

# RESSALVA

Atendendo solicitação da autora,  
o texto completo desta tese será  
disponibilizado somente a partir  
de 04/12/2020



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).

Essa ficha não pode ser modificada.

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 — Ensaio realizado 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 (ICHIKAWA *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.

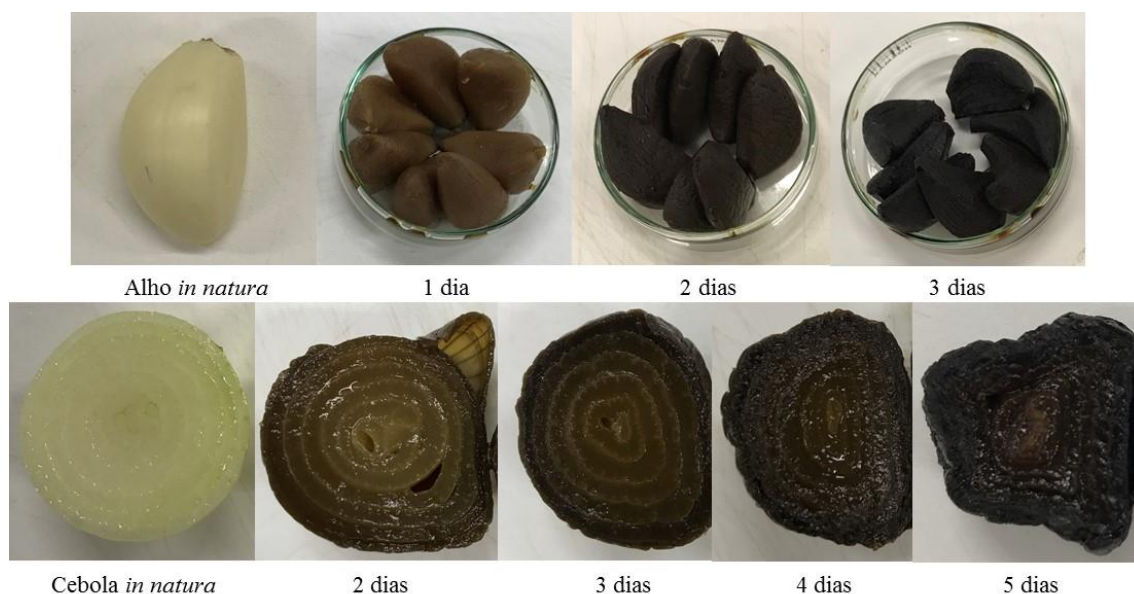
Vários tratamentos têm sido propostos a fim de reduzir o odor pungente do alho e da cebola. O extrato de alho obtido de fatias imersas em solução de etanol-água por mais de 10 meses à temperatura ambiente pode reduzir muito a irritação e toxidade do extrato de alho fresco (MORIHARA *et al.*, 2006). Tratamentos 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; BORNICK, 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 isoterms 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 isoterms 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).

## 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.; PATTABIRAMAN T. 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 N° 11 de 20 de outubro de 2000.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Abastecimento. Regulamento Técnico Mercosul de Identidade e Qualidade da Alho. Portaria N° 242 de 17 de setembro de 1992.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Abastecimento. Regulamento Técnico Mercosul de Identidade e Qualidade da Cebola. Portaria N° 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.

SHOAIIB, *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.