <sup>d</sup> ± 0,05	60,10 <sup>c</sup> ± 0,04
<b>12</b>	6,37 <sup>e</sup> ± 0,18	5,24 <sup>d</sup> ± 0,30	7,38 <sup>e</sup> ± 0,19	9,05 <sup>e</sup> ± 0,33	54,65 <sup>d</sup> ± 0,83
<b>15</b>	6,03 <sup>e</sup> ± 0,02	5,07 <sup>d</sup> ± 0,17	6,85 <sup>e</sup> ± 0,11	8,53 <sup>e</sup> ± 0,19	53,50 <sup>d</sup> ± 0,49

Tempo (dias)	Cebola – classe 3 (50 mm a 60 mm)				
	L*	a*	b*	C*	h
<b>0</b> (Cebola <i>in natura</i> )	69,57 <sup>a</sup> ± 0,07	-6,07 <sup>d</sup> ± 0,04	22,97 <sup>a</sup> ± 0,14	23,76 <sup>a</sup> ± 0,14	104,81 <sup>a</sup> ± 0,06
<b>3</b>	34,29 <sup>b</sup> ± 1,80	6,16 <sup>abc</sup> ± 0,34	21,39 <sup>a</sup> ± 1,51	22,26 <sup>a</sup> ± 1,36	73,87 <sup>b</sup> ± 1,91
<b>6</b>	24,54 <sup>c</sup> ± 1,17	6,73 <sup>a</sup> ± 0,20	17,96 <sup>b</sup> ± 0,95	19,18 <sup>b</sup> ± 0,96	68,45 <sup>bc</sup> ± 0,45
<b>9</b>	22,43 <sup>c</sup> ± 0,24	6,03 <sup>bc</sup> ± 0,08	16,62 <sup>bc</sup> ± 0,02	17,68 <sup>bc</sup> ± 0,05	70,04 <sup>bc</sup> ± 0,22
<b>12</b>	17,89 <sup>d</sup> ± 0,39	6,01 <sup>bc</sup> ± 0,09	15,05 <sup>c</sup> ± 0,28	16,21 <sup>cd</sup> ± 0,30	68,22 <sup>c</sup> ± 0,07
<b>15</b>	12,02 <sup>e</sup> ± 0,23	6,34 <sup>ab</sup> ± 0,19	12,45 <sup>d</sup> ± 0,20	13,98 <sup>de</sup> ± 0,26	63,02 <sup>de</sup> ± 0,30
<b>21</b>	11,53 <sup>ef</sup> ± 1,25	5,93 <sup>bc</sup> ± 0,21	11,95 <sup>de</sup> ± 0,73	13,34 <sup>ef</sup> ± 0,56	63,57 <sup>d</sup> ± 2,21
<b>27</b>	10,23 <sup>ef</sup> ± 0,57	5,60 <sup>c</sup> ± 0,06	10,82 <sup>def</sup> ± 0,37	12,18 <sup>efg</sup> ± 0,31	62,62 <sup>de</sup> ± 1,05
<b>33</b>	9,47 <sup>ef</sup> ± 0,79	6,02 <sup>bc</sup> ± 0,13	9,85 <sup>ef</sup> ± 0,88	11,54 <sup>fg</sup> ± 0,82	58,50 <sup>ef</sup> ± 1,73
<b>40</b>	8,74 <sup>f</sup> ± 0,81	5,99 <sup>bc</sup> ± 0,08	9,05 <sup>f</sup> ± 0,57	10,86 <sup>g</sup> ± 0,43	56,45 <sup>f</sup> ± 2,00

Médias seguidas de desvio padrão com letras diferentes na mesma coluna diferem significativamente entre si a nível de 5% pelo teste de Tukey. O valor L\* é a dimensão da claridade que varia entre branco (L\*=100) e preto (L\*=0). O parâmetro a\* varia entre verde (-a\*) e vermelho (+a\*). O parâmetro b\* varia entre amarelo (+b\*) e azul (-b\*). O valor de h\* e C\* representam, respectivamente, o valor do Ângulo Hue e Cromo.

### (b) Açúcares, pH e $a_w$

O sabor adocicado que aumenta ao longo do processo está associado ao elevado conteúdo de açúcar presente no alho, devido à concentração de açúcares durante a desidratação (Tabela A2). O mesmo pode ser observado na cebola negra, cujo sabor adocicado que se desenvolve ao longo do processo está associado ao elevado conteúdo de açúcar presente na cebola. Na Tabela A2 pode-se observar que a cebola apresenta quase 70% de açúcares em relação à matéria seca.

Tabela A2 — Conteúdo de açúcares em alho *in natura* e alho negro e em cebola *in natura* e cebola negra em função dos dias de processamento a 80 °C, 94,5% UR

<b>Alho</b>			
<b>Tempo (dias)</b>	<b>Açúcares Redutores</b>	<b>Açúcares Não Redutores</b>	<b>Açúcares Totais</b>
(g/100g de matéria seca)			
0 (Alho <i>in natura</i> )	Nd	60,13 <sup>a</sup> ± 1,19	60,13 <sup>ab</sup> ± 1,19
3	7,86 <sup>c</sup> ± 0,16	59,29 <sup>a</sup> ± 3,45	67,15 <sup>a</sup> ± 3,61
6	31,70 <sup>b</sup> ± 0,87	33,75 <sup>b</sup> ± 1,09	65,44 <sup>ab</sup> ± 1,95
9	52,39 <sup>a</sup> ± 0,30	6,94 <sup>c</sup> ± 0,18	59,33 <sup>ab</sup> ± 0,48
12	56,63 <sup>a</sup> ± 3,46	0,60 <sup>d</sup> ± 0,67	57,22 <sup>b</sup> ± 4,13
15	57,30 <sup>a</sup> ± 1,29	0,76 <sup>d</sup> ± 0,15	58,06 <sup>b</sup> ± 1,14

<b>Cebola - classe 3 (50 a 60 mm)</b>			
<b>Tempo (dias)</b>	<b>Açúcares Redutores</b>	<b>Açúcares Não Redutores</b>	<b>Açúcares Totais</b>
(g/100g de matéria seca)			
0 (Cebola <i>in natura</i> )	31,36 <sup>b</sup> ± 0,69	37,59 <sup>a</sup> ± 0,81	68,96 <sup>a</sup> ± 0,52
3	39,00 <sup>b</sup> ± 0,61	24,05 <sup>b</sup> ± 1,62	63,05 <sup>ab</sup> ± 2,23
6	53,33 <sup>a</sup> ± 2,15	12,16 <sup>c</sup> ± 3,88	64,49 <sup>ab</sup> ± 1,73
9	58,20 <sup>a</sup> ± 2,27	3,35 <sup>d</sup> ± 0,56	61,54 <sup>ab</sup> ± 2,83
12	60,92 <sup>a</sup> ± 0,79	1,60 <sup>d</sup> ± 0,73	62,52 <sup>ab</sup> ± 1,52
15	61,14 <sup>a</sup> ± 3,03	1,64 <sup>d</sup> ± 0,72	62,78 <sup>ab</sup> ± 2,31
21	59,62 <sup>a</sup> ± 4,63	2,04 <sup>d</sup> ± 0,80	61,66 <sup>ab</sup> ± 3,83
27	55,24 <sup>a</sup> ± 4,16	4,74 <sup>d</sup> ± 0,12	59,98 <sup>b</sup> ± 4,04
33	57,01 <sup>a</sup> ± 0,53	2,99 <sup>d</sup> ± 2,22	59,99 <sup>b</sup> ± 2,75
40	54,63 <sup>a</sup> ± 1,26	2,85 <sup>d</sup> ± 2,33	57,48 <sup>b</sup> ± 1,07

Médias seguidas de desvio padrão com letras diferentes na mesma coluna diferem significativamente entre si a nível de 5% pelo teste de Tukey.

Nd = não detectado

O pH, inicialmente em torno de 6,03 para o alho *in natura* e de 5,23 para a cebola *in natura* sofreram redução durante os processos, o que poderia desencadear a hidrólise. Segundo Nafchi *et al.* (2013), a reação de Maillard ocasiona uma diminuição do pH, o que foi observado, após 12 dias de processo, cujo pH do alho negro apresentou em torno de 4,0 sendo o mesmo também observado ao final do processo da cebola negra (Tabela A3).

Por fim, apesar da elevada umidade relativa (94,5% UR), houve alguma desidratação das amostras. Constata-se que houve redução da atividade de água das amostras até valores próximos à umidade relativa utilizada no processamento. Por outro lado, a temperatura de 80 °C, por ser bastante elevada, provoca danos no tecido da cebola, causando alguma migração de solutos até a superfície, onde estes são solubilizados pela água e podem escorrer pela superfície. A perda de solutos pode ter causado a maior redução de açúcares observada entre o início e o final do processamento de cebola (Tabela A2), o que não foi tão acentuado no alho.

Tabela A3 — Comparação do pH e atividade de água ( $a_w$ ) em função dos dias de processamento

<b>Tempo (dias)</b>	<b>Alho pH</b>	<b><math>a_w</math></b>
0 (Alho <i>in natura</i> )	6,03	0,970 <sup>a</sup> ± 0,006
3	5,61	0,968 <sup>a</sup> ± 0,001
6	5,01	0,956 <sup>b</sup> ± 0,002
9	4,66	0,947 <sup>bc</sup> ± 0,001
12	4,16	0,939 <sup>c</sup> ± 0,002
15	4,09	0,936 <sup>c</sup> ± 0,001

<b>Cebola - classe 3 (50 a 60 mm)</b>		
<b>Tempo (dias)</b>	<b>pH</b>	<b><math>a_w</math></b>
0 (Cebola <i>in natura</i> )	5,23	0,980 <sup>a</sup> ± 0,006
3	4,65	0,975 <sup>a</sup> ± 0,000
6	4,59	0,972 <sup>ab</sup> ± 0,001
9	4,70	0,964 <sup>bc</sup> ± 0,002
12	4,39	0,963 <sup>bc</sup> ± 0,001
15	4,27	0,961 <sup>c</sup> ± 0,000
21	4,35	0,959 <sup>c</sup> ± 0,000
27	4,08	0,957 <sup>c</sup> ± 0,002
33	3,99	0,956 <sup>c</sup> ± 0,001
40	3,91	0,941 <sup>d</sup> ± 0,000

Médias seguidas de desvio padrão com letras diferentes na mesma coluna diferem significativamente entre si a nível de 5% pelo teste de Tukey. Temperatura de medida ~ 25 °C.

Os ensaios realizados com cebola da classe três representaram tempos de processo muito longos devido ao grande diâmetro (50 mm a 60 mm). Ensaios realizados a 75 °C com essas cebolas, em umidades relativas de 75,58% (NaCl) demonstraram necessidade de 15 dias para atingir valor de  $L^*$  próximos de 10, enquanto a 79,17% (KCl), de 15 a 24 dias, e a 94,69% (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) foram necessários 42 dias de maturação (Tabela A4). Esses longos tempos, especialmente para as duas umidades relativas maiores, optou-se por cebolas da classe 1 cujo diâmetro é menor (diâmetro entre 4 cm e peso de 28 a 34 gramas).

Tabela A4 — Parâmetros de cor da cebola *in natura* e da cebola negra classe 2 (35 mm a 50 mm) processada a 75 °C e 75,58% UR (NaCl), 79,17% UR (KCl) e 94,69% UR (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em função dos dias de processamento

Tratamento	Tempo (dias)	<i>L</i> *	<i>a</i> *	<i>b</i> *	<i>C</i> *	<i>h</i>
75 °C 75,58% UR (NaCl)	0	59,58 ± 0,30	-7,30 ± 0,09	27,23 ± 0,58	28,19 ± 0,54	105,02 ± 0,47
	(Cebola <i>in natura</i> )					
	1	46,84 ± 0,65	3,66 ± 0,12	26,20 ± 0,28	26,46 ± 0,28	82,05 ± 0,26
	2	42,58 ± 0,23	7,05 ± 0,08	25,23 ± 0,23	26,20 ± 0,23	74,39 ± 0,15
	3	38,27 ± 0,44	8,03 ± 0,11	23,79 ± 0,28	25,11 ± 0,26	71,36 ± 0,33
	6	30,89 ± 0,35	9,10 ± 0,16	20,31 ± 0,17	22,26 ± 0,16	65,86 ± 0,44
	9	25,43 ± 0,15	9,37 ± 0,07	19,39 ± 0,28	21,54 ± 0,24	64,20 ± 0,40
	12	16,54 ± 0,15	7,70 ± 0,16	15,55 ± 0,33	17,35 ± 0,32	63,64 ± 0,58
	15	10,59 ± 0,36	6,20 ± 0,15	10,52 ± 0,35	12,21 ± 0,27	59,45 ± 1,25
	24	6,54 ± 0,16	4,76 ± 0,13	6,24 ± 0,20	7,85 ± 0,22	52,64 ± 0,61
	<i>k</i> (s <sup>-1</sup> )	0,0924 (**)	nd	0,9144 (*)	0,8719 (*)	0,0003 (***)
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0,9779	nd	0,9753	0,9738	0,8261
75 °C 79,17% UR (KCl)	0	59,58 ± 0,30	-7,30 ± 0,09	27,23 ± 0,58	28,19 ± 0,54	105,02 ± 0,47
	(Cebola <i>in natura</i> )					
	1	47,05 ± 0,64	2,85 ± 0,030	25,69 ± 0,66	25,85 ± 0,65	83,65 ± 0,72
	2	44,21 ± 0,34	6,48 ± 0,05	26,46 ± 0,09	27,24 ± 0,10	76,24 ± 0,10
	3	38,91 ± 0,34	9,70 ± 0,16	24,02 ± 0,30	25,91 ± 0,33	68,01 ± 0,15
	6	33,04 ± 0,34	8,88 ± 0,18	21,80 ± 0,33	23,54 ± 0,36	67,83 ± 0,30
	9	25,40 ± 0,36	8,38 ± 0,26	18,33 ± 0,54	20,16 ± 0,60	65,44 ± 0,21
	12	19,92 ± 0,59	8,00 ± 0,25	16,81 ± 0,29	18,62 ± 0,31	64,54 ± 0,71
	15	13,40 ± 0,30	6,81 ± 0,12	12,85 ± 0,26	14,55 ± 0,22	62,08 ± 0,72
	24	8,57 ± 0,72	5,36 ± 0,26	7,89 ± 0,57	9,54 ± 0,56	55,76 ± 1,71
	<i>k</i> (s <sup>-1</sup> )	0,0799 (**)	nd	0,0515 (**)	0,7950 (*)	0,0003 (***)
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0,9817	nd	0,9858	0,9819	0,7489
75 °C 94,69% UR (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0	59,58 ± 0,30	-7,30 ± 0,09	27,23 ± 0,58	28,19 ± 0,54	105,02 ± 0,47
	(Cebola <i>in natura</i> )					
	1	44,51 ± 1,09	4,71 ± 0,68	25,67 ± 0,59	26,10 ± 0,66	79,62 ± 1,34
	2	44,41 ± 0,26	6,18 ± 0,18	25,05 ± 0,15	25,80 ± 0,18	76,15 ± 0,33
	3	39,13 ± 0,29	7,84 ± 0,09	23,90 ± 0,23	25,15 ± 0,24	71,84 ± 0,10
	6	33,69 ± 0,46	8,94 ± 0,05	21,96 ± 0,28	23,71 ± 0,27	67,85 ± 0,22
	9	29,12 ± 0,26	9,14 ± 0,07	20,22 ± 0,21	22,19 ± 0,19	65,67 ± 0,27
	12	23,18 ± 0,11	7,78 ± 0,21	16,98 ± 0,32	18,68 ± 0,37	65,37 ± 0,33
	15	21,68 ± 0,31	7,67 ± 0,06	16,47 ± 0,26	18,17 ± 0,24	65,02 ± 0,34
	24	18,18 ± 0,15	6,89 ± 0,18	14,49 ± 0,17	16,04 ± 0,17	64,58 ± 0,64
	33	14,12 ± 0,24	6,10 ± 0,20	12,80 ± 0,15	14,18 ± 0,17	64,53 ± 0,74
	42	12,17 ± 0,25	5,98 ± 0,17	11,34 ± 0,29	12,82 ± 0,28	62,20 ± 0,80
	<i>k</i> (s <sup>-1</sup> )	0,0015 (***)	nd	0,0012 (***)	0,0010 (***)	0,0001 (***)
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0,9887	nd	0,9814	0,9833	0,4648

Médias seguidas de desvio padrão com letras diferentes na mesma coluna diferem significativamente entre si a nível de 5% pelo teste de Tukey.

Nd = não detectado, Ordem zero (\*), Primeira Ordem (\*\*), Segunda ordem (\*\*\*)



**APÊNDICE B** – Ensaio Preliminares: Método de extração mais eficaz dos compostos bioativos em cebola *in natura* e cebola negra

Em ensaios preliminares, sete diferentes soluções aquosas foram testadas para o estabelecimento do melhor método de extração dos compostos fenólicos totais em cebola *in natura* e cebola negra (Tabela B1).

A solução mais eficiente para a extração dos compostos fenólicos totais, tanto para cebola *in natura* quanto para cebola negra, foi a acetona a 70%. Em quinze dias, a umidade da cebola *in natura* de 85,7 g de água/100 g foi reduzida para 68,6 g/100 g na cebola negra. Foi observado um aumento no teor de CFT na cebola negra quando comparado à cebola *in natura*. Isso foi causado não apenas pela perda de água, mas também pela formação de CFT, devido à formação de compostos ( $\Delta C$ ) durante o processamento, apresentando conteúdo 41% maior que na cebola *in natura*.

Tabela B1 — Compostos fenólicos totais em cebola *in natura* e cebola negra e formação de compostos

<b>Soluções extratoras</b>	<b>Cebola <i>in natura</i></b> (mg GAE/g matéria seca)	<b>Cebola negra</b>	<b><math>\Delta C</math></b> (%)
<b>Etanol 90%</b>	4,83 ± 0,20	3,69 ± 0,04	76,5
<b>Metanol 80%</b>	4,50 ± 0,12	4,25 ± 0,10	94,4
<b>Acetona 70 %</b>	4,56 ± 0,02	6,46 ± 0,12	141,6
<b>Metanol 50% + Acetona 70%</b>	4,58 ± 0,09	5,52 ± 0,18	120,6
<b>Acetona 50% + Metanol 70%</b>	4,45 ± 0,14	5,54 ± 0,73	124,7
<b>Etanol 50% + Acetona 70%</b>	4,90 ± 0,20	5,58 ± 0,05	114,0
<b>Acetona 50% + Etanol 70%</b>	5,02 ± 0,14	5,74 ± 0,90	114,4

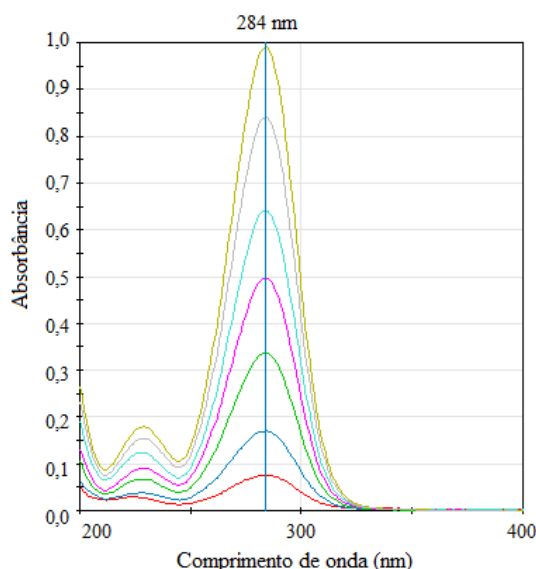
Média ± desvio padrão

## APÊNDICE C – Ensaio Preliminares: Metodologia mais adequada para a determinação do composto hidroximetilfurfural (HMF)

O composto hidroximetilfurfural (HMF), produto da reação de Maillard que provoca o escurecimento e simultaneamente apresenta atividade antioxidante (LU *et al.*, 2016), vem sendo alvo de muitos estudos que discutem sobre os efeitos nocivos e benéficos à saúde (CHIHARA *et al.*, 2013; LI, Y-X. *et al.*, 2009). No entanto, como o HMF pode ser metabolizado em 5-sulfooximetilfurfural (SMF), composto que pode ligar-se ao DNA e apresentar efeitos citotóxicos e mutagênicos, sua ingestão diária deve ser limitada (CHIHARA *et al.*, 2013), especialmente porque essa conversão em seres humanos ainda não está totalmente esclarecida (CAPUANO; FOGLIANO, 2011). Segundo a legislação brasileira, o limite permitido do composto hidroximetilfurfural (HMF) é de 60 mg/kg, em se tratando de méis (BRASIL, 2000).

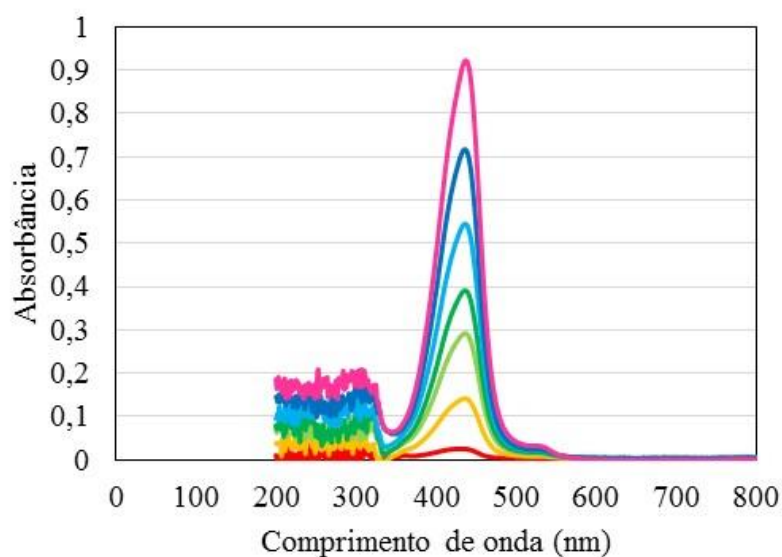
O hidroximetilfurfural absorve na região do ultravioleta, sendo que o espectro deste composto em água (solvente) apresenta duas bandas de absorção, uma muito tênue, com um máximo de absorção situado a 230 nm, e outra mais intensa, com um máximo de absorção localizado a 284 nm (Figura C1). Por outro lado, o espectro deste composto reagido com TBA (ácido tiobarbitúrico 0,025 M) e TCA (ácido tricloroacético 12%) segundo metodologia de Keeney e Bassette (1959), há o deslocamento das bandas de absorção, com um máximo de absorção localizado a 443 nm (Figura C2).

Figura C1 — Espectro de absorção do hidroximetilfurfural (HMF) em diferentes concentrações utilizando água como solvente



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura C2 — Espectro de absorção do hidroximetilfurfural (HMF) diferentes concentrações



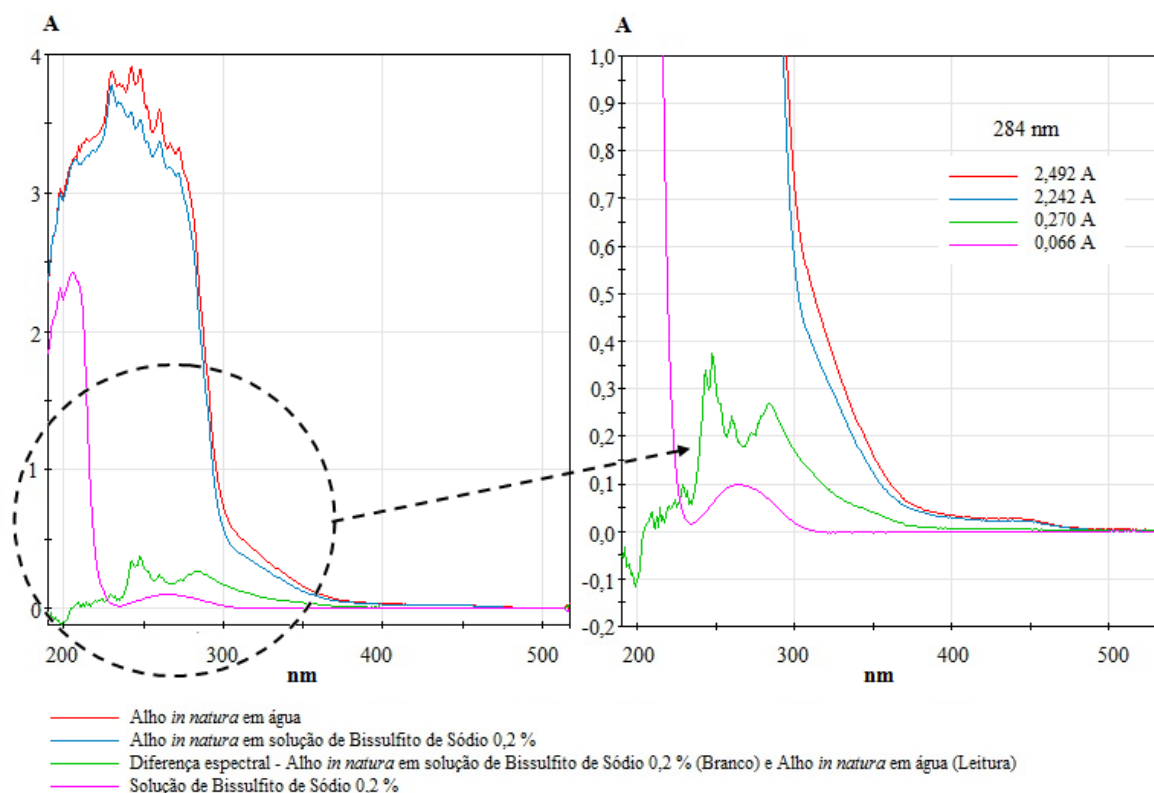
Fonte: Elaborado pelo autor

#### (a) Determinação do composto hidroximetilfurfural (HMF) pela metodologia de White (1979)

Como mencionado (item (a) Cor, Apêndice A), estabeleceu-se que o parâmetro  $L^*$  deveria atingir um valor de aproximadamente 10, pois, abaixo desse valor, percebe-se um sabor amargo (PIRES *et al.*, 2019).

Com base nos processamentos demonstrados na Tabela A2 do Apêndice A, algumas amostras foram analisadas de acordo com a metodologia de White (1979). Os resultados estão demonstrados na Tabela C1, cujo conteúdo médio de HMF obtido em alho *in natura* foi de 18,80 mg/kg de amostra, no entanto, essas amostras deveriam apresentar valores nulos ou relativamente baixos, pois as mesmas não sofreram processo de aquecimento, o que poderia levar à formação do composto (CAPUANO; FOGLIANO, 2011; MOLINA-CALLE *et al.*, 2017).

As absorbâncias obtidas no comprimento de onda de 284 nm (região muito afetada por interferentes) variaram de 0,246 a 0,260 para as amostras de alho *in natura* (Tabela C1). Porém, ao efetuar a diferença espectral, foi constatado uma banda nesse comprimento de onda (Figura 29). Portanto, esse resultado não é válido, configurando uma possível presença de compostos que interferem na leitura.

Figura C3 — Espectros para alho *in natura* utilizando metodologia de White (1979)

Fonte: Elaborado pelo autor

Por outro lado, as amostras de alho negro com três e nove dias de processamento apresentaram absorvâncias inferiores a 0,2 que implicam na perda da relação de linearidade entre a absorvância e a concentração, expressa pela aplicação da Lei de Beer-Lambert. Contudo, ao efetuar um ensaio aumentando a concentração das amostras, as absorvâncias continuaram inferiores a 0,2. A solução era muito espessa, inadequada para a análise, pois dificultava a filtração e conseqüente obtenção de quantidades maiores de amostra.

Na Tabela C1, o conteúdo médio de HMF em  $\mu\text{g}$  de HMF/g de amostra obtido em alho negro com três dias de processo foi igual a 1,76, e em 9 dias resultou em 8,39 o que demonstra grande variabilidade dos resultados (devido ao desvio padrão e ao descumprimento da lei de Beer). Para 15 dias de processamento, o alho negro apresentou um elevado conteúdo de HMF igual a 791,25. Ressalta-se que em 15 dias o valor do parâmetro  $L^*$  foi 6,03.

Tabela C1 — Média do composto hidroximetilfurfural (HMF) em alho *in natura* e alho negro em função dos dias de processamento utilizando metodologia de White (1979)

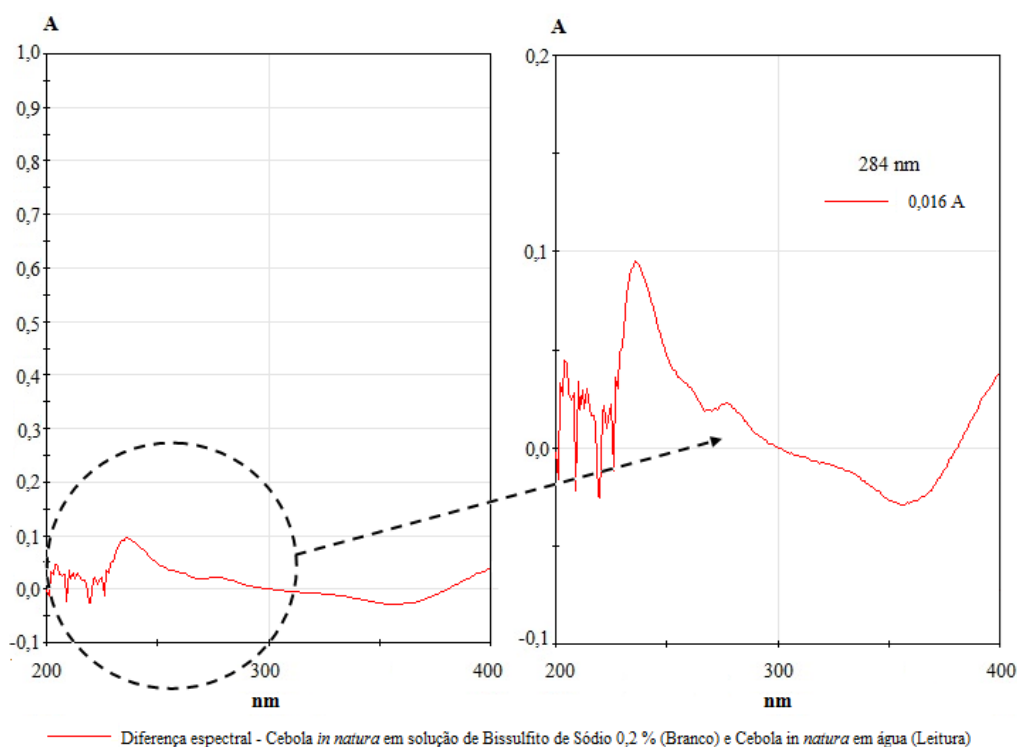
Tempo (dias)	Absorbância		HMF ( $\mu\text{g HMF/g}$ de amostra)
	284 nm	336 nm	
0 (Alho <i>in natura</i> )	0,255 $\pm$ 0,008	0,054 $\pm$ 0,008	18,80 $\pm$ 1,31
3	0,067 $\pm$ 0,015	0,048 $\pm$ 0,011	1,76 $\pm$ 0,71
9	0,117 $\pm$ 0,013	0,072 $\pm$ 0,008	8,39 $\pm$ 2,98
15	0,332 $\pm$ 0,035	0,012 $\pm$ 0,006	791,25 $\pm$ 68,49

Média  $\pm$  desvio padrão.

O conteúdo médio de HMF obtido em cebola *in natura* não foi detectado (Tabela C2). Para as amostras de cebola *in natura* foi detectada uma banda de absorção muito tênue, no comprimento de onda a 284 nm (Figura C4), porém, as absorbâncias foram próximas a zero, o que demonstra que não há HMF em cebola *in natura* e tampouco interferentes.

Na Tabela C2, os conteúdos médios de HMF em  $\mu\text{g}$  de HMF/g de amostra obtidos em cebola negra foram de 11,47 em 3 dias de processamento, 102,88 em 9 dias de processamento, 483,33 em 15 dias de processamento, 1.111,71 em 27 dias de processamento e 2.439,42 em 40 dias de processamento, sendo que com 9 dias de processamento a cebola negra já apresentava um elevado teor do composto hidroximetilfurfural.

Figura C4 — Espectros para Cebola *in natura* utilizando metodologia de White (1979)



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela C2 — Média do composto hidroximetilfurfural (HMF) em cebola *in natura* e cebola negra em função dos dias de processamento utilizando metodologia de White (1979)

Tempo (dias)	Absorbância		HMF ( $\mu\text{g}$ HMF/g de amostra)
	284 nm	336 nm	
0 (Cebola <i>in natura</i> )	0,009 $\pm$ 0,004	-	Nd
3	0,119 $\pm$ 0,034	0,007 $\pm$ 0,010	11,47 $\pm$ 0,24
9	0,420 $\pm$ 0,042	0,002 $\pm$ 0,011	102,88 $\pm$ 12,31
15	0,661 $\pm$ 0,072	0,015 $\pm$ 0,007	483,33 $\pm$ 58,37
27	0,461 $\pm$ 0,050	0,014 $\pm$ 0,009	1.111,71 $\pm$ 122,70
40	0,499 $\pm$ 0,021	0,005 $\pm$ 0,008	2.439,42 $\pm$ 45,11

Média  $\pm$  desvio padrão.

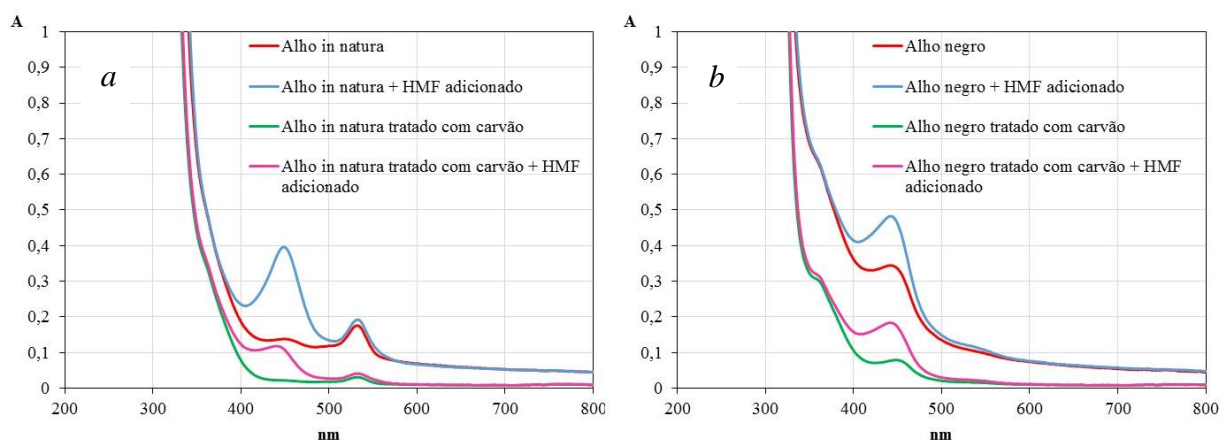
Constata-se que a metodologia de White não foi apropriada para amostras de alho negro e cebola negra, devido à dificuldade em preparar os extratos, cujas soluções eram muito viscosas, gerando dúvidas quanto à padronização e repetibilidade da análise, uma vez que apresentou algumas leituras inconsistentes.

#### **(b) Determinação do composto hidroximetilfurfural (HMF) pela metodologia de Keeney e Bassette (1959)**

##### **(b1) Com solução extratora de etanol 90%**

Utilizando a metodologia de Keeney e Bassette (1959) com uma extração constituída por solução aquosa de etanol a 90%, o conteúdo médio de HMF em alho *in natura* obtido foi de 68,45  $\mu\text{g}$  de HMF/g de amostra (Tabela C3), valor acima ao obtido através da metodologia de White (1979). Na Figura C5a, na qual as amostras foram reagidas com TCA e TBA, foi possível identificar uma banda de baixa intensidade no comprimento de onda a 443 nm. Nos testes com adição de HMF, a porcentagem de recuperação em alho *in natura* foi de 286,99%, indicando provável presença de interferentes (Tabela C3). Amostras de alho negro com nove dias de processamento também apresentaram porcentagem de recuperação acima do esperado, de 147,97%.

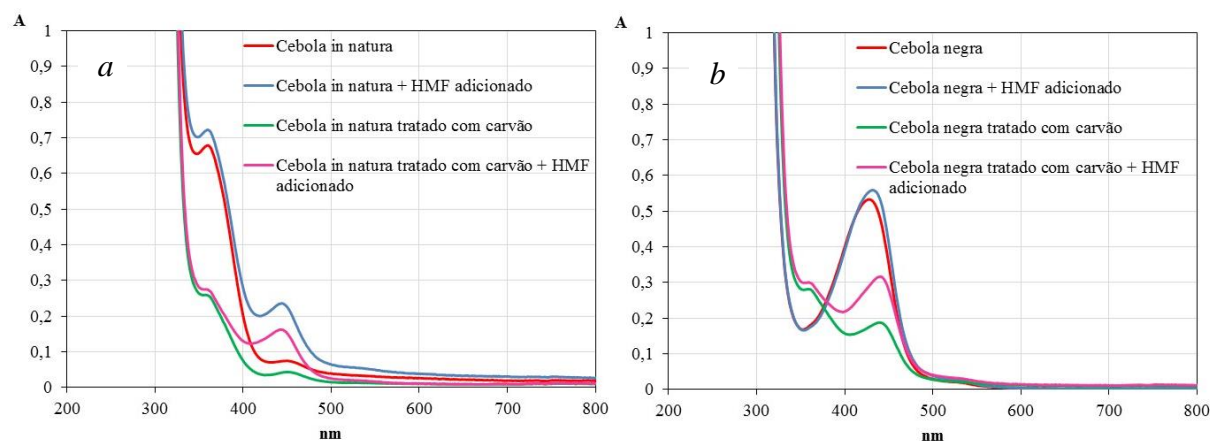
Figura C5 — Espectros das amostras de alho *in natura* (a) e alho negro (b) reagidos com TCA e TBA, com e sem tratamento com carvão ativado



Fonte: Elaborado pelo autor

Amostras de cebola também apresentaram valores de recuperação muito elevados. Em amostras de cebola *in natura* foi detectado um conteúdo médio de HMF igual a 41,19  $\mu\text{g}$  de HMF/g de amostra (Tabela C3), diferindo da metodologia de White que não detectou essa substância. Na Figura C6a, na qual, as amostras foram reagidas com TCA e TBA, observa-se uma banda de baixa intensidade no comprimento de onda a 443 nm, correspondente ao resultado mencionado acima. Similarmente ao alho, a porcentagem de recuperação do HMF em amostras de cebolas *in natura*, mostrou um valor bem acima do esperado, igual a 155,01%, assim como em amostras de cebolas negras com 27 dias de processamento, que apresentaram porcentagem de recuperação do HMF de 224,80% (Tabela C3 e Figura C6b).

Figura C6 — Espectros das amostras de cebola *in natura* (a) e cebola negra (b) reagidos com TCA e TBA, com e sem tratamento com carvão ativado



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela C3 — Média do composto hidroximetilfurfural (HMF) em alho *in natura*, cebola *in natura*, alho negro e cebola negra (extratos de etanol 90%), utilizando metodologia de Keeney e Bassette (1959)

<b>Amostras</b>	<b>HMF</b>	<b>Amostra + HMF adicionado</b>	<b>Recuperação</b>
		( $\mu\text{g HMF/g}$ de amostra)	%
<b>Alho <i>in natura</i></b>	68,45 $\pm$ 0,05	210,59 $\pm$ 14,12	286,99
<b>Alho Negro (9 dias)</b>	433,20 $\pm$ 8,19	610,99 $\pm$ 7,69	147,97
<b>Cebola <i>in natura</i></b>	41,19 $\pm$ 3,93	117,66 $\pm$ 3,87	155,01
<b>Cebola Negra (27 dias)</b>	1.956,35 $\pm$ 278,94	2.228,30 $\pm$ 253,85	224,80

Média  $\pm$  desvio padrão.

Nessas análises a solução extratora foi constituída por etanol 90%. Uma das fontes de erro experimental pode ser a solução extratora, que extrairia interferentes (como quercetina (341nm), furfural (418 nm), 5-metilfurfural (442 nm), dentre outros) distorcendo os resultados.

Portanto, a metodologia de Keeney e Bassette (1959) não se apresentou adequada às amostras de alho e cebola, quando esta foi aplicada, o que foi atribuído à sua complexidade. O alho apresentou resultados inconsistentes devido a possíveis interferências. Durante a preparação dos extratos de alho *in natura* utilizando a solução extratora de etanol 90%, houve grande dificuldade durante a filtração, uma vez que a amostra apresentou textura pegajosa, formando grúmulos. Vale ressaltar que as amostras de alho e cebola ficaram armazenadas por um longo período de tempo antes de serem efetuadas as análises de determinação do composto HMF, fator que poderia ter afetado os resultados, uma vez que o armazenamento prolongado pode induzir a formação do composto HMF, principalmente em alimentos com elevado conteúdo de carboidratos e lipídeos (FRANCISQUINI, 2016). Entretanto, a porcentagem de recuperação de HMF foi muito elevada, tanto em extratos de amostras *in natura* de alho e cebola quanto em extratos de amostras de alho negro e cebola negra, evidenciando possível interferência de outras substâncias.

**(b2) Com solução extratora de etanol 90% e utilização de carvão ativado de acordo com Zhang, J. *et al.* (2013)**

Nestes ensaios a metodologia de Keeney e Bassette (1959) foi testada com uma extração constituída por solução aquosa de etanol a 90%, porém, juntamente com o uso do carvão ativado, que é a proposta de Zhang, J. *et al.* (2013) para eliminação de interferentes. Com isso, o conteúdo médio de HMF em alho *in natura* obtido foi de 58,48  $\mu\text{g}$  de HMF/g de amostra



(Tabela C4), valor inferior ao método utilizado anteriormente (item (b1)), sendo que essas amostras também não apresentaram valores nulos, possivelmente devido às leituras inconsistentes com absorbâncias muito baixas, inferiores a 0,2. Analisando a varredura espectral (Figura C5a), a banda de baixa intensidade obtida no comprimento de onda a 443 nm pela metodologia de Keeney e Bassette (1959), foi eliminada com a aplicação do carvão ativado, indicando que as leituras das amostras *in natura* são pouco afetadas por interferentes, como mostra a Tabela C4, cuja porcentagem de recuperação do HMF foi de 111,72%. Com nove dias de processamento o conteúdo médio de HMF em alho negro foi de 448,72 µg de HMF/g de amostra, também demonstrando que as amostras foram pouco afetadas por interferentes, cuja porcentagem de recuperação do HMF foi de 121,33%.

Por outro lado, o conteúdo médio de HMF em cebola *in natura* utilizando carvão ativado foi de 63,71 µg de HMF/g de amostra (Tabela C4), valor pouco acima ao obtido pelo método de Keeney e Bassette (1959) sem o uso do carvão ativado, possivelmente devido à quantidade utilizada de carvão ativado ter sido insuficiente para eliminação de todos os possíveis interferentes e devido às leituras inconsistentes com absorbâncias muito baixas, inferiores a 0,2. Isso pode ser constatado através da varredura espectral (Figura C6a), no qual, ainda é possível identificar uma banda de baixa intensidade no comprimento de onda a 443 nm, indicando que as leituras das amostras *in natura* podem ter sido afetadas por interferentes, como mostra o cálculo de recuperação do HMF de 135,12%. Com vinte e sete dias de processamento o conteúdo médio de HMF em cebola negra foi de 1.012,10 µg de HMF/g de amostra, também demonstrando que as amostras podem ter sido afetadas por interferentes, cuja recuperação do HMF foi de 165,49% (Tabela C4 e Figura C6b).

Tabela C4 — Média do composto hidroximetilfurfural (HMF) em alho *in natura*, cebola *in natura*, alho negro e cebola negra (extratos de etanol 90%), utilizando metodologia de Keeney e Bassette (1959) utilizando carvão ativado para eliminação de interferentes de acordo com Zhang, J. *et al.* (2013)

<b>Amostras</b>	<b>HMF</b>	<b>Amostra + HMF adicionado</b>	<b>Recuperação</b>
	(µg de HMF/g de amostra)		%
<b>Alho <i>in natura</i></b>	58,48±31,66	305,70±65,12	111,72
<b>Alho Negro (9 dias)</b>	448,72±61,83	1.100,10±70,09	121,33
<b>Cebola <i>in natura</i></b>	63,71±3,98	361,56±2,05	135,12
<b>Cebola Negra (27 dias)</b>	1.012,10±100,23	1.907,25±334,12	165,49

Média ± desvio padrão.

Constata-se que a metodologia de Keeney e Bassette (1959) juntamente com a metodologia de Zhang, J. *et al.* (2013), apesar de apresentar resultados razoáveis com amostras de alho, também não foi considerada adequada, pois a metodologia apresenta várias etapas passíveis de erros experimentais. O carvão ativado, além de eliminar os interferentes, também retira parte do composto HMF, fazendo-se necessário correlacionar duas curvas-padrão (com e sem adição de carvão ativado) para compensar o HMF perdido para o carvão. Além disso, durante o processo de ebulição, parte do solvente é facilmente perdida, sendo necessária uma correção do volume.

### **(b3) Com solução extratora de metanol e acetona para alho e de acetona para cebola e utilização de curva com adição de padrão**

A metodologia de Keeney e Bassette (1959) foi novamente avaliada, porém, com os solventes selecionados para extração de compostos fenólicos e antioxidantes. Os solventes selecionados como solução extratora para o alho foram as soluções aquosas de metanol 50% (primeira extração) + acetona 70% (segunda extração) (PIRES, 2014). Para a cebola, foi utilizada uma solução aquosa de acetona 70% (primeira e segunda extração).

Para avaliar a recuperação, foi aplicada a metodologia de adição de padrão às amostras. Essa metodologia elimina ou minimiza possíveis interferências, sendo apropriada para amostras cuja composição é complexa e que afeta o sinal analítico (HARRIS, 2005).

Na Tabela C5 foram comparados os resultados obtidos em amostras sem adição de padrão, cujo analito é calculado por meio de uma curva padrão desse mesmo analito.

Constata-se que o conteúdo médio de HMF em alho *in natura* obtido sem adição de padrão foi de 75,29 µg de HMF/g de amostra, valor próximo ao obtido através da curva de adição de padrão que foi de 86,32 µg de HMF/g de amostra, indicando que as amostras foram pouco afetadas por interferentes. Por outro lado, a metodologia acusa presença de HMF em amostras de alho *in natura*, o que é característico de alimentos com elevado conteúdo de açúcares que são expostos a temperaturas altas e a longos períodos de armazenamento (ANDRADE, 2014). A semelhança também foi observada nas amostras de alho negro, com 4 dias de processamento, cujo o conteúdo médio de HMF foi de 286,91 µg de HMF/g de amostra, valor semelhante ao obtido através da curva de adição de padrão que foi de 291,16 µg de HMF/g de amostra, indicando que as análises não foram afetadas por interferentes.

Já para as amostras de cebola *in natura*, o conteúdo médio de HMF obtido através da curva padrão foi de 24,52 µg de HMF/g de amostra, valor semelhante ao obtido através da curva

de adição de padrão que foi de 24,12 µg de HMF/g de amostra. Esses valores inferiores poderiam ser indicativos de que a cebola é armazenada por períodos inferiores aos do alho. O mesmo foi observado nas amostras de cebola negra, com 15 dias de processamento, no qual, o conteúdo médio de HMF obtido através da curva padrão foi de 375,78 µg de HMF/g de amostra valor semelhante ao obtido através da curva de adição de padrão que foi de 383,16 µg de HMF/g de amostra.

Tabela C5 — Média do composto hidroximetilfurfural (HMF) em alho *in natura* e alho negro (80 °C – NaCl) em extratos de metanol e acetona e em cebola *in natura* (cebolas classe 2 – 35 a 50 mm) e cebola negra (75 °C – NaCl) em extratos de acetona, utilizando metodologia de Keeney e Bassette (1959)

Amostras	HMF	HMF
		Curva de adição de padrão (µg HMF/g amostra)
<b>Alho <i>in natura</i></b>	75,29±1,79	86,32±4,74
<b>Alho Negro (4 dias)</b>	286,91±26,05	291,16±32,11
<b>Cebola <i>in natura</i></b>	24,52±0,61	24,12±2,72
<b>Cebola Negra (15 dias)</b>	375,78±3,70	383,16±14,80

Média ± desvio padrão.

A metodologia de Keeney e Bassette (1959) mostrou-se adequada às amostras de alho e cebola, uma vez que foram encontrados valores semelhantes entre os resultados obtidos através da curva analítica e da curva com adição de padrão. Contudo, para os ensaios definitivos os resultados foram obtidos somente através da curva padrão, uma vez que foi comprovado que as amostras não são afetadas por possíveis interferentes.