

**AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE CAROTENÓIDES DE ABÓBORA,  
MANDIOCA E BATATA DOCE**

Priscila do Nascimento  
Engenheira de Alimentos

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mieko Kimura  
Orientadora

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida Mauro  
Co-orientadora

Junho/2006

São José do Rio Preto – SP

PRISCILA DO NASCIMENTO

**AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE CAROTENÓIDES DE ABÓBORA,  
MANDIOCA E BATATA DOCE**

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências,  
Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual  
Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São  
José do Rio Preto, para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia e Ciência de Alimentos (Área de  
concentração: Ciência e Tecnologia de Alimentos).

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mieko Kimura

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida Mauro

São José do Rio Preto

2006

Nascimento, Priscila.

Avaliação da retenção de carotenóides de abóbora, mandioca e batata doce / Priscila do Nascimento. - São José do Rio Preto: [s.n.], 2006  
67 f.; 30 cm.

Orientador: Mieko Kimura

Co-orientador: Maria Aparecida Mauro

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,

Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia de alimentos. 2. Carotenóides - Retenção. 3. Abóbora.  
4. Mandioca. 5. Batata doce. I. Kimura, Mieko. II. Mauro, Maria  
Aparecida. III. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências,  
Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 664

PRISCILA DO NASCIMENTO

**AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE CAROTENÓIDES DE ABÓBORA,  
MANDIOCA E BATATA DOCE**

COMISSÃO JULGADORA  
DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mieko Kimura - Orientadora

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristiane Hess de Azevedo Meleiro - Titular

---

Prof. Dr. José Antonio Gomes Vieira - Titular

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patricia Maria Onofre Colombo Silva - Suplente

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Neuza Jorge - Suplente

São José do Rio Preto, 28 de junho de 2006

Aos meus pais, Antonio e Isaura, e à minha amiga Lidia  
pelo apoio incondicional

dedico

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pelo dom da vida e oportunidade de crescimento moral, espiritual e intelectual.

À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Mieko Kimura pelo incentivo, estímulo ao desenvolvimento do raciocínio científico, pelas cobranças, às vezes nem tão sutis, para realização de um bom trabalho e sobretudo pelos ensinamentos que levo para minha vida pessoal.

À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Aparecida Mauro pela co-orientação deste trabalho e valiosas sugestões pela ocasião de participação da banca de qualificação.

Aos Profs. Drs. Cristiane Hess de Azevedo Meleiro, José Antonio Gomes Vieira, Patricia Maria Onofre Colombo Silva e Neuza Jorge pela disposição em participar da banca examinadora, e empenho na correção da dissertação.

À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Lidia Maria de Almeida Plicas pela participação na banca de qualificação, pela amizade, companheirismo e sugestões para a elaboração da tese.

À Alice pela compreensão, a Maria Elena por zelar pelo meu bem estar físico e psicológico, e à minha amiga Luciene pela paciência e incentivo.

Aos colegas da pós-graduação e às companheiras das jornadas no laboratório, Naiara, Ellen e Natália que tanto me auxiliaram.

A todos os professores, técnicos e funcionários do DETA que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

À Fapesp pelo auxílio financeiro ao projeto e ao Harvest-Plus pela bolsa de pesquisa.

"O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com  
que acontecem.  
Por isso, existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas  
incomparáveis."

(FERNANDO PESSOA)

## SUMÁRIO

Resumo .....	i
Abstract .....	iii
Capítulo 1. Retenção de carotenóides durante a secagem de alimentos: revisão bibliográfica .....	1
1. Introdução .....	2
2. Estruturas, propriedades e funções dos carotenóides .....	2
3. Principais fontes brasileiras de carotenóides importantes para a saúde .....	9
4. Efeito do processamento nos carotenóides .....	10
4.1. Efeito da secagem .....	11
4.2. Efeito do branqueamento .....	14
4.3. Efeito da desidratação osmótica .....	16
5. Referências bibliográficas .....	19
Capítulo 2. Avaliação da retenção de carotenóides de abóbora durante a secagem: efeito do branqueamento, pré-tratamento osmótico e temperatura de secagem .....	26
Resumo .....	27
1. Introdução .....	28
2. Objetivos.....	29
3. Materiais e métodos .....	30
3.1. Materiais .....	30
3.2. Processamento .....	30
3.2.1. Corte, descascamento e fatiamento .....	31
3.2.2. Branqueamento .....	32
3.2.3. Desidratação osmótica .....	32
3.2.4. Secagem .....	33
3.3. Métodos analíticos .....	33
3.3.1. Determinação de carotenóides totais .....	33
3.3.2. Determinação de $\alpha$ -caroteno e $\beta$ -caroteno por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) .....	34
3.3.2.1. Preparo dos extratos para análise cromatográfica .....	35

3.3.2.2. Condições cromatográficas .....	35
3.3.2.3. Identificação e quantificação .....	36
3.3.2.4. Isolamento de padrões por cromatografia em coluna aberta ..	36
3.3.2.5. Verificação da pureza.....	36
3.3.2.6. Confirmação da identidade dos padrões isolados .....	37
3.3.2.7. Cromatografia em camada delgada.....	38
3.3.2.8. Cálculo das concentrações dos padrões .....	38
3.3.2.9. Preparo da mistura de padrões e construção da curva padrão	39
3.3.3. Cálculo da retenção de carotenóides .....	39
3.3.4. Determinação de umidade .....	39
4. Resultados e discussão .....	40
5. Conclusões .....	45
6. Referências bibliográficas .....	46
Capítulo 3. Efeito do cozimento, fritura e secagem no teor de $\beta$ -caroteno de mandioca e batata doce .....	48
Resumo .....	49
1. Introdução .....	50
2. Objetivos .....	53
3. Materiais e métodos .....	53
3.1. Materiais .....	53
3.2. Métodos.....	53
3.2.1. Preparo das amostras de batata doce .....	53
3.2.2. Preparo das amostras de mandioca .....	54
3.2.3. Avaliação da retenção de $\beta$ -caroteno .....	55
3.2.4. Quantificação de $\beta$ -caroteno por CLAE .....	56
3.2.5. Condições cromatográficas .....	56
3.2.6. Identificação e quantificação .....	57
4. Resultados e discussão .....	57
4.1. Retenção de $\beta$ -caroteno de batata doce durante o preparo doméstico .....	57
4.2. Retenção de $\beta$ -caroteno da mandioca durante o preparo doméstico .....	61
4.3. Retenção de $\beta$ -caroteno de batata doce e mandioca durante a secagem ...	63
5. Conclusões .....	65
6. Referências bibliográficas .....	66

## RESUMO

A secagem com ar aquecido é uma das técnicas mais conhecida e simples de conservação, mas que pode prejudicar a qualidade sensorial e nutricional dos alimentos. A atrativa coloração de muitos alimentos se deve a presença de carotenóides cuja importância para manutenção da saúde é mundialmente reconhecida. No entanto, a estrutura altamente insaturada responsável pelas suas propriedades, torna os carotenóides susceptíveis à degradação durante o processamento.

No presente trabalho, a retenção de  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno de fatias de abóbora, submetidas ao processo de secagem foi avaliada, verificando o efeito do branqueamento (98 °C/2 min), pré-tratamento osmótico com solução de sacarose (40%) e da temperatura de secagem (60 °C, 70 °C e 80 °C). Secagem direta sem pré-tratamento acarretou perdas consideráveis de  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno (17% - 18% e 11% - 13%, respectivamente), todavia, diferenças na retenção desses carotenóides devido à diferença de temperatura não foram observadas.  $\alpha$ -Caroteno e  $\beta$ -caroteno permaneceram estáveis durante o branqueamento. A desidratação osmótica provocou perda de aproximadamente 5% dos dois carotenóides. No entanto, o branqueamento e tratamento osmótico realizados previamente à secagem melhoraram a retenção de  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno durante a secagem, exceto para a temperatura de 80 °C na qual a amostra branqueada apresentou menor retenção.

Devido à grande presença de mandioca e batata doce na alimentação básica de muitos países em desenvolvimento e sua importância como fonte de vitamina A principalmente das populações mais carentes, a retenção de  $\beta$ -caroteno durante o cozimento, fritura e secagem foi avaliada utilizando amostras pareadas analisadas por CLAE. A retenção do  $\beta$ -caroteno variou (2 ensaios) de 87% a 88% na batata doce cozida por 20 minutos. Como esperado a retenção das amostras fritas (67% - 68%) foi menor do que nas amostras cozidas devido à temperatura mais alta utilizada nessa forma de

preparo. A mandioca apresentou menor retenção de  $\beta$ -caroteno em ambos os processos quando comparado à batata doce. A porcentagem de retenção foi de 79% - 82% para amostras cozidas e 54% - 56% para as fritas.

## ABSTRACT

Hot air drying is one of the best known and simplest of the conservation techniques, but which harm the sensory and nutritional qualities of foodstuff. Many foods owe their attractive colouring to the carotenoid's presence, which is known as being important for good health. None-the-less, the highly unsaturated structure responsible for its properties makes the carotenoids susceptible to process degradation.

In this work, during the drying, the  $\alpha$ -carotene e  $\beta$ -carotene retention in sliced squash was evaluated, verifying the effect of blanching (98°C/2 min), osmotic pre-treatment with sucrose solution (40%) and drying temperature (60°C, 70°C e 80°C). Drying without pre-treatment caused considerable losses of  $\alpha$ -carotene e  $\beta$ -carotene (17% - 18% e 11% - 13%, respectively), however, variances in carotenoid's retention due to different temperature were not observed. During blanching,  $\alpha$ -Carotene e  $\beta$ -carotene remained stable. Osmotic dehydration caused, in both carotenoids, an approximate loss of 5%. Even so, blanching and osmotic treatment done previously to drying improved the  $\alpha$ -carotene e  $\beta$ -carotene retention during the process, except at 80°C where the blanched sample showed lower retention.

Cassava and sweetpotato are staple foods in many developing countries and an important vitamin A source, principally among the poorer population. Because of this,  $\beta$ -carotene retention during cooking, frying and drying were evaluated using paired samples analyzed by HPLC. The retention of  $\beta$ -carotene varied (2 trials) from 87% to 88 % in sweetpotatoes cooked for 20 minutes. As expected, the retention of fried samples (66% - 67%) was lower than boiled samples due the higher temperature of this preparation. Cassava presented lower retention of  $\beta$ -carotene in both processes when compared to sweetpotato. The retention percentage was 78-81 for boiled and 54-56 for fried samples.

# **Capítulo 1**

**Retenção de carotenóides durante a secagem  
de alimentos: revisão bibliográfica**

## **1. INTRODUÇÃO**

O estudo dos carotenóides sempre se destacou pela sua importância na alimentação humana como fonte de vitamina A e pela sua ação antioxidante que está relacionada com a diminuição do risco de doenças degenerativas como alguns tipos de câncer, doenças cardiovasculares, degeneração macular e formação de catarata, proteção das mucosas gástricas, além do seu uso comercial como corante natural.

Reconhecidas como as principais fontes de carotenóides importantes para a saúde humana, as frutas e demais vegetais *in natura* foram intensivamente estudados, tanto no Brasil quanto no exterior.

No entanto, a sazonalidade e a distância entre a região produtora e consumidora que dificulta o acesso às frutas e outros vegetais frescos por parte da população, bem como, a perecibilidade desses alimentos devido ao elevado teor de água, tornam o processamento imprescindível para preservação dos mesmos, a fim de possibilitar o seu consumo de forma regular e em quantidades adequadas durante o ano todo.

Aliado às evidências de maior biodisponibilidade dos carotenóides em alimentos processados e tendo conhecimento da susceptibilidade dos mesmos à degradação quando expostos ao calor, luz e oxigênio, estudos envolvendo o efeito do processamento e avaliação da composição de carotenóides em alimentos processados, vem sendo bastante estudados.

## **2. ESTRUTURAS, PROPRIEDADES E FUNÇÕES DOS CAROTENÓIDES**

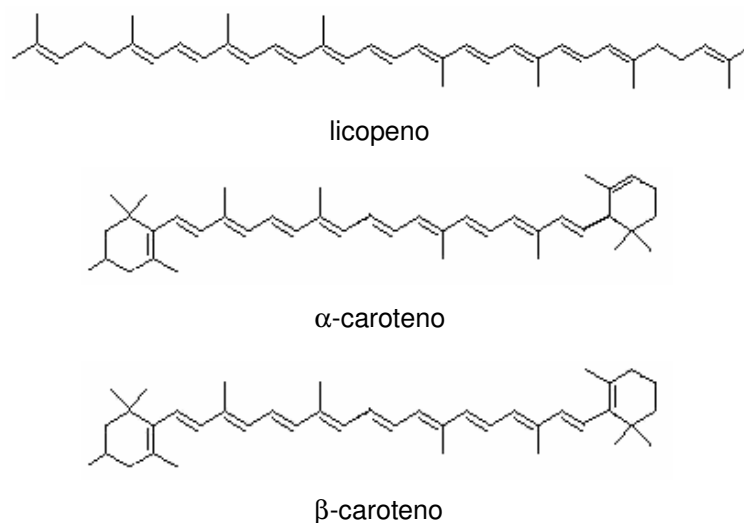
Os carotenóides estão entre os pigmentos mais encontrados na natureza com uma estimativa de produção de 100 milhões de toneladas por ano (FRASER; BRAMLEY, 2004). Eles estão presentes em todos organismos fotossintéticos e são responsáveis por muitas das cores, que vão do amarelo ao vermelho, de muitas frutas, flores, legumes e

hortaliças, tubérculos, animais (pássaros, insetos, peixes e crustáceos) e microrganismos (leveduras).

A estrutura básica dos carotenóides é de um tetraterpeno ( $C_{40}$ ), formado por oito unidades isoprenóides ( $C_5H_8$ ) unidas por ligações tipo “cabeça-cauda”, com exceção da posição central onde a ligação é do tipo “cauda-cauda” (PFANDER, 1987).

Essa estrutura pode ser modificada de várias maneiras através de hidrogenação, dehidrogenação, ciclização, migração de dupla ligação, encurtamento ou extensão da cadeia, rearranjo, isomerização, introdução de substituintes ou combinações de processos, resultando nos mais de 600 carotenóides naturais até hoje isolados e identificados (RODRIGUEZ-AMAYA, 1993).

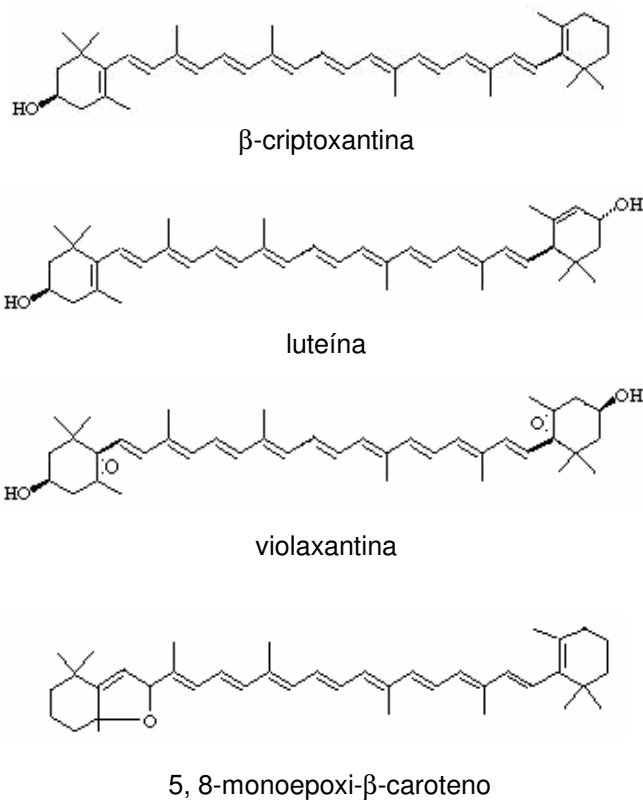
Os carotenóides constituídos apenas de carbono e hidrogênio são chamados de carotenos. Esses hidrocarbonetos podem ser acíclicos como o licopeno ou cíclicos como o  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno (**Figura 1**).



**Figura 1.** Estruturas de carotenóides acíclicos e cíclicos

Carotenóides que contém oxigênio são chamados xantofilas. Os substituintes mais comuns são os grupos hidroxilas como o da  $\beta$ -criptoxantina (mono-hidroxilado) e

luteína (di-hidroxilado) e grupos epóxi como da violaxantina e 5,8-monoepoxi- $\beta$ -caroteno (Figura 2).

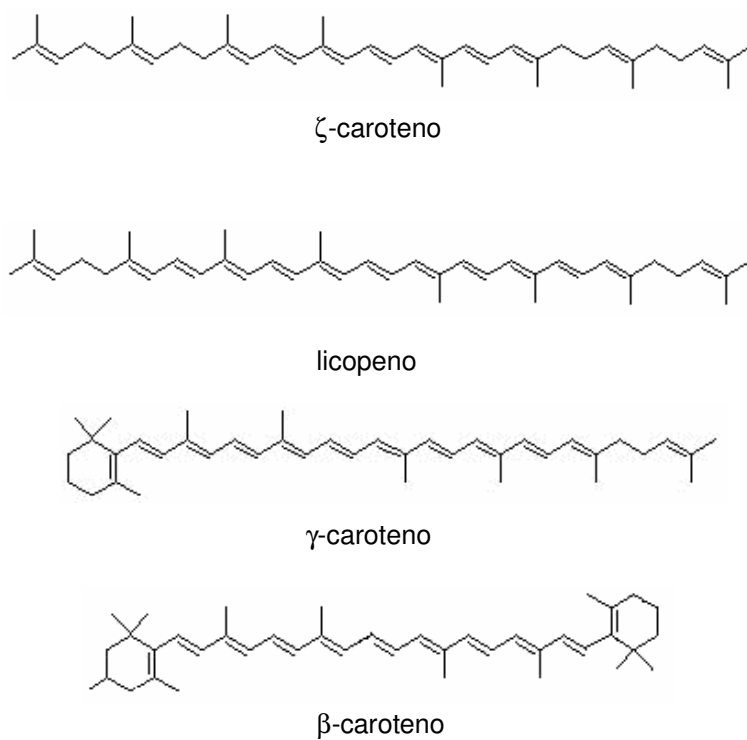


**Figura 2.** Estruturas de xantofilas

As propriedades físico-químicas, funções e ações dos carotenóides estão intimamente ligadas às suas estruturas.

A capacidade de absorver luz na região visível e, conseqüentemente o poder corante dos carotenóides, deve-se ao sistema dessas duplas ligações conjugadas presente em suas estruturas. Pelo menos sete duplas ligações conjugadas são necessárias para que um carotenóide seja colorido, como no caso do  $\zeta$ -caroteno que confere uma coloração amarela ao maracujá. À medida que o sistema conjugado vai sendo estendido, a cor também se intensifica; portanto, o licopeno com 11 duplas

ligações conjugadas, colore o tomate de vermelho. A ciclização coloca as duplas ligações que se encontram dentro dos anéis, fora do plano daquelas da cadeia poliênica, diminuindo a sua coloração. Assim, o  $\gamma$ -caroteno, com uma dupla ligação conjugada localizada no anel, é laranja-avermelhado, enquanto o  $\beta$ -caroteno, com duas destas ligações em anéis, é laranja (cenoura), embora ambos tenham 11 duplas ligações conjugadas como o licopeno (RODRIGUEZ-AMAYA, 1997) (**Figura 3**).

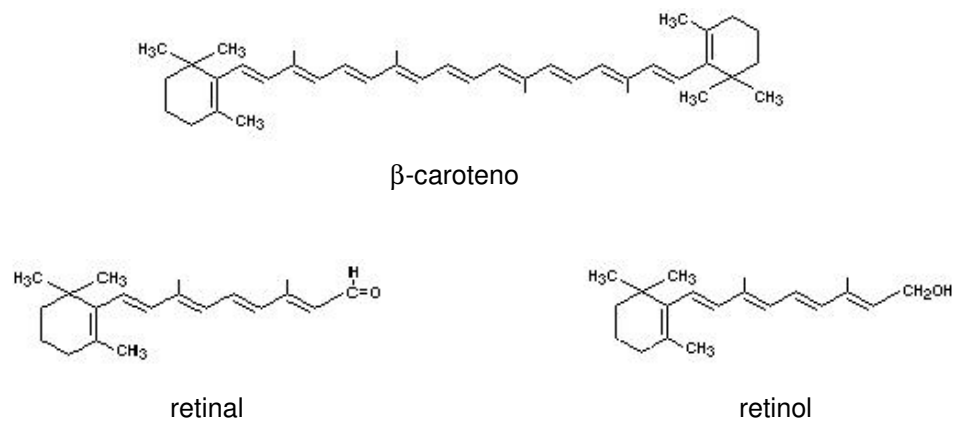


**Figura 3.** Estruturas de carotenóides associadas à cor de vegetais

Além do poder corante, funções e ações biológicas têm sido atribuídas aos carotenóides, sendo a atividade pró-vitáminica A, a função fisiológica mais conhecida. Em países em desenvolvimento, onde os produtos de origem animal (fontes de vitamina A pré-formada) não são economicamente acessíveis a grande parte da população, a vitamina A da dieta é proveniente principalmente das pró-vitaminas A. A ingestão de pró-

vitamina A tem a vantagem desta ser apenas bioconvertida pelo organismo quando há carência, evitando-se assim a hipervitaminose. Os carotenóides que podem ser convertidos em vitamina A são aqueles que possuem pelo menos um anel  $\beta$ -ionona não substituído, ligado a uma cadeia poliênica conjugada de no mínimo 11 carbonos.

A transformação dos carotenóides pró-vitamínicos em vitamina A ocorre por clivagem central (mecanismo principal), onde o carotenóide é dividido ao meio, formando duas moléculas de retinal no caso do  $\beta$ -caroteno ou uma molécula no caso dos demais carotenóides pró-vitamínicos A, que são posteriormente transformadas em retinol. Alternativamente, pode ocorrer clivagem excêntrica em que segmentos são retirados de uma das extremidades da molécula do carotenóide, formando apocarotenóides e eventualmente retinal (OLSON, 1999 apud Niizu, 2003).



**Figura 4.** Transformação de  $\beta$ -caroteno em vitamina A

Assim, dos mais de 600 carotenóides, identificados e presentes na natureza, apenas cerca de 50, possuem a habilidade de serem precursores da vitamina A (GOODWIN; BRITTON, 1988). O  $\beta$ -caroteno é o mais ativo (100% de atividade), enquanto  $\gamma$ -caroteno,  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -zeacaroteno,  $\beta$ -criptoxantina e  $\alpha$ -criptoxantina apresentam apenas 50% de atividade.

Além da atividade pró-vitáminica A, os carotenóides desempenham outras funções biológicas como fortalecimento do sistema imunológico, diminuição do risco de doenças degenerativas como doenças cardiovasculares e certos tipos de câncer, prevenção de degeneração macular e formação de catarata.

Experimentos com culturas de células *in vitro* demonstrando que os carotenóides inibem a transformação e proliferação de células, assim como regulam a manifestação de certos genes, indicam o efeito protetor contra carcinogênese (COLLINS, 2001).

De acordo com Dorgan (1998), altos níveis de licopeno sérico estão associados com a diminuição do risco de câncer de mama. Também, o efeito benéfico da ingestão de licopeno na diminuição dos riscos de câncer de próstata foi relatado por Giovannucci (1995, 1999) e Van Breemen et al (2002). Chen et al (2001) mostraram que uma dieta rica em produtos de tomate pode reduzir danos oxidativos do DNA do leucócito e danos oxidativos nos tecidos da próstata em pacientes já diagnosticados com câncer de próstata, sugerindo que tais alimentos podem ser usados no tratamento do câncer de próstata, bem como na sua prevenção. No entanto, apesar do licopeno ser o carotenóide com maior poder antioxidante, os estudos não são conclusivos de que seja o único composto presente no tomate que contribui para esse efeito protetor. Esse efeito parece ser devido à associação de carotenóides e outros fitoquímicos encontrados nas frutas.

Estudos epidemiológicos recentes correlacionando carotenóides (especialmente  $\beta$ -caroteno) e desenvolvimento de doenças cardiovasculares, mantém a hipótese que os carotenóides têm potencial preventivo (KOHLMEIER; HASTINGS, 1995). O consumo de produtos processados de tomate reduz a sensibilidade de lipoproteínas a danos oxidativos (HADLEY; CLINTON; SCHWARTZ, 2002) e o baixo licopeno sérico está associado com o aumento do risco de ocorrência de aterosclerose vascular em homens de meia idade (RISSANEN et al, 2002). Por outro lado, outros estudos têm demonstrado pequeno ou nenhum efeito do  $\beta$ -caroteno na redução da mortalidade por doenças cardíacas ou derrame cerebral (COOPER; ELDRIDGE; PETERS, 1999).

Nenhum efeito protetor do  $\beta$ -caroteno sobre o desenvolvimento de eritema de pele foi observado por Garmyn et al (1995). No entanto, Gollnick et al (1996) observaram resultados satisfatórios para o menor desenvolvimento de psoríase em estágio inicial com suplementação de  $\beta$ -caroteno. Stahl et al (2000) demonstraram que a combinação dietética de  $\beta$ -caroteno com vitamina E é mais efetiva que o  $\beta$ -caroteno isoladamente, enquanto, Eichler; Sies; Stahl (2002) mostraram que a peroxidação lipídica UV-induzida dos fibroblastos das células da pele humana, *in vitro* foi diminuída pela adição de  $\beta$ -caroteno, licopeno ou luteína.

Doenças relacionadas à visão, associadas à idade tais como catarata e degeneração macular, são problemas comuns que atravessam o mundo. Em ambos os casos, há evidências de que carotenóides específicos na dieta podem reduzir a incidência dessas doenças, provavelmente pela extinção de espécies de oxigênio ativo.

De acordo com Bone et al (1977), a mácula dos olhos contém alto conteúdo de luteína e zeaxantina, que a protegem dos danos induzidos pela luz e eliminam os radicais formados nos fotorreceptores.

Dados epidemiológicos prospectados acima de 8 anos mostraram um risco abaixo de 19% de catarata em homens que consomem altos níveis de luteína e zeaxantina (BROWN, 1999). Uma pesquisa aleatória, com médicos americanos, durante aproximadamente 12 anos, mostrou que a suplementação de  $\beta$ -caroteno não foi significativamente benéfica e nem prejudicial com relação ao risco de catarata, porém em um subgrupo, com fumantes, as análises mostraram um possível efeito benéfico da suplementação de  $\beta$ -caroteno, atenuando o risco excessivo de catarata em fumantes por volta de 26% (CHRISTEN, 2003).

Schalch et al (2000) publicaram uma revisão onde estudos epidemiológicos e testes de intervenção clínica controlada indicam que ingestão de luteína e zeaxantina, seja em alimentos ou através de suplementos, podem especificamente aumentar seus

níveis na mácula ou no sangue, e estão correlacionados com a redução do risco de degeneração macular.

### **3. PRINCIPAIS FONTES BRASILEIRAS DE CAROTENÓIDES IMPORTANTES PARA A SAÚDE**

As principais fontes brasileiras de  $\beta$ -caroteno são o buriti (360  $\mu\text{g/g}$ ) (GODOY; RODRIGUEZ-AMAYA, 1995), batata doce variedade Acadian e Centennial (218 e 149  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente) (ALMEIDA-MURADIAN; PENTEADO, 1992), abóbora variedade Baianinha (150  $\mu\text{g/g}$ ) (ARIMA; RODRIGUEZ-AMAYA, 1990), caruru (110  $\mu\text{g/g}$ ) (MERCADANTE; RODRIGUEZ-AMAYA, 1990) e tucumã (107  $\mu\text{g/g}$ ) (GODOY; RODRIGUEZ-AMAYA, 1994), além da cenoura, outras variedades de abóbora no estado maduro (Menina Verde e Goianinha), bocaiúva e verduras nativas como a taioba, serralha e mentruz. Além de  $\beta$ -caroteno, o buriti, a cenoura e algumas variedades de abóbora apresentam também conteúdos significativos de  $\alpha$ -caroteno.

A  $\beta$ -criptoxantina, outra pró-vitamina A, pode ser encontrada em concentrações apreciáveis na pitanga (49  $\mu\text{g/g}$ ) (CAVALCANTE; RODRIGUEZ-AMAYA, 1992), cajá (16  $\mu\text{g/g}$ ) (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA, 1989) e mamão (9,7  $\mu\text{g/g}$ ) (KIMURA; RODRIGUEZ-AMAYA; YOKOYAMA, 1991).

Atualmente considerado o carotenóide com maior poder antioxidante, o licopeno está presente em elevadas quantidades na pitanga, goiaba, mamão Tailândia, melancia e tomate (72  $\mu\text{g/g}$ , 66  $\mu\text{g/g}$ , 40  $\mu\text{g/g}$ , 36  $\mu\text{g/g}$  e 35  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente) (CAVALCANTE; RODRIGUEZ-AMAYA, 1992; PORCU; RODRIGUEZ-AMAYA, 2004; KIMURA; RODRIGUEZ-AMAYA; YOKOYAMA, 1991; NIIZU; RODRIGUEZ-AMAYA, 2003, 2005).

Os vegetais verdes folhosos como a rúcula (76  $\mu\text{g/g}$ ) (NIIZU; RODRIGUEZ-AMAYA, 2005), espinafre (68  $\mu\text{g/g}$ ) (AZEVEDO-MELEIRO; RODRIGUEZ-AMAYA, 2005),

almeirão (57 µg/g) e agrião (56 µg/g) (KIMURA; RODRIGUEZ-AMAYA, 2003); além de conter β-caroteno, são as mais importantes fontes de luteína. A zeaxantina, que junto com a luteína atua na prevenção da degeneração macular e formação de catarata, é encontrada em conteúdos significativos em poucos alimentos (buriti, abóbora moranga e milho).

#### **4. EFEITO DO PROCESSAMENTO NOS CAROTENÓIDES**

Frutas e vegetais são bastantes perecíveis devido ao seu alto conteúdo de água e baixa resistência a danos mecânicos, tornando necessária aplicação de alguma técnica de preservação para garantir a sua estabilidade e oferta durante o ano todo, e conseqüentemente garantir à população, a ingestão dos carotenóides importantes para a saúde em quantidades suficientes e de forma regular e contínua. Por outro lado, devido a sua estrutura altamente insaturada, os carotenóides são bastante susceptíveis a degradação (isomerização, oxidação e epoxidação) durante o processamento e estocagem dos alimentos.

A isomerização de *trans*-carotenóides para *cis*-carotenóides, promovida pelo contato com ácidos, tratamento térmico e exposição à luz, diminuem a cor e altera sua atividade biológica. Geralmente não na mesma extensão que a oxidação enzimática e não enzimática, as quais dependem da disponibilidade de oxigênio e da estrutura do carotenóide, sendo estimulada pela luz, calor, metais, enzimas e peróxidos e inibida por antioxidantes. A degradação dos carotenóides durante processamento e estocagem dos alimentos aumenta com a destruição da estrutura celular dos alimentos, aumento da área superficial ou porosidade, período ou severidade das condições de processamento, tempo e temperatura de estocagem, exposição à luz e permeabilidade da embalagem ao oxigênio. O processamento também influencia a biodisponibilidade dos carotenóides, conduzindo à isomerização e rompimento da estrutura celular.

Qualquer que seja o método de processamento escolhido, a retenção do carotenóide diminui com o tempo mais longo de processamento, temperatura mais alta, tamanho e desintegração das partículas do alimento. Reduzindo o tempo de processamento e temperatura, e tempo entre descascamento, corte ou desintegração e processamento a retenção melhora significativamente. Dessa forma, processamento com alta temperatura e menor tempo, é uma boa alternativa (RODRIGUEZ-AMAYA, 2002).

#### **4.1. Efeito da secagem**

Dentre as técnicas tradicionais de conservação de alimentos, a secagem é uma das mais largamente utilizada em alimentos. Fundamentada na redução da disponibilidade de água tanto para o desenvolvimento de microorganismos quanto para reações bioquímicas deteriorativas, apresenta a vantagem de ser simples e permitir a obtenção de produtos com maior tempo de vida de prateleira, envolvendo custos e volumes menores de acondicionamento, armazenagem e transporte. No entanto, a qualidade de alimentos secos com ar aquecido geralmente é baixa, devido às alterações de cor e sabor, grande compactação e, principalmente, perda de nutrientes.

Devadas et al. (1978) relataram perda de 40% do  $\beta$ -caroteno durante a secagem de folhas de *Moringa oleifera* e feno grego (*Trigonella foenum-graecum*). Em cubos de cenouras secos a 65°C em estufa com circulação de ar as retenções de  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno e carotenóides totais, foram respectivamente de 64%, 65% e 62% (PINHEIRO-SANT'ANA et al., 1998).

Suvarnakuta; Devahastin; Mujumdar (2005), estudaram a cinética de degradação de  $\beta$ -caroteno de cubos de cenoura verificando o efeito da secagem com ar aquecido, secagem a vácuo e secagem a baixa pressão com injeção de vapor na câmara do secador (LPSSD). As secagens foram realizadas a temperaturas de 60°C, 70°C e 80°C até os produtos finais atingirem 10% de umidade. A retenção do  $\beta$ -caroteno nas

temperaturas de 60 °C, 70 °C e 80 °C foram, respectivamente, de 83%, 76% e 74% para o secador a baixa pressão com injeção de vapor (LPSSD), de 74%, 71% e 68% para o secador a vácuo e de 62%, 62% e 58% para o secador com ar aquecido. Nos três tipos de secadores, o aumento da temperatura de secagem acarretou menor retenção do  $\beta$ -caroteno por acelerar o processo de oxidação. As cenouras secas em secador com ar aquecido apresentaram as maiores perdas quando comparado às secas nos secadores a vácuo e LPSSD, devido à maior disponibilidade de oxigênio. Comparando o secador a vácuo com o secador a baixa pressão com injeção de vapor, a retenção de  $\beta$ -caroteno de cenouras secas no segundo foi maior devido ao baixo nível de oxigênio livre no ambiente da câmara do secador e menor temperatura do produto.

O efeito da secagem na retenção de  $\beta$ -caroteno de cenouras branqueadas com teor inicial de 1580  $\mu\text{g/g}$  de matéria seca foi avaliado por Prakash; Jha; Datta (2004), utilizando três tipos de secadores: secador solar com temperatura média de 55 °C durante 16 horas, secador de leite fluidizado com temperaturas de 50 °C, 60 °C e 70 °C e secador por microondas em três diferentes potências até atingir 6% de umidade. Os teores de  $\beta$ -caroteno remanescentes nas amostras secas em secador de leite fluidizado, secador por microondas e secador solar foram de 1460 - 1470  $\mu\text{g/g}$ , de 1260 - 1290  $\mu\text{g/g}$  e 930  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente.

As retenções de  $\beta$ -caroteno não foram influenciadas pela diferença de temperatura utilizadas no leite fluidizado (92% - 93%), nem pela diferença de potência no secador de microondas (80% - 82%) e o secador solar foi o que apresentou menor retenção (59%). De acordo com os autores, a maior perda do  $\beta$ -caroteno da cenoura seca no secador solar de cabine pode ser atribuída ao longo tempo de secagem e exposição à luz, que induz à oxidação do  $\beta$ -caroteno, devido à sua instabilidade. A redução do teor de  $\beta$ -caroteno durante a secagem foi observada nas mais altas

temperaturas e níveis de potência e esse fato poderia ser devido ao aumento da taxa de oxidação de sua estrutura química altamente insaturada.

Ndawula; Kabasa; Byaruhanga (2004) em um estudo feito em Uganda, compararam o efeito da secagem, até umidade final de 10% - 15%, direta ao sol e dois secadores solares com diferentes coberturas, no teor de  $\beta$ -caroteno em fatias de manga e folhas de feijão caupi (*Vigna unguiculata*). As perdas na secagem direta ao sol foram de 94% e 63% respectivamente para a manga e folhas de feijão. No secador solar com cobertura de polietileno a perda na manga foi de 84% e da folha de feijão caupi foi de 51%. Utilizando secador solar coberto com 'visqueen', as perdas diminuíram para 73% e 44%, respectivamente para a manga e folha de feijão caupi. As amostras secas nos dois secadores solares com coberturas não apresentaram diferença de perdas, embora os valores de  $\beta$ -caroteno observados para o secador coberto com "visqueen" tenderem ser maiores, devido ao menor tempo de secagem e melhor eficiência de filtragem dos raios UV. A maior perda na secagem direta ao sol, foi explicada pelos autores pela exposição à radiação solar, particularmente, raios ultravioleta (UV) que catalisariam a oxidação do  $\beta$ -caroteno. Além disso, na secagem diretamente ao sol, os produtos levaram um tempo maior (6 dias) para atingir o teor de umidade final de 15% quando comparado aos do secador solar com cobertura de polietileno (4 dias) e secador coberto com 'visqueen' (3 dias). Teores de umidade acima de 15% promovem reações enzimáticas e interações de outros constituintes na secagem do produto, o que contribui para maior perda de  $\beta$ -caroteno na secagem direta ao sol.

As retenções extremamente menores encontradas por Ndawula et al. (2004) para manga e folhas de feijão caupi quando comparadas às encontradas por Prakash et al (2004) para cenoura, pode ter sido influenciada pelo longo tempo de secagem utilizado pelos primeiros autores (6 dias vs 16 horas).

## 4.2. Efeito do branqueamento

O branqueamento é um pré-processamento aplicado a alimentos, que tem como objetivo principal a inativação de enzimas, com o propósito primário de aumentar a estabilidade de estocagem de alimentos onde a atividade enzimática continua mesmo depois do processamento.

Para alimentos refrigerados e congelados, a inativação enzimática é crítica visto que muitas enzimas em frutas e demais vegetais retomam a atividade e causam deterioração e perda na qualidade do produto mesmo a baixas temperaturas empregadas na estocagem de alimentos refrigerados ou congelados. O branqueamento também é requerido antes da desidratação de muitos produtos, pois as temperaturas associadas ao processo de secagem são insuficientes para inativar enzimas no interior do produto, e a atividade enzimática não é controlada pela redução da umidade da mistura (HELDMAN; HARTEL, 1998).

O efeito do branqueamento no teor de carotenóides totais durante a secagem de cubos de cenoura com ar aquecido a 50°C foi avaliada por Faria et al. (2000). Enquanto as cenouras sem tratamento sofreram uma perda de aproximadamente 25% logo na primeira hora de secagem, permanecendo constante até o final do processo, o teor de carotenóides totais dos cubos branqueados (água em ebulição por 8 minutos) não sofreu perda significativa durante todo o processo, indicando que os carotenóides são mais afetados pela degradação enzimática do que pelo processo de secagem.

O efeito do branqueamento na retenção de  $\beta$ -caroteno também foi avaliado por Ndawula; Kabasa; Byaruhanga (2004) em folhas de feijão submetidas à secagem por exposição direta ao sol e em dois secadores solares com diferentes tipos de coberturas. As perdas de  $\beta$ -caroteno foram reduzidas nas três condições de secagem (63%, 51% e 44% para amostras não branqueadas versus 53%, 34% e 24% para amostras

branqueadas). Os resultados encontrados mostraram que o branqueamento contribui para um aumento da retenção de  $\beta$ -caroteno.

Negi; Roy (2000) verificaram o efeito de diferentes condições de branqueamento e métodos de secagem na retenção de  $\beta$ -caroteno em vegetais folhosos consumidos na Índia. O  $\beta$ -caroteno mostrou-se sensível ao calor e oxidação durante o branqueamento apresentando retenções de 49% a 92%, as quais foram melhoradas quando metabissulfito de potássio foi adicionada durante o tratamento (50% a 98%). As condições de secagem também afetaram significativamente as retenções que variaram de 18% a 41% na secagem direta ao sol, de 21% a 49% na secagem em secador solar e de 35% a 73% na secagem em secador de cabine.

Koca; Burdurlu; Karadeniz (2005) estudaram o efeito do branqueamento (sete minutos em água a 90°C) na degradação de carotenóides de cenouras em fatias, desidratadas em secador com ar aquecido a 60°C. O teor de  $\beta$ -caroteno na amostra seca submetida ao branqueamento foi de 844 mg/kg enquanto na amostra levada a secagem sem branqueamento prévio foi de apenas 606 mg/kg. Além de reduzir as perdas durante a secagem, o branqueamento também influenciou na estabilidade da cenoura durante a estocagem. As perdas de carotenóides durante a estocagem para cenoura branqueada e não branqueada apresentaram uma variação de 52% - 72% e 87% - 99%, respectivamente.

Por outro lado, Arya et al. (1979) observaram maior degradação de carotenóides durante o armazenamento de cenoura em fatias liofilizadas, previamente branqueadas com água em ebulição por seis minutos (45% para amostras não branqueadas vs 54% para amostras branqueadas). De acordo com os autores, o branqueamento acelera a velocidade de auto-oxidação dos carotenóides.

### **4.3. Efeito da desidratação osmótica.**

Para melhorar a qualidade de produtos desidratados, estudos envolvendo pré-tratamento osmótico prévio à secagem com ar aquecido vêm crescendo nos últimos anos.

A desidratação osmótica é um processo de remoção de água que envolve imersão de um alimento sólido como um pedaço de fruta ou hortaliça em uma solução concentrada contendo um ou mais solutos. Durante a imersão ocorrem pelo menos dois importantes fluxos simultâneos em contra-corrente: um substancial fluxo de água do alimento para a solução e uma menor transferência de soluto que migra da solução para o alimento. Também se constata, em menor proporção, um fluxo envolvendo perda de solutos naturais do alimento para a solução (SAUREL et al., 1994).

Devido à permeabilidade seletiva das membranas celulares que envolvem o conteúdo celular (BILDWEEL, 1979), que não são barreira para a transferência das moléculas de água, mas bloqueiam a passagem de solutos de elevado peso molecular, geralmente se observa grande perda de água do tecido vegetal para a solução e menor transferência de solutos da solução para o sólido. Estes últimos terão espaço disponível restringido para difundir através do tecido celular (MARCOTTE; LE MAGUER, 1991).

Diferentes estudos sobre desidratação osmótica têm sido conduzidos, visando obtenção dos mais variados produtos ou ingredientes, como frutas minimamente processadas ou com umidade intermediária, ou então visando sua aplicação como tratamento prévio à secagem convectiva ou congelamento. Os primeiros pesquisadores a reportar estudos sobre desidratação osmótica de alimentos já destacavam as vantagens de submeter frutas a tratamentos prévios em soluções de açúcares antes da secagem, tendo como resultado a manutenção da cor e dos aromas e a redução da acidez (PONTING et al., 1966; PONTING, 1973; DIXON, 1976).

O conteúdo de carotenóides de vegetais submetidos à desidratação osmótica foi estudado por Soares; da Silva (1993) que não observaram perda significativa de carotenóides totais durante a desidratação osmótica de cenoura em solução aquosa de glicerol e cloreto de sódio e por Heng; Gilbert; Cuq (1990) que obtiveram resultados semelhantes durante a desidratação de mamão com solução de açúcar.

O efeito de diferentes condições de secagem nos teores de licopeno de tomate foi avaliado por Shi et al. (1999), sendo que os autores não observaram nenhuma perda durante o tratamento osmótico com solução de sacarose 65° Brix por 4 horas a 25°C. A secagem a vácuo (55°C) durante 4 a 8 horas e a secagem convencional a 95°C durante 6 a 10 horas acarretaram perdas de 3,2% e 3,9%, respectivamente. Tomates pré-tratados com solução de sacarose 65° Brix por 4 horas a 25°C, seguidos de secagem a vácuo (55°C) durante 4 a 8 horas, mostraram perda de apenas 2,4% do teor inicial de licopeno. De acordo com os autores, provavelmente, o açúcar protegeu o tomate do oxigênio reduzindo a oxidação do licopeno.

Estudos do processo de desidratação osmótica de cubos de mamão formosa (*Carica papaya L.*) feitos por El-Aquar; Murr (2003), avaliaram a qualidade do produto final mediante análises de vitamina C, carotenóides totais, acidez e pH. A desidratação osmótica foi preparada com dois tipos de solução de sacarose a 70° Brix, contendo 2,4% p/p de lactato de sódio sendo a primeira com ácido láctico 0,1M e a segunda com ácido cítrico 0,1M. O conteúdo de carotenóides totais da fruta '*in natura*' foi de 301,7 µg/g de matéria seca e após 4 horas de processamento os valores encontrados foram 296,7 e 294,1 µg/g de matéria seca para a solução contendo ácido láctico e ácido cítrico respectivamente, mostrando que as perdas de carotenóides foram mínimas para ambas as condições, apesar dos autores não apresentarem os cálculos de retenção dos carotenóides.

Pan et al. (2003) conduziram experimentos de desidratação osmótica com cenouras e abóboras em diferentes concentrações de sacarose e sal e avaliaram o teor

de carotenóides nas amostras tratadas. No tratamento osmótico de abóbora com soluções de sacarose nas concentrações de 20%, 30%, 40%, 50% e 65% os respectivos teores de carotenóides encontrados foram 210, 205, 199, 200 e 189  $\mu\text{g/g}$  de matéria seca. Para cenoura tratada osmoticamente com soluções de sacarose a 20%, 40% e 50%; 40% mais 10% de cloreto de sódio e 40% mais 15% de cloreto de sódio, as concentrações de carotenóides encontradas foram 1248, 1212 e 1176; 1171 e 1251  $\mu\text{g/g}$  de matéria seca, respectivamente. Os resultados levaram os autores a sugerir que a perda de carotenóides é diretamente proporcional à perda de água ou ganho de soluto. Porém, é importante ressaltar que a diminuição no teor de carotenóides dos produtos desidratados osmoticamente se deve ao aumento da matéria seca, o que não implica propriamente em perdas como sugerido pelos autores.

Mauro; Garcia; Kimura (2005) constataram que durante a secagem de fatias de abóbora com e sem pré-tratamento osmótico com solução de sacarose 60% por 1 hora nenhuma perda de carotenóides foi observada durante o tratamento osmótico. Fatias de abóboras apresentaram retenção de 74% de  $\alpha$ -caroteno e 77% de  $\beta$ -caroteno durante secagem a 50°C, e de 60% e 66% a 70°C. O pré-tratamento osmótico aumentou o grau de retenção para 83% e 88% (50°C) e 72% e 76% a 70°C.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA-MURADIAN, L. B.; PENTEADO, M. V. C. Carotenoids and provitamin A value of some Brazilian sweet potato cultivars (*Ipomoea batatas Lam*). **Revista de Farmácia e Bioquímica da Universidade de São Paulo**. São Paulo, v. 28, p. 145-154, 1992.

ARIMA, H. K.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition and vitamin A value of a squash and pumpkin from northeastern Brasil. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v. 40, p. 284-292, 1990.

ARYA, S. S. et al. Stability of carotenoids in dehydrated carrots. **Journal of Food Technology**, v. 14, p. 579-586, 1979.

AZEVEDO-MELEIRO, C. H.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoids of endive and New Zealand spinach as affected by maturity, season and minimal processing. **Journal of Food Composition and Analysis**, n. 18, p. 845-855, 2005.

BILDWEEL, R. G. S. **Plant Physiology**, 2nd ed. New York: Macmillan Publishing, p. 726, 1979.

BONE, R. A. et al. Distribution of lutein and zeaxanthin stereoisomers in the human retina. **Experimental Eye Research**, v. 64, p. 211-218, 1997.

BROWN, L. et al. A prospective study of carotenoid intake and risk of cataract extraction in U. S. men. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 70, p. 517-524, 1999.

CAVALCANTE, M. L.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition of the tropical fruits *Eugenia uniflora* and *Malgiphia glaba*. In: Charalambous G. (Ed.). **Food Science and Human Nutrition**. Amsterdam: Elsevier, p. 643-50, 1992.

CHEN, L. et al. Oxidative DNA damage in prostate cancer patients consuming tomato sauce-based entrees as a whole-food intervention. **Journal of the Natural Cancer Institute**, v. 93, n. 24, p. 1872-1879, dec. 2001.

CHRISTEN, W. G. et al. A randomized trial of beta carotene and age-related cataract in U.S. physicians. **Archives of Ophthalmology**, v. 121, p. 372-378, mar. 2003.

COLLINS, A. R. Carotenoids and genomic stability. **Mutation Research**, v. 475, p. 21-28, 2001.

COOPER, D. A.; ELDRIDGE, A. L.; PETERS, J. C. Dietary carotenoids and certain cancers, heart disease, and age-related macular degeneration: a review of recent research. **Nutrition Review**, v. 57, n. 7, p. 201-214, 1999.

DEVADAS, R. P., PREMAKUMARI, S., SUBRAMANIAM, G. Biological availability of beta-carotene from fresh and dried green leafy vegetables on preschool children. **Indian Journal of Nutrition Dietetic**, v. 15, p. 335-340, 1978.

DIXON, G. M.; JEN, J. J.; PAYNTER, V. P. Tastes apple slices result from combined osmotic dehydration and vacuum-drying process. **Food Product Development**, v.10, n. 7, p. 60, 1976.

DORGAN, J. F. et al. Relationships of serum carotenoids, retinol,  $\alpha$ -tocopherol, and selenium with breast cancer risk: results from a prospective study in Columbia, Missouri (United States). **Cancer Causes and Control**, v. 9, n. 1, p. 89-97, jan. 1998.

EICHLER, O.; SIES, H.; STAHL, W. Divergent optimum levels of lycopene,  $\beta$ -carotene and lutein protecting against UVB irradiation in human fibroblasts. **Photochemistry and Photobiology**, v. 75, p. 503-506, 2002.

EL-AQUAR, A. A.; MURR, F. E. X. Estudo e modelagem da cinética de desidratação osmótica do mamão formosa (*Carica papaya L.*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 1, p. 69-75, 2003.

FARIA, L. H. G. B. et al. Estudo do perfil de retenção de carotenóides em cenouras durante a secagem. **XVII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos – SBCTA**, Fortaleza/CE, 2000.

FRASER, P. D., BRAMLEY, P. M. The biosynthesis and nutritional uses of carotenoids. **Progress in Lipid Research**, v. 43, p. 228-265, 2004

GARMYN, M. et al. Effect of beta-carotene supplementation on the human sunburn reaction. **Experimental Dermatology**, v. 4, n. 2, p. 104-111, 1995.

GIOVANNUCCI, E. et al. Intake of Carotenoids and retino in relation to risk of prostate câncer. **Journal of the National Cancer Institute**, v. 87, n. 23, p. 1767-1776, dec. 1995.

GIOVANNUCCI, E. Tomatoes, tomato-based products, lycopene, and cancer: Review of the epidemiologic literature. **Journal of the National Cancer Institute**, v. 91, p. 317-331, 1999.

GODOY, H. T.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Occurrence of *cis*-isomers of pro vitamins A in Brazilian fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 6, p. 1306-1013, 1994.

GODOY, H. T.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Buriti (*Mauritia vinifera* Mart), uma fonte riquíssima de pró-vitamina A. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, Curitiba/PR, v. 38, n. 1, p. 109-120, 1995.

GOLLNICK, P. M. et al. Oral retinoids-efficacy and toxicity in psoriasis. **British Journal of Dermatology**, v. 135, n. 49, p. 6-17, oct. 1996. Supplement.

GOODWIN, T.W.; BRITTON, G. Distribution and analysis of carotenoids. In: **Plant pigments**, Goodwin, T. W. (Ed.). London: Academic Press, p. 61-132, 1988.

HADLEY, C. W.; CLINTON, S. K.; SCHWARTZ, S. J. The consumption of processed tomato products enhances plasma lycopene concentrations in association with a reduced lipoprotein sensitivity to oxidative damage. **Journal of Human Nutrition and Metabolism**, p. 727-732, 2002.

HENG, K.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Osmotic dehydration of papaya: influence of process variables on the product quality. **Sciences des Aliments**, Versailles, v. 10, n. 4, p. 831-848, 1990.

HELDMAN, D. R.; HARTEL, R. W. **Principles of Food Processing**. 3rd ed. Maryland: Editora Aspen, 1998, 283 p.

KIMURA, M.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; YOKOYAMA, S. M. Cultivar differences and geographic effects on the carotenoid composition and vitamin A value of papaya. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, London, v. 24, p. 415-418, 1991.

KIMURA, M.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition of hydroponic leafy vegetables. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, D.C., v. 51, n. 9, p. 2603-2607, 2003.

KOCA, N.; BURDURLU, H. S.; KARADENIZ, F. Kinetics of colour changes in dehydrated carrots. **Journal of Food Engineering**, 2005 (in press).

KOHLMEIER, L.; HASTINGS, S. B. Epidemiologic evidence of a role of carotenoids in cardiovascular disease prevention. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 62, p. 1370-1376, 1995. Supplement.

MARCOTTE, M.; LE MAGUER, M. Repartition of water in plant tissues subjected to osmotic processes. **Journal of Food Process Engineering**, v. 13, p. 297-320, 1991.

MAURO, M. A.; GARCIA, C. C.; KIMURA, M. Effects of osmotic dehydration on air-drying and on characteristics of dried pumpkin (*Cucurbita moschata*) In: ENPROMER 2005 - 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering / 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, Rio de Janeiro, Brazil. **Anais do Enpromer 2005**.

MERCADANTE, A. Z.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition and vitamin A value of some native Brazilian green leafy vegetables. **International Journal of Food Science and Technology**, London, v. 25, p. 213-219, 1990.

NDAWULA, J.; KABASA, J.D.; BYARUHANGA, Y.B. Alterations in fruit and vegetable  $\beta$ -carotene and vitamin C content caused by open-sun drying, visqueen-covered and polyethylene-covered solar-dryers. **African Health Sciences**, v. 4, n. 2, aug. 2004.

NEGI, P. S.; ROY, S. K. Effect of blanching and drying methods on  $\beta$ -carotene, ascorbic acid and chlorophyll retention of leafy vegetables. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v. 33, p. 295-298, 2000.

NIIZU, P. Y. A importância dos carotenóides na saúde humana: revisão. In: \_\_\_\_\_. **Fontes de carotenóides importantes para a saúde humana**. 2003. f. 76. Tese (Mestre em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, Campinas, 2003.

NIIZU, P. Y.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. A melancia como fonte de licopeno. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 62, n. 3, p. 195-199, 2003.

NIIZU, P. Y.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. New data on the carotenoid composition of raw salad vegetables. **Journal of Food Composition and Analysis**, Roma, v. 18, n. 8, p. 739-749, 2005.

OLSON, J. A. Bioavailability of carotenoids. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, v. 49, p. 21-25, 1999. Supplement.

PAN, Y. K. et al. Osmotic dehydration pretreatment in drying of fruits and vegetables. **Drying Technology**, v. 21, n. 6, p. 1101-1114, 2003.

PFANDER, H. **Key to Carotenoids**, 2nd ed., Basel: Birkhäuser Verlag, 1987.

PINHEIRO-SANT'ANA, H. M. et al. Evaluation of total carotenoids,  $\alpha$ - and  $\beta$ -carotene in carrots (*Daucus carota L.*) during home processing. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 1, p. 39-44, jan./apr. 1998.

PONTING, J. D. Osmotic dehydration of fruits: recent modification and applications. **Process Biochemistry**, Oxford, v. 8, p. 18–20, 1973.

PONTING, J. D. et al. Osmotic dehydration of fruits. **Food Technology**, v. 20, p. 125-128, 1966.

PORCU, O. M. Pink-fleshed guava and guava products as rich sources of lycopene. Effect of industrial processing. In: \_\_\_\_\_. **Fatores que influenciam na composição de carotenóides em goiaba, acerola, pitanga e seus produtos processados**. 2004. f. 135. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, Campinas, 2004.

PRAKASH, S.; JHA, S.K.; DATTA, N. Performance evaluation of blanched carrots dried by three different driers. **Journal of Food Engineering**, v. 62, p. 305-313, 2004.

RISSANEN, T. et al. Lycopene, atherosclerosis, and coronary heart disease. **Experimental Biology and Medicine**, v. 227, p. 900-907, 2002.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M. Carotenóides e valor nutritivo de vitamina A em cajá (*Spondias lutea*. L). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 9, n. 2, p. 148-162, 1989.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Nature and distribution of carotenoids in foods. In: **Shelf life studies of foods and beverages**, Charalambous, G. (Ed). Elsevier, p. 547-590, 1993.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenóides: propriedades e funções. In: **Ciência de Alimentos: Avanços e Perspectivas na América Latina**, Rodriguez-Amaya, D. B.; PASTORE, G. M. Fundação Cargill, 1997.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Effects of processing and storage on food carotenoids. In: **Sight and Life Newsletter**, Basel: Switzerland, v. 3, p. 25-35, 2002.

SAUREL, R. et al. Mass transfer phenomena during osmotic dehydration of apple. I. Fresh plant tissue. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 29, p. 531-542, 1994.

SUVARNAKUTA, P.; DEVAHASTIN, S.; MUJUMDAR, A. S. Drying kinetics and  $\beta$ -carotene degradation in carrot undergoing different drying processes. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 8, 2005.

SCHALCH, W. et al. Lutein and zeaxanthin, the carotenoids of the human macula. In: **Sight and Life Newsletter**, Basel: Switzerland, v. 2, p. 3-10, 2000.

SHI, J. et al. Lycopene Degradation and Isomerization in Tomato Dehydration. **Food Research International**, v. 32, p. 15-21, 1999.

SOARES, A. G.; da SILVA, A. T. Propriedades termodinâmicas de um produto de cenoura (*Daucus carota* l.) obtido por desidratação osmótica. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 13, n. 2, p. 210-225, jul./dez. 1993.

STAHL, W. et al. Carotenoids and carotenoids plus vitamin E protect against ultraviolet light-induced erythema in humans. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 71, p. 795-798, 2000.

Van BREEMEN, R. B. et al. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 8, p. 2214-2219, 2002.

## **Capítulo 2**

**Avaliação da retenção de carotenóides de abóbora durante a secagem: efeito do branqueamento, pré-tratamento osmótico e temperatura de secagem.**

## RESUMO

A abóbora Rajada Seca Melhorada apresenta frutos grandes (média de 30 kgs) com alto rendimento de polpa e cor alaranjada intensa, características desejáveis para obtenção de produtos processados. A secagem com ar aquecido é uma das técnicas mais conhecidas e simples de conservação de alimentos, mas que pode prejudicar a sua qualidade sensorial e nutricional. A atrativa coloração dessa variedade de abóbora deve-se ao alto conteúdo de  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno, importantes pró-vitaminas A, que podem se degradar durante o processamento. No presente trabalho, a retenção de  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno de fatias de abóbora, submetidas ao processo de secagem foi avaliada, verificando o efeito do branqueamento (98°C / 2 minutos), pré-tratamento osmótico com solução de sacarose (40%) e da temperatura de secagem (60°C, 70°C e 80°C). Secagem direta sem pré-tratamento acarretou perdas consideráveis de  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno (17% - 18% e 11% - 13%, respectivamente), todavia, diferenças na retenção desses carotenóides devido à diferença de temperatura não foram observadas.  $\alpha$ -Caroteno e  $\beta$ -caroteno permaneceram estáveis durante o branqueamento. A desidratação osmótica provocou perda de aproximadamente 5% dos dois carotenóides. No entanto, o branqueamento e tratamento osmótico realizados previamente à secagem melhoram a retenção de  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno durante a secagem, exceto para a temperatura de 80°C na qual a amostra branqueada apresentou menor retenção.

**Palavras-chave:** abóbora, secagem, desidratação osmótica, branqueamento, carotenóides.

## 1. INTRODUÇÃO

A abóbora é uma espécie indígena americana com significativa participação na alimentação de muitos países, sendo a produção mundial em 2005, de 19.503.828 ton (FAO, 2006).

No Brasil, as abóboras são importantes do ponto de vista sócio econômico, por fazer parte da alimentação básica em várias regiões do país, sendo a região nordeste a maior produtora apresentando no período de 1995 a 1997 um volume de 56.760 toneladas de abóbora (CEAGEPE, 1996). A produção abastece principalmente os estados de Minas Gerais, São Paulo, Espírito Santo e em menor escala, os estados do Rio de Janeiro e a cidade de Salvador.

Do ponto de vista nutricional, a importância da presença das abóboras na dieta são os carotenóides, compostos responsáveis pela sua atrativa coloração e que desempenham importante papel na saúde humana, pois contribuem para o fortalecimento do sistema imunológico e diminuição do risco de doenças degenerativas (KOHLMIEIER; HASTINGS, 1995; COLLINS, 2001; RISSANEN et al., 2002; Van BREEMEN et al., 2002). Além da sua função como corante natural e ação antioxidante, alguns carotenóides, como o  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno, apresentam atividade pró-vitáminica A.

No Brasil, abóboras de diferentes variedades comercializadas para consumo direto (*in natura*) ou para fabricação de doces, já foram estudadas com relação à composição de carotenóides (ARIMA; RODRIGUEZ-AMAYA, 1988; ARIMA; RODRIGUEZ-AMAYA, 1990; AZEVEDO-MELEIRO; RODRIGUEZ-AMAYA, 2003). Abóboras das variedades Menina Verde, Baianinha e Goianinha apresentaram altos conteúdos de  $\alpha$ -caroteno (23 a 47  $\mu\text{g/g}$ ) e  $\beta$ -caroteno (39 a 234  $\mu\text{g/g}$ ), enquanto nas Morangas e híbridos Tetsukabuto, os carotenóides principais foram o  $\beta$ -caroteno (13 a 30  $\mu\text{g/g}$ ) e luteína (10 a 56  $\mu\text{g/g}$ ).

A abóbora da variedade Rajada Seca Melhorada tem aparência externa e coloração de polpa muito semelhante à variedade Menina Verde no estado maduro, mas seus frutos apresentam em média, maior peso, casca fina e pequena cavidade interna, ou seja, alto rendimento de polpa que a torna muito adequada ao processamento.

Para aumentar o aproveitamento dessa importante matéria prima, cujo processamento se restringe, atualmente, apenas à fabricação de doces, a transformação em “chips” ou farinhas apresenta grande potencial, pois produtos desidratados geralmente apresentam maior tempo de vida de prateleira e menor volume e custo de acondicionamento, armazenamento e transporte.

No entanto, considerando a susceptibilidade dos carotenóides à degradação quando submetidos ao processamento, o presente estudo teve por objetivo avaliar a retenção de carotenóides da abóbora Rajada Seca Melhorada durante o processo de secagem com ar aquecido.

## **2. OBJETIVOS**

- 2.1. Avaliar a retenção de carotenóides totais durante a secagem com ar aquecido a 70°, verificando o efeito do branqueamento e tratamento osmótico com solução de sacarose.
- 2.2. Verificar o efeito da temperatura de secagem (60°, 70° e 80°C) nos teores de  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno.
- 2.3. Verificar o efeito de branqueamento e tratamento osmótico com solução de sacarose na retenção de  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno durante a secagem com ar aquecido a 60°C, 70°C e 80°C.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

Abóboras maduras com peso médio de 38 kg, variedade Rajada Seca Melhorada (**Figura 1**), provenientes da Bahia foram adquiridas no CEASA de São José do Rio Preto. Esta variedade foi escolhida por apresentar frutos grandes (média de 30 kg) com alto rendimento de polpa e cor alaranjada intensa, características desejáveis para obtenção de produtos processados.



**Figura 1.** Aparência externa da abóbora Rajada Seca Melhorada.

#### 3.2. Processamento

Inicialmente, um estudo preliminar foi realizado para avaliar a retenção de carotenóides totais durante a secagem de fatias de abóbora com ar aquecido a 70°C, assim como verificar o efeito do branqueamento e pré-tratamento osmótico com solução de sacarose a 40% na retenção. Tendo observado que o branqueamento e pré-tratamento osmótico melhoravam a retenção de carotenóides totais durante a secagem, experimentos foram realizados para verificar o efeito dos pré-tratamentos e temperatura

de secagem na retenção dos carotenóides principais,  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno, utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

### 3.2.1. Corte, descascamento e fatiamento

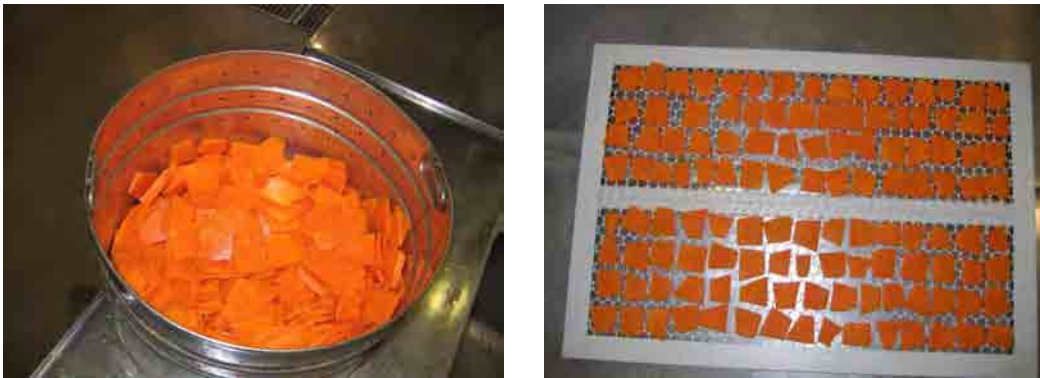
Para facilitar o manuseio, as abóboras foram cortadas transversalmente em três ou quatro peças e, em seguida, longitudinalmente em 6 ou 8 partes. Após o descascamento e remoção das sementes, as peças foram fatiadas (4,5 mm de espessura) utilizando um cortador elétrico da marca Eco. As fatias foram homogêneas e após a retirada de amostra para análise de carotenóides e determinação de umidade, separadas em três porções, sendo uma porção levada para secagem sem tratamento, a segunda submetida ao branqueamento e a terceira ao tratamento osmótico, tomando-se o cuidado de pesar todas as amostras antes e depois de cada processo.



**Figura 2.** Abóbora cortada em peças e em fatias

### 3.2.2. Branqueamento

O branqueamento foi realizado por imersão das fatias de abóbora em um tacho com aproximadamente 10 L de água à temperatura de 98°C por 1 minuto, seguido de resfriamento em água corrente, drenagem e remoção da água superficial com papel absorvente. As fatias foram homogeneizadas, uma parte retirada para análise de carotenóides e determinação de umidade, e o restante distribuído em bandejas de aço perfurado, com pintura eletrostática de epóxi, e levadas para secagem.



**Figura 3.** Fatias de abóbora após branqueamento e em bandeja perfurada

### 3.2.3. Desidratação osmótica

Para desidratação osmótica, as fatias de abóbora dispostas dentro de um cesto metálico, cilíndrico e perfurado, com uma tela de nylon na parte superior a fim de manter as amostras imersas na solução osmótica, foram colocadas num tacho contendo solução de sacarose 40% (p/p) na proporção de 1:20 (amostra:solução) para evitar diluição significativa da solução pela água eliminada pela amostra. Após 1 hora de tratamento a temperatura ambiente, com agitação manual em intervalos de 10 minutos, as fatias foram drenadas dentro do próprio cesto e o excesso de solução aderida à sua superfície foi

removida com papel absorvente. Após homogeneização e retirada de amostra para análise de carotenóides e umidade, as fatias foram distribuídas em bandejas metálicas perfuradas e levadas para secagem.

Nos testes preliminares, nos quais as quantidades de amostra foram menores, o pré-tratamento osmótico foi realizado em recipientes de vidro com tampas e em incubadora com controle de temperatura e plataforma de agitação orbital.

#### **3.2.4. Secagem**

As fatias com ou sem pré-tratamentos foram secas em estufa com circulação de ar, permanecendo as três primeiras horas com renovação de ar e com recirculação até o término da secagem. As fatias e as bandejas tiveram suas posições invertidas com a finalidade de obter uma secagem mais homogênea. Os experimentos foram conduzidos a 60°C, 70°C e 80°C até atingir a umidade de equilíbrio.

### **3.3. Métodos analíticos**

Para determinação de umidade, carotenóides totais,  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno, amostras representativas de fatias cruas, pré-tratadas e secas foram retiradas, homogeneizadas em multiprocessador e analisadas em duplicata.

#### **3.3.1. Determinação de carotenóides totais**

O teor de carotenóides totais foi determinado de acordo com o método descrito por Rodriguez-Amaya e Kimura (2004). Os carotenóides de aproximadamente 5,0 e 1,0 g de amostra crua e seca, respectivamente, foram extraídos com acetona e celite utilizando almofariz e pistilo de porcelana e filtradas em funil com placa de vidro sinterizado

(porosidade G4) até que o resíduo se apresentasse destituído de cor (2 ou 3 extrações). Para facilitar a extração, a amostra crua permaneceu por 10 minutos em acetona e as amostras secas foram previamente hidratadas com água destilada por 20 minutos.

Em um funil de separação contendo aproximadamente 50 mL de éter de petróleo, foi adicionada uma porção do extrato de carotenóides em acetona, seguido de adição cuidadosa de água destilada (aproximadamente 300 mL). Após a separação das fases, a fase inferior constituída de água e acetona foi descartada e uma nova porção do extrato foi adicionada. O procedimento foi repetido até que todo o extrato fosse transferido para o éter de petróleo. Em seguida, a fase etérea foi lavada cinco vezes com água destilada para a remoção completa de acetona. Após o descarte da água da última lavagem, o extrato etéreo foi recolhido num balão volumétrico fazendo-o passar por funil de vidro contendo uma pequena porção de sulfato de sódio anidro para remoção de eventual água residual. Após o ajuste do volume, a absorvância no comprimento de onda de absorção máxima foi medida num espectrofotômetro UV-Visível (Beckman Coulter, modelo DU 640).

O teor de carotenóides totais em  $\mu\text{g/g}$  e expresso como  $\beta$ -caroteno, foi calculado utilizando valor de absorvidade ( $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ ) de 2592 e a fórmula abaixo:

$$C (\mu\text{g/g}) = \frac{\text{absorvância} \times \text{volume (mL)} \times 10^4}{(A_{1\text{cm}}^{1\%}) \times \text{peso da amostra (g)}}$$

### **3.3.2. Determinação de $\alpha$ -caroteno e $\beta$ -caroteno por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)**

A análise de carotenóides por CLAE foi realizada utilizando metodologia de Kimura; Rodriguez-Amaya (2002), com os devidos reajustes para as amostras em

estudo. Todo o procedimento durante as análises foi realizado no menor tempo possível e evitando ao máximo a exposição ao oxigênio, luz e temperaturas elevadas a fim de evitar degradação dos carotenóides.

### **3.3.2.1. Preparo dos extratos para análise cromatográfica**

As etapas de extração com acetona e transferência para éter de petróleo foram realizadas da mesma forma descrita no item 3.3.1. Para evitar co-eluição dos ésteres de xantofilas presentes nas amostras de abóbora, o extrato etéreo de carotenóides foi recolhido diretamente num erlenmeyer e saponificado, adicionando-se igual volume de solução de metanol com 10% de KOH e 0,1% de BHT, por 15hs, no escuro e à temperatura ambiente. Após lavagem com água destilada e remoção de água residual, o extrato foi concentrado em um evaporador rotatório ( $T < 35^{\circ} \text{C}$ ) e seco com  $\text{N}_2$ . No momento da injeção, o resíduo foi completamente redissolvido com acetona grau cromatográfico filtrado em filtro PTFE 0,22  $\mu\text{m}$  (Millipore) diretamente no 'vial' de amostras do cromatógrafo.

### **3.3.2.2. Condições cromatográficas**

A análise de carotenóides foi realizada num cromatógrafo líquido (Waters modelo 2695) com bomba quaternária, injetor automático, degaseificador à vácuo e detector UV-Visível com arranjo de diodos (Waters modelo 2996), ambos controlados pelo software Empower. Foi utilizada uma coluna monomérica C18, 3 $\mu\text{m}$ , 4,6 x 150 mm com fase móvel constituída de acetonitrila (0,05% de trietilamina), metanol e acetato de etila na proporção de 60:20:20 e eluição isocrática a um fluxo de 0.5 mL/min. A detecção dos picos foi realizada no comprimento de onda máximo de absorção.

### **3.3.2.3. Identificação e quantificação**

A identificação dos picos foi realizada pela análise conjunta dos tempos de retenção, espectros de absorção obtidos pelo detector de arranjo de diodos e co-cromatografia com padrões.

A quantificação de cada carotenóide foi realizada por padronização externa utilizando-se padrões isolados no próprio laboratório, à partir das áreas obtidas nos comprimentos de absorção máxima de cada carotenóide (447,6 nm para o  $\alpha$ -caroteno e 454,9 nm para o  $\beta$ -caroteno).

### **3.3.2.4. Isolamento de padrões por cromatografia em coluna aberta**

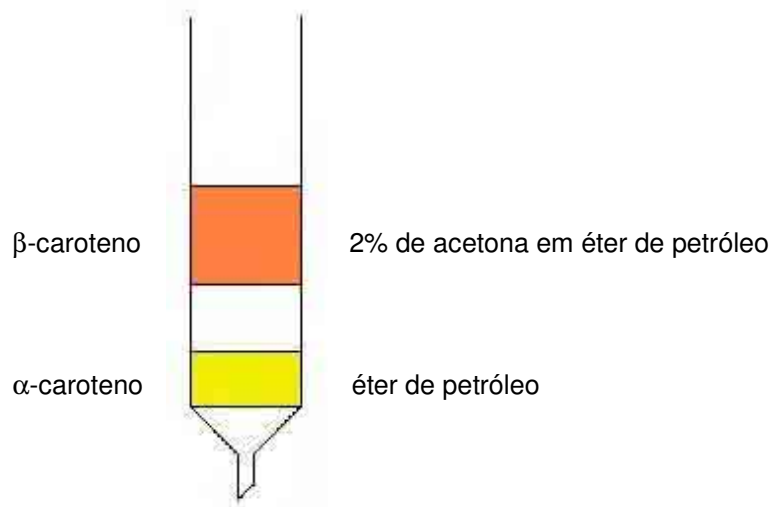
Extrato de carotenóides de cenoura foi preparado conforme descrito no item 3.3.1.

O isolamento dos padrões de carotenóides foi realizada segundo a metodologia descrita por Rodriguez-Amaya (1999), utilizando uma coluna de vidro (2,5 x 30 cm) empacotada até a altura de aproximadamente 15 cm com mistura de hyflosupercel:MgO (1:1) ativada a 110° C por 4 horas.

As frações foram eluídas com gradiente de acetona em éter de petróleo (**Figura 4**) tomando-se o cuidado de coletar apenas a porção central da banda para evitar contaminação.

### **3.3.2.5. Verificação da pureza**

Para verificar a pureza dos padrões de  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno, uma alíquota foi levada à secura com N<sub>2</sub>, redissolvida em acetona grau cromatográfico, filtrada e injetada no cromatógrafo.



**Figura 4.** Representação gráfica do isolamento de padrões da cenoura.

O cálculo da porcentagem de pureza da amostra foi feito utilizando a seguinte fórmula:

$$\% \text{ pureza} = \frac{\text{área do pico do padrão} \times 100}{\text{área total}}$$

A área total é obtida através da soma das áreas de todos os picos detectados. Para que o padrão possa ser utilizado, ele deve ter no mínimo 90% de pureza e nenhum dos contaminantes pode co-eluir com os outros padrões que farão parte da mistura. Quando esses requisitos não eram alcançados, o padrão era recromatografado.

### 3.3.2.6. Confirmação da identidade dos padrões isolados

Para confirmação da identidade, os padrões isolados foram submetidos à análise espectrofotométrica na região UV-Visível (350 – 550 nm). A identificação foi feita pela análise conjunta do comportamento cromatográfico em coluna aberta, camada delgada e

CLAE e espectros de absorção ( $\lambda_{\max}$  e estrutura espectral fina) obtidas em espectrofotômetro UV-Visível e pelo detector de arranjo de diodos.

### 3.3.2.7. Cromatografia em camada delgada

Uma alíquota dos padrões isolados foi concentrada e cromatografada em placas de sílica gel 90 ativada, utilizando 5% de metanol em tolueno como fase móvel.

Nessas condições, os carotenos eluem com a frente do solvente e apresentam valores de Rf (fator de retenção) próximos de um devido à ausência de grupos substituintes. Os ceto-carotenóides e epóxidos de carotenos apresentam Rf na faixa de 0,70 a 0,80. Já os valores dos mono-hidroxilados e di-hidroxilados ficam ao redor de 0,50 e 0,20, respectivamente. Os tri-hidroxilados são altamente polares e permanecem praticamente retidos no ponto de aplicação.

### 3.3.2.8. Cálculo das concentrações dos padrões

Confirmada a identidade dos padrões e a adequação da pureza dos mesmos, a concentração das soluções dos padrões foi calculada utilizando a medida da absorvância em espectrofotômetro UV-Visível e valores de absorvidade ( $A_{1cm}^{1\%}$ ) de 2800 para  $\alpha$ -caroteno e 2592 para  $\beta$ -caroteno (ambos em éter de petróleo) e corrigida de acordo com a % de pureza.

$$C (\mu\text{g/g}) = \frac{\text{absorvância} \times 10^4}{(A_{1cm}^{1\%})}$$

$$C_{\text{corrigido}} (\mu\text{g/mL}) = \frac{C (\mu\text{g/mL}) \times \% \text{ pureza}}{100}$$

### **3.3.2.9. Preparo da mistura de padrões e construção da curva padrão**

De cada solução padrão, volumes adequados para obter uma mistura de carotenóides aproximadamente na mesma proporção em que se encontram nas amostras, foram colocados num balão de fundo redondo de 250 mL, concentrados e transferidos para um balão volumétrico de 50 mL. Após o ajuste do volume, alíquotas de 1, 2, 3, 4 e 5 mL foram colocadas em tubos de ensaios, secos sob N<sub>2</sub>, redissolvidos em acetona grau cromatográfico, filtrados e injetados no cromatógrafo.

### **3.3.3. Cálculo da retenção de carotenóides**

Para o cálculo da retenção foi levada em consideração a mudança de peso durante o processamento de acordo com Murphy; Criner; Gray (1975).

$$\% \text{ retenção} = \frac{(\text{teor de carotenóide/g alimento processado}) \times \text{g de alimento após processamento}}{(\text{carotenóide/g alimento cru}) \times \text{g de alimento antes do processamento}}$$

### **3.3.4. Determinação de umidade**

O teor de umidade foi determinado através de secagem em estufa a 100°C até peso constante (AOAC, 1984). As quantidades de amostras utilizadas para determinação de umidade foram de 4,0g para as amostras crua, branqueada e desidratada osmoticamente e 2,0g para as amostras secas.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos testes preliminares do teor de carotenóides totais de abóboras secas a 70°C determinadas por espectrofotometria (UV/visível), mostraram que os pré-tratamentos por branqueamento ou desidratação osmótica melhoram a retenção dos carotenóides durante a secagem quando comparados com as amostras sem tratamento (**Tabela 1**).

**Tabela 1.** Teores ( $\mu\text{g/g}$ ) e retenção (%) de carotenóides totais de abóbora.

Amostras	teor de carotenóides determinado	teor de carotenóides corrigido*	retenção (%)
sem tratamento	178 $\pm$ 1	-	-
seca sem tratamento	2323 $\pm$ 45	148 $\pm$ 3	83
branqueada e seca	3290 $\pm$ 171	163 $\pm$ 8	91
des. osmót. e seca	1255 $\pm$ 23	167 $\pm$ 3	94

\*corrigido considerando a variação de peso durante o processo

Verificada a influência dos pré-tratamentos na retenção de carotenóides totais, experimentos mais detalhados foram realizados para verificar o comportamento dos carotenóides principais em cada etapa do processo e em três diferentes temperaturas de secagem.

A abóbora Rajada Seca Melhorada apresentou perfil de carotenóides (**Figura 5**) muito semelhante ao da abóbora Menina Verde analisada por Azevedo-Meleiro; Rodriguez-Amaya (2003). Dois carotenóides, *trans*- $\alpha$ -caroteno e *trans*- $\beta$ -caroteno foram identificados. O  $\alpha$ -caroteno foi identificado pelo espectro de absorção (**Figura 5-1**) consistente com um cromóforo constituído de dez duplas ligações conjugadas. A perda de definição do primeiro pico demonstrou que uma das duplas ligações estava localizada em anel. A ausência de grupos substituintes indicada pela baixa retenção em coluna aberta e alto tempo de retenção em CLAE (23,5 minutos), foi confirmada pela

cromatografia em camada delgada, na qual o pigmento eluiu com a frente do solvente. Com onze duplas ligações conjugadas, duas das quais localizadas em anéis, o  $\beta$ -caroteno (**Figura 5-2**) apresentou absorção máxima à (420), 455, 480 nm e uma inflexão no lugar de pico a 420 nm. Assim como para o  $\alpha$ -caroteno, a ausência de grupos substituintes foi constatada pelo comportamento cromatográfico na coluna aberta, CLAE e camada delgada.

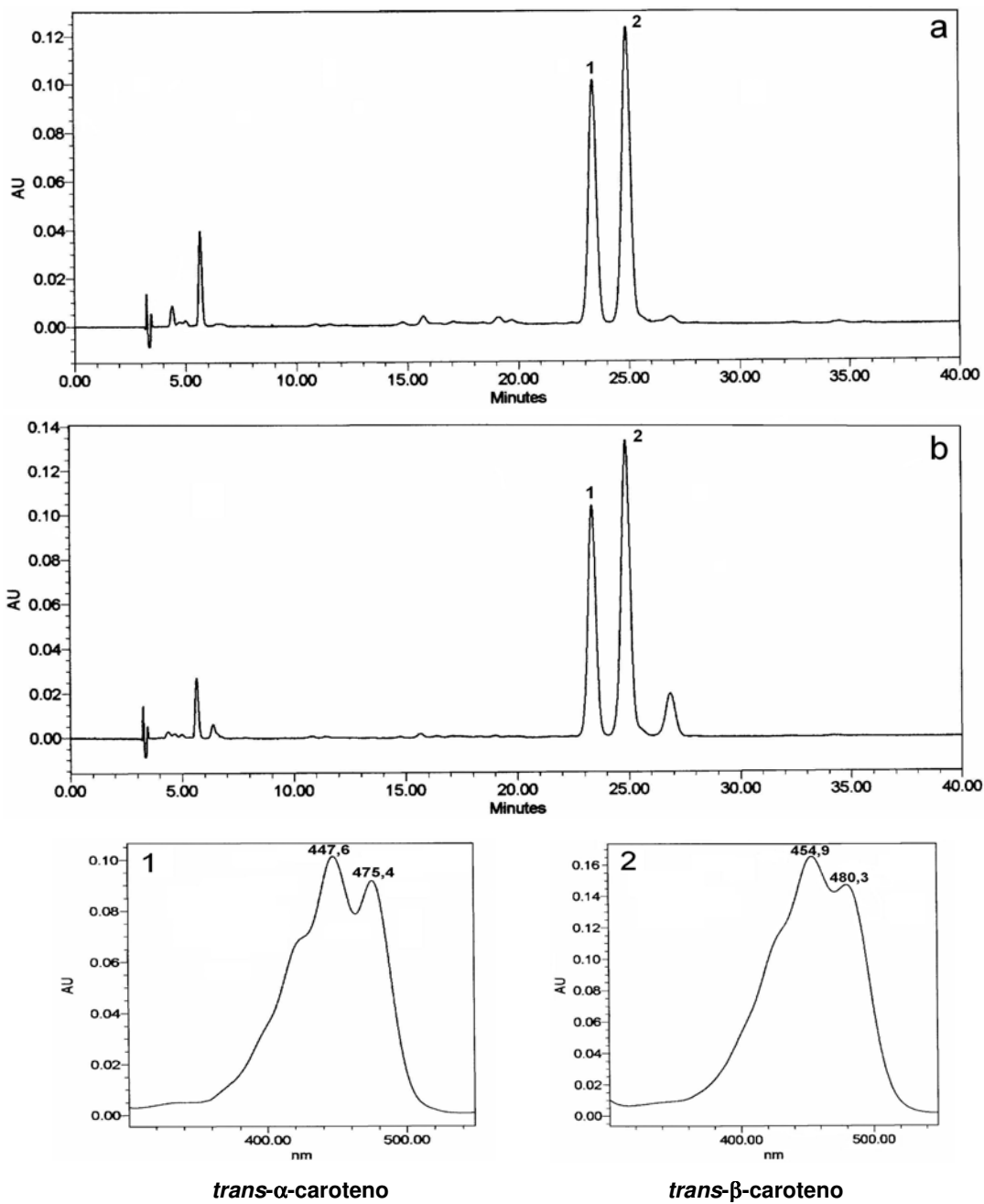
Os teores de  $\alpha$ -caroteno e de  $\beta$ -caroteno dos lotes analisados foram de 6,8 a 27  $\mu\text{g/g}$  e de 10 a 40  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente.

O branqueamento não causou mudança significativa nos pesos das amostras assim como nos teores de carotenóides (7 a 30  $\mu\text{g/g}$  e de 11 a 44  $\mu\text{g/g}$ , de  $\alpha$ -caroteno e de  $\beta$ -caroteno, respectivamente) (**Tabela 2**).

As amostras tratadas osmoticamente apresentaram, de um modo geral, teores mais elevados que as amostras sem tratamento (11 a 30  $\mu\text{g/g}$  e de 16 a 44  $\mu\text{g/g}$ , de  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno, respectivamente). No entanto, quando corrigidas de acordo com a perda de peso causada pela perda de água durante o processo, esses teores se mostraram menores que as respectivas amostras sem tratamento, mostrando que uma perda de carotenóides, em média de 5%, ocorreu durante esta etapa. Além disso, um ganho de soluto relativamente alto e baixa perda de água foram observados.

Estes resultados foram totalmente diferentes dos resultados obtidos nos ensaios preliminares e em trabalhos anteriores, onde o tratamento osmótico com solução de sacarose a 60% não causou degradação de carotenóides e a relação perda de água:ganho de soluto foi maior (MAURO; GARCIA; KIMURA, 2005; SHI et al., 1999).

Essa diferença pode ter sido causada pelo fato de ter sido empregado desidratação osmótica estática, ou seja, sem agitação da solução, que poderia permitir a formação de uma camada de açúcar na superfície das fatias dificultando a saída de água do interior das fatias e acarretando produto final com excessivo ganho de soluto e alta umidade.



**Figura 5.** Cromatograma dos carotenóides de abóbora crua (a) e seca (b), a 450 nm e espectro de absorção dos picos principais obtidos pelo detector por conjunto de diodos. Coluna C18 monomérica, 3  $\mu$ m, 4,6 x 150 mm. Fase móvel: acetonitrila:metanol:acetato de etila (60:20:20). Fluxo: 0,5 mL/min.

**Tabela 2.** Teor ( $\mu\text{g/g}$ ) e retenção de carotenóides de abóbora crua, branqueada, desidratada osmoticamente e seca

T °C	amostra	determinado		corrigido 1*		retenção (%)		corrigido 2*		retenção (%)		corrigido 3*		retenção (%)	
		$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
60	sem tratamento	6,8	10												
	branqueada	7,0	11	6,6	10	98	100								
	des. osmot.	11	16	6,4	9,8	95	96								
	seca sem trat.	122	192					5,6	8,9	83	87				
	branqueada e seca	183	296					6,5	10	94	97	6,1	9,9	91	97
	des. osmot. e seca	41	67					9,8	16	92	97	5,9	9,5	87	93
70	sem tratamento	25	36												
	branqueada	25	37	24	36	99	100								
	des. osmot.	30	44	23	34	95	94								
	seca sem trat.	329	511					20	32	83	87				
	branqueada e seca	471	697					23	34	94	93	23	34	93	93
	des. osmot. e seca	144	217					29	43	95	98	22	33	91	92
80	sem tratamento	27	40												
	branqueada	30	44	28	41	104	102								
	des. osmot.	28	43	26	39	96	97								
	seca sem trat.	318	524					22	36	82	89				
	branqueada seca	420	661					24	38	81	85	22	35	84	87
	des. osmot. e seca	127	210					25	42	90	97	23	38	87	94

T = temperatura de secagem; trat. = tratamento; des. osmot. = desidratada osmoticamente;  $\alpha$  =  $\alpha$ -caroteno;  $\beta$  =  $\beta$ -caroteno  
 \* correção de acordo com a variação de peso durante pré-tratamento (1), secagem (2) e pré-tratamento + secagem (3)

Embora tenha causado degradação dos carotenóides analisados, o pré-tratamento osmótico demonstrou efeito protetor durante a secagem nas três temperaturas avaliadas, resultando em retenções de 9 a 14% maiores que as das amostras sem tratamento.

Por outro lado, o branqueamento mostrou efeitos diferentes dependendo da temperatura de secagem. Para temperatura de 60°C, as amostras branqueadas, assim como as tratadas osmoticamente, apresentaram maior retenção de carotenóides durante a secagem, quando comparadas às amostras sem tratamento. À temperatura de 70°C, o branqueamento também melhorou a retenção, mas em nível menor que a 60°C. Já a 80°C, as retenções de  $\alpha$ -caroteno e de  $\beta$ -caroteno foram ligeiramente menores que as apresentadas pelas amostras sem tratamento prévio. Estas observações sugerem que durante a secagem, os carotenóides sofrem dois processos de degradação, enzimático e não enzimático. Na secagem a 60°C, a temperatura de secagem não é suficiente para diminuir a atividade enzimática, fazendo com que as amostras submetidas à inativação enzimática prévia através do branqueamento apresentem maior retenção de carotenóides durante a secagem. Na secagem a 80°C, a degradação oxidativa não enzimática acelerada pela temperatura prevalece causando redução da retenção durante a secagem.

Levando-se em consideração o efeito do pré-tratamento (branqueamento e desidratação osmótica) e secagem na retenção de  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno, observou-se que apesar de todas as condições estudadas terem levado a retenções totais semelhantes, as amostras secas branqueadas apresentaram teores de  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno maiores que as secas sem tratamento e seca com tratamento osmótico.

Por outro lado, os resultados demonstraram o efeito protetor do tratamento osmótico durante a secagem de abóbora, indicando que novos estudos devem ser realizados para determinar a concentração de solução osmótica que proporcione menor ganho de soluto, mas mantenha o seu efeito protetor.

## 5. CONCLUSÕES

Os carotenóides principais da abóbora rajada seca melhorada foram *trans-α*-caroteno (6,8 a 27 µg/g) e *trans-β*-caroteno (10 a 40 µg/g).

Secagem com ar aquecido na faixa de 60°C a 80°C causa degradação dos carotenóides de abóbora, mas a taxa de perda parece não ser afetada pela diferença de temperatura.

O branqueamento realizado antes da secagem aumenta a retenção de carotenóides durante a secagem a 60°C e 70°C, mas não afeta a retenção durante a secagem a 80°C, sugerindo que durante a secagem, os carotenóides de abóbora sofrem dois processos de degradação, enzimático e não enzimático. Na secagem a 60°C, a temperatura não é suficiente para diminuir a atividade enzimática, prevalecendo o processo de degradação enzimática. Assim, as amostras submetidas ao branqueamento apresentam maior retenção de carotenóides quando comparadas às amostras sem tratamento. Durante a secagem a 80°C a degradação oxidativa parece prevalecer, já que atividade enzimática é reduzida pela temperatura do processo de secagem, assim o branqueamento não causa nenhum efeito sobre a retenção.

O pré-tratamento osmótico exerce efeito protetor sobre os carotenóides nas três temperaturas, provavelmente por diminuir a degradação oxidativa causada pela exposição ao oxigênio e calor.

Embora os resultados demonstrem o efeito protetor do tratamento osmótico durante a secagem de abóbora, os teores de carotenóides nas amostras secas são menores que as sem tratamento devido ao ganho de soluto, indicando que novos estudos devem ser realizados para determinar a concentração da solução osmótica que apresente efeito protetor, mas com menor ganho de soluto.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC. **Official methods of analysis of Association of Official Analytical Chemists**. Washington: AOAC, 1984.

ARIMA, H. K.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition and vitamin A value of commercial Brazilian squashes and pumpkins. **Journal of Micronutrient Analysis**, v. 4, p. 177-191, 1988.

ARIMA, H. K.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition and vitamin A value of a squash and pumpkin from northeastern Brasil. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v. 40, p. 284-292, 1990.

AZEVEDO-MELEIRO, C. H. Determination of the carotenoids of brazilian squashes and pumpkins by LC-DAD and LC-MS. In: \_\_\_\_\_. **Análise de carotenóides em alimentos brasileiros por cromatografia líquida de alta eficiência – espectrometria de massas**. 2003. f. 99. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, Campinas, 2003.

CEAGEPE (Recife, PE). Abóbora. In: **Análise conjuntural de mercado a nível de atacado na unidade CEASA/PE: período 1986 a 1995**. Recife: Bagaço, p.13-20, 1996.

COLLINS, A. R. Carotenoids and genomic stability. **Mutation Research**, v. 475, p. 21-28, 2001.

### **FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF DE UNITED NATIONS.**

Statistical Databases – FAOSTAT, 2003. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/>>. Acesso em 10 mai. 2006.

KIMURA, M.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. A scheme for obtaining standards and HPLC quantification of leafy vegetable carotenoids. **Food Chemistry**, v. 78, n. 3, p. 389-398, 2002.

KOHLMEIER, L.; HASTINGS, S. B. Epidemiologic evidence of a role of carotenoids in cardiovascular disease prevention. **American Journal for Clinical Nutrition**, v. 62, p. 1370-1376, 1995. Supplement.

MAURO, M. A.; GARCIA, C. C.; KIMURA, M. Effects of osmotic dehydration on air-drying and on characteristics of dried pumpkin (*Cucurbita moschata*) In: ENPROMER 2005 - 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering / 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, 2005, Rio de Janeiro, Brazil. **Anais do Enpromer 2005**.

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, 1975.

RISSANEN, T. et al. Lycopene, atherosclerosis, and coronary heart disease. **Experimental Biology and Medicine**, v. 227, p. 900-907, 2002.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. **A guide to carotenoid analysis in foods**. Washington: International Life Sciences Institute, 1999, p. 64.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M. Screening method for sweetpotato and cassava. In: **HarvestPlus Handbook for Carotenoid Analysis**, International Food Policy Research Institute (IFPRI), Washington, D. C., 2004, 58 p.

SHI, J. et al. Lycopene Degradation and Isomerization in Tomato Dehydration. **Food Research International**, v. 32, p. 15-21, 1999.

Van BREEMEN, R. B. et al. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 8, p. 2214-2219, 2002.

## **Capítulo 3**

**Efeito do cozimento, fritura e secagem nos teores de  $\beta$ -caroteno de mandioca e batata doce**

## RESUMO

Devido à grande presença de mandioca e batata doce na alimentação básica de muitos países em desenvolvimento e sua importância como fonte de vitamina A principalmente das populações mais carentes, a retenção de  $\beta$ -caroteno durante o cozimento, fritura e secagem foi avaliada utilizando amostras pareadas analisadas por CLAE. A retenção do *trans*- $\beta$ -caroteno variou (2 ensaios) de 87% a 88 % na batata doce cozida por 20 minutos. Como esperado a retenção das amostras fritas (67% - 68%) foi menor do que nas amostras cozidas devido à temperatura mais alta utilizada nessa forma de preparo. A mandioca apresentou menor retenção de  $\beta$ -caroteno em ambos os processos quando comparado à batata doce. A porcentagem de retenção foi de 79 - 82% para amostras cozidas e 54% - 56% para as fritas. Durante a secagem a retenção de *trans*- $\beta$ -caroteno da batata doce foi de 82% para amostra sem tratamento e de 73% para amostra branqueada. A mandioca seca sem tratamento apresentou retenção de 88% enquanto a branqueada de 73%.

**Palavras-chave:** mandioca, batata doce,  $\beta$ -caroteno, processamento, retenção

## 1. INTRODUÇÃO

A mandioca (*Manihot esculenta* C.) é bastante consumida principalmente nos países em desenvolvimento, onde pode ser cultivada em pequenas áreas com baixo nível tecnológico. Segundo a FAO (2006), o consumo per capita no Brasil em 2003, foi de 41,5 kg/hab, enquanto o consumo mundial foi de apenas 16,5 kg/hab. O país figura também entre os maiores produtores de mandioca, sendo a sua produção em 2004 de 23.926.553 toneladas (IBGE, 2006). Apesar do setor ter enfrentado uma crise na comercialização em 2005, foi observado em 2006, um crescimento de 22% na área plantada, passando de 166 mil hectares para 204 mil hectares (GROXKO, 2006). Atualmente, a comercialização da mandioca se destina principalmente ao consumo direto (*in natura*), fabricação de farinhas e extração de amido. No entanto, crescimento no mercado de produtos industrializado para uso culinário como a mandioca pré-cozida congelada, produtos processados à base da massa cozida como croquetes, empanados, palitos e 'chips' fritos tem sido observado.

Assim como a mandioca, a batata doce (*Ipomoea batatas*) é típica das regiões tropicais e subtropicais, rústica, de fácil manutenção e boa resistência contra a seca, custo de produção relativamente baixo, com investimento mínimo e retorno elevado. No Brasil, a batata doce é uma cultura antiga, bastante disseminada e cultivada principalmente por pequenos produtores rurais, em sistemas agrícolas com reduzida entrada de insumos (SOUZA, 2000).

O Brasil ocupa o décimo lugar na produção de batata doce, produzindo em torno de 538.503 toneladas em 2004, com área plantada de 47.338 hectares e produtividade média de 11,5 toneladas/hectare (IBGE, 2006). O consumo se dá restritamente de forma direta (*in natura*) e sua industrialização é incipiente, sendo o produto mais conhecido, o doce em pasta 'marrom-glacê'.

Do ponto de vista nutricional, a batata doce e a mandioca são boas fontes apenas de carboidratos. Segundo a Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2006), a composição centesimal média da mandioca é de 62% de umidade, 36% de carboidratos, 1,9% de fibras, 1% de proteína, 0,6% de cinzas e traços de lipídios. Os teores médios de cálcio, magnésio, fósforo, potássio e vitamina C são 15, 44, 29, 208 e 17 mg/100g, respectivamente. A composição média da batata doce é de 70% de umidade, 28% de carboidratos, 2,6% de fibras, 1% de proteína, 0,9% de cinzas e traços de lipídios. Os teores médios de cálcio, magnésio, fósforo e potássio são de 21, 17, 36, 340 mg/100g, respectivamente.

No entanto, a batata doce e mandioca podem apresentar conteúdos significativos de  $\beta$ -caroteno, cuja ingestão feita de forma regular pode prevenir e combater a cegueira e mortalidade infantil causada por deficiência de vitamina A, principalmente nas populações mais carentes que não tem acesso a outras fontes dessa vitamina.

Almeida-Muradian; Penteado (1992) reportaram concentrações de  $\beta$ -caroteno variando de 0,1 a 203  $\mu\text{g/g}$  em 10 cultivares não comerciais do Brasil.

O teor de  $\beta$ -caroteno encontrado em 28 variedades de batata doce dos Estados Unidos avaliados por Simonne et al. (1993) variou de traços a 190  $\mu\text{g/g}$  em base seca, sendo que oito das variedades apresentaram concentrações menores que 1  $\mu\text{g/g}$ , doze entre 1 e 50  $\mu\text{g/g}$ , seis entre 51 e 100  $\mu\text{g/g}$ , e apenas duas, mais do que 100  $\mu\text{g/g}$ .

Batatas doce de 11 diferentes estádios de maturação e origem, analisadas na Indonésia, apresentaram teor de  $\beta$ -caroteno de  $58 \pm 70 \mu\text{g}/100\text{g}$  (HULSHOF et al., 1997).

Os conteúdos de  $\beta$ -caroteno de 18 variedades de batatas doce com diferentes colorações de polpa, cultivadas no Havaí, variaram de 67 a 131  $\mu\text{g/g}$  nas batatas doce de polpa laranja (7 variedades), de traços a 3  $\mu\text{g/g}$  nas de polpa amarela e branca (7 variedades) e de traços a 5  $\mu\text{g/g}$  nas de polpa roxa (4 variedades) (HUANG; TANUDJAJA; LUM, 1999).

K'osambo et al. (1998) reportaram teores de carotenóides totais na faixa de traços a 88 µg/g e teores de β-caroteno na faixa de traços a 80 µg/g para 17 cultivares de batata doce cultivadas no Kenia.

Batatas doce da variedade Resisto cultivadas na África do Sul foram avaliadas por van Jaarsveald et al (2006) que encontraram altos conteúdos de β-caroteno (132 a 194 µg/g em base úmida) refletindo a sua coloração alaranjada bastante intensa.

Embora represente uma importante fonte de vitamina A para as populações carentes que vivem em regiões inadequadas ao cultivo de fontes mais ricas, as variedades de mandioca existentes apresentam teores baixos de β-caroteno.

Em 632 acessos do banco de germoplasma global do CIAT (International Center for Tropical Agriculture) que incluíam mandiocas com coloração variando do branco ao laranja, Iglesias et al. (1997) encontraram teores de carotenóides totais de 6 a 24 µg/g. Embora a primeira vista, esses valores sejam significativos, normalmente o β-caroteno nas variedades amarelas (mandioca brava) estão presentes em baixa proporção.

De acordo com estudos realizados por Penteado; Almeida (1988) e Flores; Penteado (1992) as variedades cultivadas no estado de São Paulo apresentaram apenas 0,02 a 3,34 µg/g de β-caroteno. Teores similares foram encontrados por Marinho et al. (1996) em mandiocas da Amazônia.

Tendo em vista que batata doce e mandioca representam a única fonte de pró-vitamina A de muitas populações, e que esses alimentos necessitam ser preparados antes do consumo, o efeito do cozimento, fritura e secagem na retenção de β-caroteno foi avaliada utilizando amostras pareadas analisadas por CLAE.

## **2. OBJETIVOS**

- 2.1.** Avaliar a retenção de  $\beta$ -caroteno durante o cozimento e fritura de mandioca e batata doce.
- 2.2.** Avaliar o efeito da secagem com ar aquecido a 70°C na retenção de  $\beta$ -caroteno de mandioca e batata doce.
- 2.3.** Avaliar o efeito do branqueamento na retenção de  $\beta$ -caroteno durante a secagem de mandioca e batata doce a 70°C.

## **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1. Materiais**

Raízes de mandioca (variedade desconhecida) de coloração creme, colhidas no final do dia anterior ao processamento, foram adquiridas diretamente de um produtor situado na região de São José do Rio Preto. As batatas doce, procedentes do CEASA de São Paulo, também foram adquiridas no comércio local. A variedade escolhida foi a de casca roxa opaca com polpa amarela e estrias rosa. Para o processo de fritura foi utilizado óleo de soja refinado comercial.

### **3.2. Métodos**

#### **3.2.1. Preparo das amostras de batata doce**

De lotes iniciais compostos por 10 batatas, seis tubérculos com peso médio de 350g foram descascados e quarteados. Dois lados opostos foram combinados, cortados em pedaços menores, triturados em processador doméstico e utilizados para análise do produto cru. Os outros dois lados opostos foram combinados e levados para o processo de cozimento ou fritura.

Para o cozimento, as amostras foram cortadas, transversalmente ao sentido do comprimento em pedaços de aproximadamente 6 cm, e cozidas completamente imersas em água em ebulição (98 °C) por 20 minutos em panela com tampa. Após o cozimento, os pedaços foram drenados e resfriados à temperatura ambiente.

Para a fritura, as amostras foram cortadas manualmente em fatias com espessura de aproximadamente 4 mm e fritas em óleo quente (180 °C), por imersão durante 12 minutos. Após remoção do excesso de óleo superficial com papel absorvente as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente.

As batatas doce destinadas ao processo de secagem (8 kg) foram descascadas, fatiadas manualmente (3 a 4 mm), homogeneizadas e após retirada de amostra para análise do produto cru (2 kg), dividiu-se o restante em duas porções, sendo uma levada para secagem sem tratamento e a outra para secagem após branqueamento a 95 °C por 1 minuto. As amostras branqueadas e sem tratamento foram distribuídas em bandejas perfuradas e secas em estufa com circulação de ar a 70 °C até atingir umidade de equilíbrio.

Em todos os processos, as amostras foram pesadas antes e depois de cada etapa.

### **3.2.2. Preparo das amostras de mandioca**

Cinco raízes com peso médio de 650 g, retiradas de lotes iniciais de 10 raízes, foram descascadas, lavadas, cortadas em pedaços de aproximadamente 7 cm e

quarteadas. Quando necessário (raízes ou partes de raízes com diâmetro maior do que 5 cm) os quartos foram cortados ao meio longitudinalmente, a fim de padronizar o tamanho das amostras. Dois lados opostos foram combinados, cortados e triturados em multiprocessador doméstico para análise do produto cru. Os outros dois lados opostos foram destinados ao cozimento ou fritura.

O cozimento foi realizado com água em ebulição (98°C), em quantidade suficiente para cobri-las, em panela com tampa durante de 30 minutos. Após o cozimento as amostras foram drenadas e resfriadas.

Para a fritura, as amostras foram cozidas em água em ebulição por 20 minutos. Após drenagem da água de cozimento e resfriadas, as amostras foram submetidas à fritura e óleo por aproximadamente 8 minutos. Após a retirada do excesso de óleo com papel absorvente resfriaram-se as amostras até temperatura ambiente.

Para secagem da mandioca seguiu-se o mesmo procedimento usado para a batata doce.

Em todos os processos, as amostras foram pesadas antes e depois de cada etapa.

### **3.2.3. Avaliação da retenção de $\beta$ -caroteno**

Para avaliar a retenção de  $\beta$ -caroteno durante os diversos processamentos, amostras pareadas representativas de batata doce e mandioca crua e processada foram analisadas por CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência) em triplicata. Para o cálculo da retenção, os teores de  $\beta$ -caroteno das amostras processadas foram corrigidos considerando-se a variação de peso durante o processo (MURPHY; CRINER; GRAY, 1975).

### **3.2.4. Quantificação de $\beta$ -caroteno por CLAE**

A determinação do teor de  $\beta$ -caroteno por CLAE foi realizada utilizando metodologia descrita por Rodriguez-Amaya; Kimura (2004).

Os carotenóides das amostras homogeneizadas (20 g de mandioca e 10 g de batata doce) foram extraídos com acetona e celite em almofariz e pistilo de porcelana e transferidos para éter de petróleo em funil de separação com auxílio de água destilada. O extrato etéreo foi então concentrado e secos com  $N_2$ . Imediatamente antes da injeção no cromatógrafo, o resíduo foi redissolvido em acetona grau cromatográfico e filtrado em filtro PTFE 0,22  $\mu$ m (Millipore).

O extrato etéreo das amostras submetidas à fritura foi saponificado para remoção do óleo absorvido durante a fritura, adicionando-se igual volume de solução de metanol com 10% de KOH e 0,1% de BHT. A mistura permaneceu por 14hs sem incidência de luz à temperatura ambiente.

### **3.2.5. Condições cromatográficas**

Foi utilizado um cromatógrafo líquido da marca Waters (modelo 2695), equipado com bomba quaternária, 'degasser in line' a vácuo, detector UV-visível com arranjo de diodos (modelo 2996) e coluna monomérica C18 (Waters Spherisorb ODS2, 3  $\mu$ m, 4,6 x 150 mm). A fase móvel constituída de acetronitrila (0,05% trietilamina), metanol e acetato de etila, na proporção de 60:20:20, foi utilizada a um fluxo de 0,5 mL/min, em condição isocrática. A detecção dos picos foi feita no comprimento de onda de absorção máxima do  $\beta$ -caroteno (454,9 nm).

### 3.2.6. Identificação e quantificação

A identificação do  $\beta$ -caroteno foi realizada pela análise conjunta do tempo de retenção, espectro de absorção obtido pelo detector de arranjo de diodos e co-cromatografia com padrão.

A quantificação foi realizada por padronização externa utilizando padrão de  $\beta$ -caroteno isolado de extrato de cenoura utilizando cromatografia em coluna aberta.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliação do efeito do cozimento e fritura na retenção de  $\beta$ -caroteno de batata doce e mandioca, dois experimentos utilizando lotes adquiridos em dias diferentes foram realizados. Já para avaliação da secagem com ar aquecido, apenas um experimento foi realizado. Devido à utilização de temperaturas altas, foi observada degradação de  $\beta$ -caroteno em todos os processos avaliados tanto para a batata doce quanto para a mandioca.

### 4.1. Retenção de $\beta$ -caroteno de batata doce durante o preparo doméstico

Cromatogramas das amostras crua, cozida e frita de batata doce e espectros dos carotenóides principais são apresentados nas **Figuras 1 e 2**. Similarmente aos perfis de carotenóides de batata doce de polpa creme ou amarela já relatados na literatura, os lotes analisados apresentaram  $\beta$ -caroteno como componente principal, com baixa proporção de isômeros *cis*.

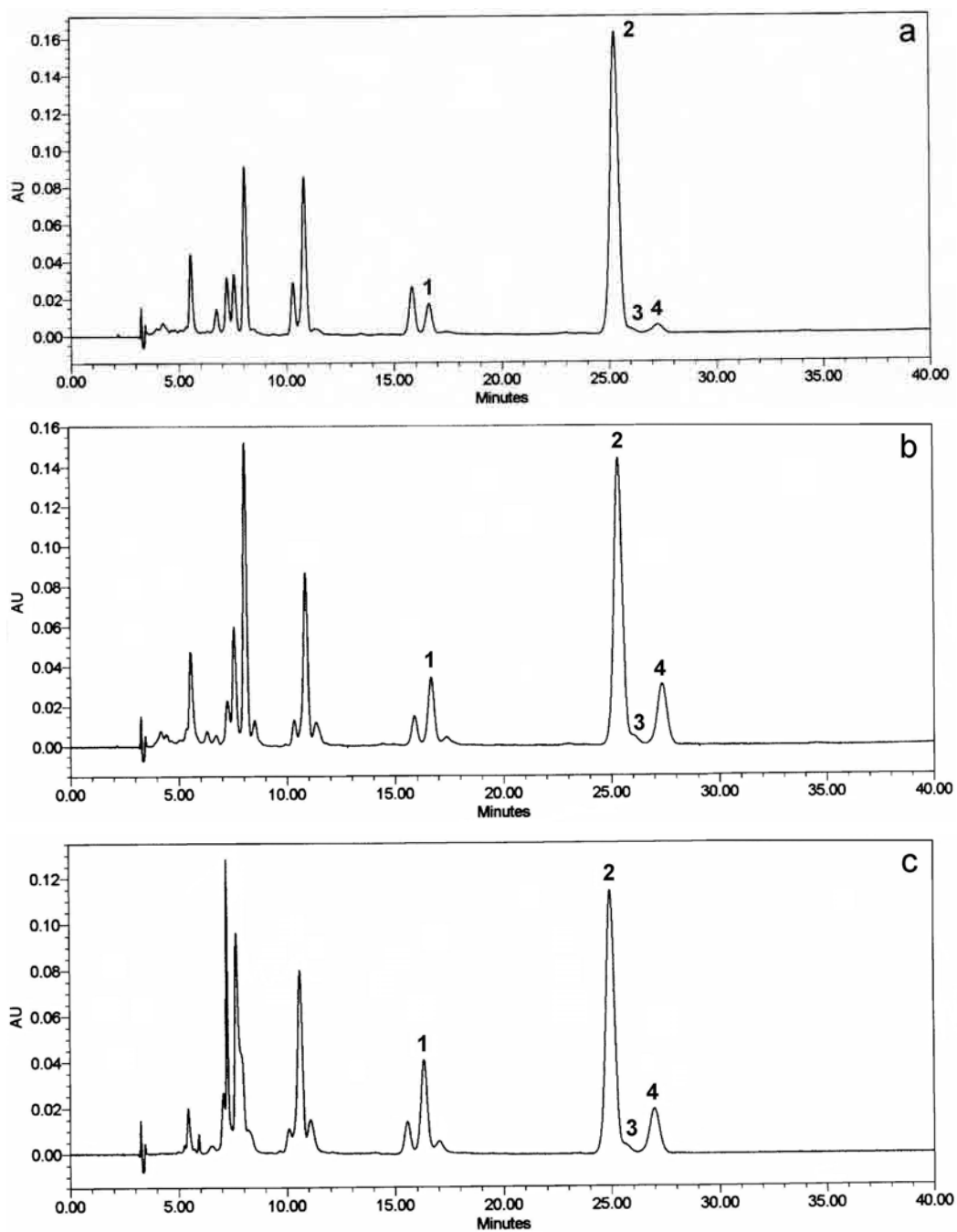
A retenção de  $\beta$ -caroteno total durante o cozimento variou de 103% a 107 % enquanto a retenção de *trans*- $\beta$ -caroteno foi de 87% a 88% (**Tabela 1**). Resultados semelhantes foram encontrados por van Jaarsveld et al. (2006) durante o cozimento de

batata doce da variedade Resisto (88% a 92 % de retenção de  $\beta$ -caroteno total) e por Almeida-Muradian e Penteadó (1992) durante o cozimento de batata doce Centennial e Acadian (96% e 87%, respectivamente).

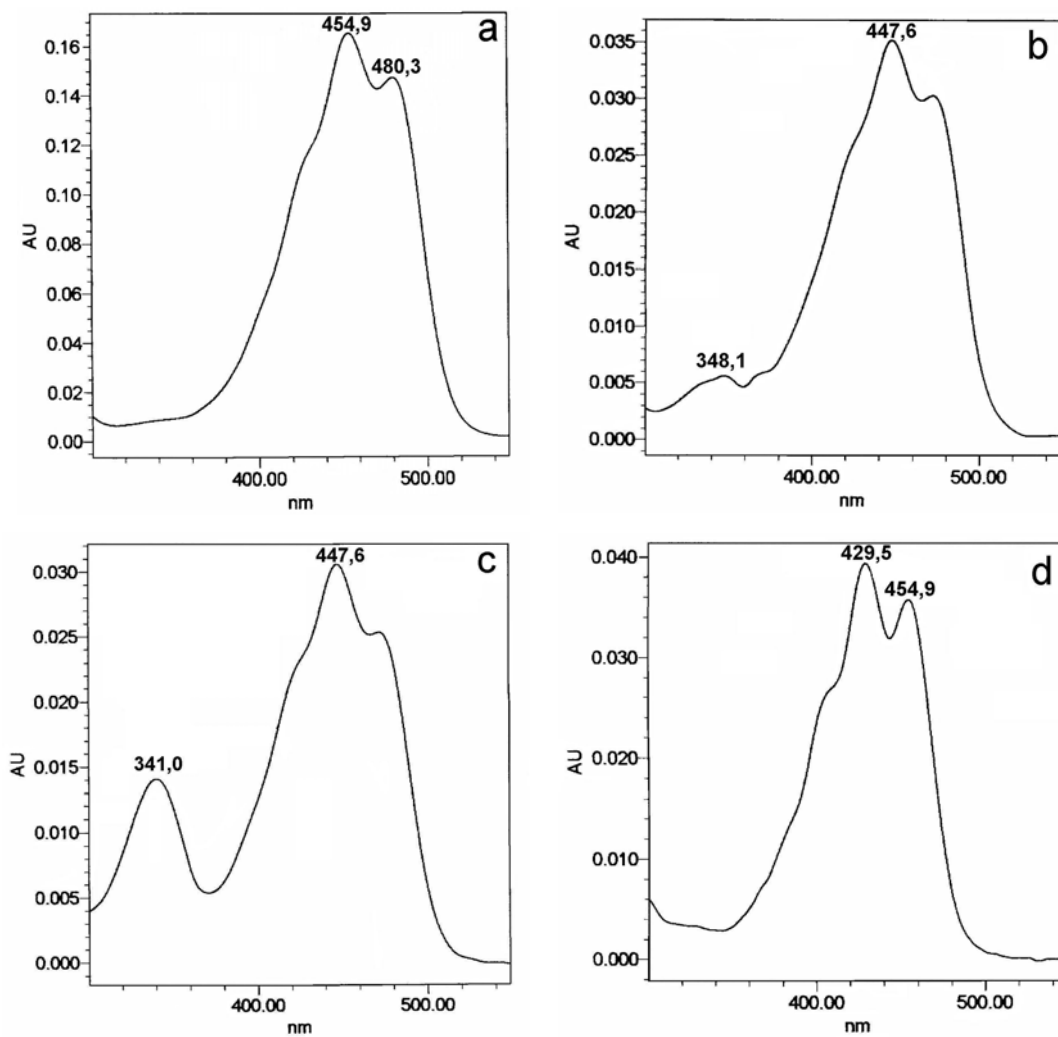
Embora o cozimento acarrete degradação de *trans*- $\beta$ -caroteno, o teor total de  $\beta$ -caroteno parece não se alterar, indicando que essas temperaturas causam apenas isomerização da forma *trans* para a forma *cis*, o que pode ser observado pelo aumento do pico *cis* no cromatograma típico da batata doce cozida (**Figura 1b**).

Como esperado, a retenção de  $\beta$ -caroteno total (77% - 79%) e *trans*- $\beta$ -caroteno (67% - 68%) nas amostras fritas foi menor do que nas amostras cozidas devido à temperatura mais alta utilizada nessa forma de preparo (**Tabela 2**). Além disso, a temperatura mais elevada causou, além do aumento dos isômeros *cis* como no processo do cozimento, a formação de 5,8-monoepoxi-*trans*- $\beta$ -caroteno diminuindo também a retenção de  $\beta$ -caroteno total (**Figura 1c**).

Embora os dois processos, cozimento e fritura, tenham causado degradação de  $\beta$ -caroteno, as concentrações tanto das amostras cozidas quanto fritas praticamente são as mesmas da encontrada na amostra crua, devido à perda de água ocorrida durante o processo.



**Figura 1.** Cromatograma dos carotenóides de batata doce crua (a), cozida (b) e frita (c), a 450 nm. Identificação dos picos: 1. 5,8-monoepoxi- $\beta$ -caroteno; 2. *trans*- $\beta$ -caroteno; 3. 9-*cis*- $\beta$ -caroteno e 4. 13-*cis*- $\beta$ -caroteno. Coluna C18 monomérica, 3  $\mu$ m, 4,6 x 150 mm. Fase móvel: acetonitrila:metanol:acetato de etila (60:20:20). Fluxo: 0,5 mL/min.



**Figura 2.** Espectros de absorção dos picos principais de mandioca e batata doce crua, cozida e frita, obtidos pelo detector por conjunto de diodos. Identificação: *trans*- $\beta$ -caroteno (a), 9-*cis*- $\beta$ -caroteno (b), 13-*cis*- $\beta$ -caroteno (c) e 5,8-monoepoxi- $\beta$ -caroteno (d).

**Tabela 1.** Retenção de  $\beta$ -caroteno na batata doce cozida.

Amostra	$\beta$ -caroteno total ( $\mu\text{g/g}$ )			$\beta$ -caroteno trans ( $\mu\text{g/g}$ )		
	determinado	corrigido*	retenção	determinado	corrigido*	retenção
Crua 1	6,4 $\pm$ 0,1			6,2 $\pm$ 0,1		
Cozida 1	6,9 $\pm$ 0,1	6,8 $\pm$ 0,1	107 %	5,6 $\pm$ 0,1	5,5 $\pm$ 0,1	88 %
Crua 2	3,4 $\pm$ 0,1			3,3 $\pm$ 0,1		
Cozida 2	3,5 $\pm$ 0,1	3,6 $\pm$ 0,1	103 %	2,9 $\pm$ 0,1	2,9 $\pm$ 0,1	87 %

\*correção de acordo com a variação de peso durante o preparo

**Tabela 2.** Retenção de  $\beta$ -caroteno em batata doce frita.

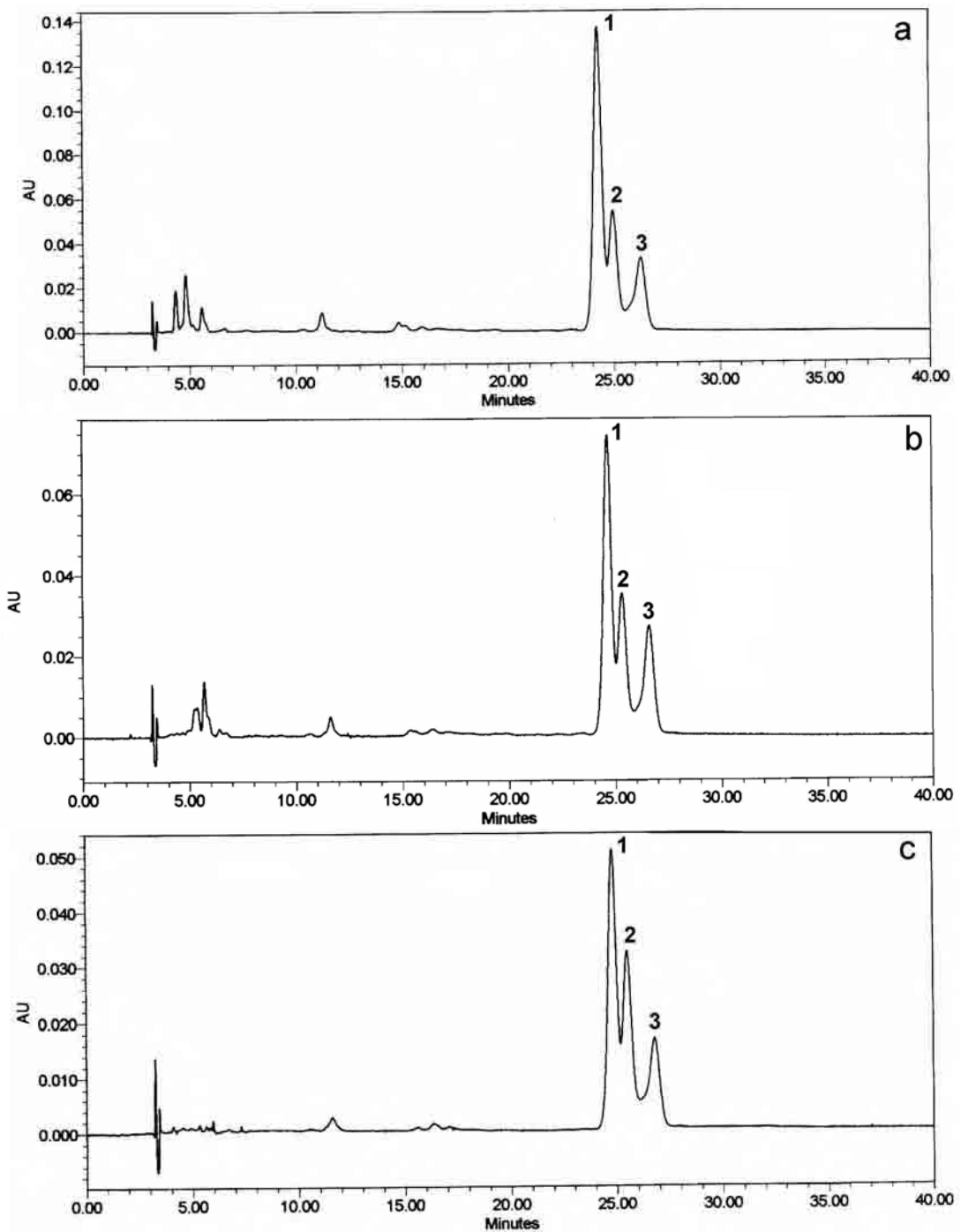
Amostra	$\beta$ -caroteno total ( $\mu\text{g/g}$ )			$\beta$ -caroteno trans ( $\mu\text{g/g}$ )		
	determinado	corrigido*	retenção	determinado	corrigido*	retenção
Crua 1	2,6 $\pm$ 0,1			2,5 $\pm$ 0,1		
Frita 1	3,1 $\pm$ 0,0	2,0 $\pm$ 0,0	79 %	2,5 $\pm$ 0,0	1,7 $\pm$ 0,0	68 %
Crua 2	3,5 $\pm$ 0,0			3,4 $\pm$ 0,0		
Frita 2	4,0 $\pm$ 0,2	2,7 $\pm$ 0,1	77 %	3,3 $\pm$ 0,2	2,2 $\pm$ 0,1	67 %

\*correção de acordo com a variação de peso durante o preparo

#### 4.2. Retenção de $\beta$ -caroteno da mandioca durante o preparo doméstico

Assim como a batata doce, os lotes de mandioca analisados apresentaram  $\beta$ -caroteno como componente principal, mas com concentrações mais elevadas de *cis*-isômeros (**Figura 3a**).

Diferentemente da batata doce, a retenção da mandioca cozida (79% a 82 %) foi a mesma tanto para o  $\beta$ -caroteno total quanto para o *trans*- $\beta$ -caroteno (**Tabela 3**). Isto pode ser explicado pelo fato da mandioca apresentar um alto teor de *cis* isômeros, que são mais susceptíveis à degradação.



**Figura 3.** Cromatograma dos carotenóides de mandioca crua (a), cozida (b) e frita (c), a 450 nm. Identificação dos picos: 1. *trans*- $\beta$ -caroteno; 2. 9-*cis*- $\beta$ -caroteno e 3. 13-*cis*- $\beta$ -caroteno. Coluna C18 monomérica, 3  $\mu$ m, 4,6 x 150 mm. Fase móvel: acetonitrila:metanol:acetato de etila (60:20:20). Fluxo: 0,5 mL/min.

Valores menores de retenção de *trans*-β-caroteno foram reportados por Penteado; Almeida em 1988 (35% a 80%), Flores; Penteado em 1992 (41% a 61%) e Iglesias et al. em 1997 (66%). Esses autores, no entanto, não consideraram a absorção de água durante o cozimento que resulta numa concentração menor no produto cozido.

Quando comparada à mandioca cozida, mandioca frita apresentou retenção (54%-56%) de β-caroteno total e de *trans*-β-caroteno consideravelmente menor. Provavelmente pelo fato da mandioca passar pelo processo de cozimento antes da fritura.

**Tabela 3.** Retenção de β-caroteno na mandioca cozida.

Amostra	β-caroteno total (μg/g)			β-caroteno trans (μg/g)		
	determinado	corrigido*	retenção	determinado	corrigido*	retenção
Crua 1	2,4 ± 0,0			1,4 ± 0,0		
Cozida 1	1,8 ± 0,1	2,0 ± 0,1	82 %	1,1 ± 0,1	1,2 ± 0,1	82 %
Crua 2	3,0 ± 0,0			1,6 ± 0,1		
Cozida 2	2,3 ± 0,0	2,4 ± 0,0	79 %	1,2 ± 0,0	1,3 ± 0,0	79 %

\*correção de acordo com a variação de peso durante o preparo

**Tabela 4.** Retenção de β-caroteno na mandioca frita.

Amostra	β-caroteno total (μg/g)			β-caroteno trans (μg/g)		
	determinado	corrigido*	retenção	determinado	corrigido*	retenção
Crua 1	2,1 ± 0,0			1,2 ± 0,0		
Frita 1	1,4 ± 0,0	1,1 ± 0,0	54 %	0,8 ± 0,0	0,6 ± 0,0	54 %
Crua 2	2,6 ± 0,0			1,3 ± 0,0		
Frita 2	1,8 ± 0,0	1,4 ± 0,0	56 %	0,9 ± 0,0	0,7 ± 0,0	56 %

\*correção de acordo com a variação de peso durante o preparo

#### 4.3. Retenção de β-caroteno de batata doce e mandioca durante a secagem

Para conservar as raízes de mandioca e tubérculos de batata doce e permitir o seu consumo fora do período de colheita, a secagem com ar aquecido é uma alternativa

acessível ao pequeno agricultor e famílias que dependem desses alimentos devido a sua simplicidade e baixo custo.

Considerando a exposição ao oxigênio e temperatura de 70°C durante a secagem, as fatias secas de mandioca e batata doce sem tratamento apresentaram retenção de  $\beta$ -caroteno total e *trans* relativamente altos (82% a 89%). Branqueamento prévio à secagem não influenciou na retenção durante a secagem, indicando que não ocorre degradação enzimática durante o processo de secagem a 70°C. Devido à perda por degradação térmica durante o processo de branqueamento (7% a 11%), as amostras secas previamente branqueadas apresentaram retenção de  $\beta$ -caroteno total e *trans* menores que a das amostras submetidas à secagem sem tratamento (73% a 80% para batata doce branqueada seca e 73% a 76 % para mandioca branqueada seca).

**Tabela 5.** Efeito do branqueamento e secagem no teor de  $\beta$ -caroteno da batata doce.

Amostra	$\beta$ -caroteno total ( $\mu\text{g/g}$ )			$\beta$ -caroteno <i>trans</i> ( $\mu\text{g/g}$ )		
	determinado	corrigido*	retenção	determinado	corrigido*	retenção
sem tratamento	0,45 $\pm$ 0,01			0,39 $\pm$ 0,01		
branqueada	0,38 $\pm$ 0,00	0,40 $\pm$ 0,00	89 %	0,33 $\pm$ 0,00	0,35 $\pm$ 0,00	89 %
seca sem trat.	1,35 $\pm$ 0,02	0,39 $\pm$ 0,04	86 %	1,09 $\pm$ 0,02	0,32 $\pm$ 0,03	82 %
seca branqueada	1,27 $\pm$ 0,04	0,36 $\pm$ 0,01	80 %	0,99 $\pm$ 0,00	0,28 $\pm$ 0,00	73 %

\*correção de acordo com a variação de peso durante o processo

**Tabela 6.** Efeito do branqueamento e secagem no teor de  $\beta$ -caroteno da mandioca.

Amostra	$\beta$ -caroteno total ( $\mu\text{g/g}$ )			$\beta$ -caroteno <i>trans</i> ( $\mu\text{g/g}$ )		
	determinado	corrigido*	retenção	determinado	corrigido*	retenção
sem tratamento	2,42 $\pm$ 0,05			1,22 $\pm$ 0,02		
branqueada	2,06 $\pm$ 0,02	2,15 $\pm$ 0,03	92 %	1,02 $\pm$ 0,01	1,07 $\pm$ 0,01	93 %
seca sem trat.	5,54 $\pm$ 0,07	2,23 $\pm$ 0,03	89 %	2,81 $\pm$ 0,02	1,13 $\pm$ 0,01	88 %
seca branqueada	5,81 $\pm$ 0,23	1,83 $\pm$ 0,07	76 %	2,84 $\pm$ 0,11	0,89 $\pm$ 0,04	73 %

\*correção de acordo com a variação de peso durante o processo

## 5. CONCLUSÕES

Na batata doce, o cozimento não acarreta perda de  $\beta$ -caroteno total, mas causa isomerização da configuração *trans* para a configuração *cis*. Devido à temperatura mais elevada, a fritura causa tanto isomerização da configuração *trans* para a configuração *cis* quanto oxidação, formando 5,8-monoepóxi- $\beta$ -caroteno, diminuindo assim o teor de  $\beta$ -caroteno total.

Na mandioca cozida, o cozimento acarreta perda tanto de  $\beta$ -caroteno total quanto de *trans*- $\beta$ -caroteno, provavelmente pelo fato dos isômeros *cis*, que se encontram presentes em altas concentrações na amostra crua, serem mais susceptíveis à degradação. Assim como para a batata doce, a fritura acarreta perdas maiores que o cozimento. Quando comparadas à batata doce, a mandioca frita apresenta retenção menor, provavelmente pelo fato da mandioca ser submetida ao cozimento antes processo de fritura.

Secagem com ar aquecido a 70°C causam degradação de  $\beta$ -caroteno total e *trans*- $\beta$ -caroteno, tanto de fatias de batata doce quanto de mandioca. Branqueamento realizado previamente à secagem não influencia na retenção de  $\beta$ -caroteno durante o processo de secagem. No entanto, devido à perda durante o processo de branqueamento as amostras secas previamente branqueadas apresentam retenção de  $\beta$ -caroteno total e *trans* menores que das amostras submetidas à secagem sem tratamento.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA-MURADIAN, L. B.; PENTEADO, M. V. C. Carotenoids and provitamin A value of some Brazilian sweet potato cultivars (*Ipomoea batatas* Lam). **Revista de Farmácia e Bioquímica da Universidade de São Paulo**. São Paulo, v. 28, p. 145-154, 1992.

BRASIL. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE)**. Sistema IBGE de recuperação automática - SIDRA. Apresenta dados da produção agrícola brasileira, 2004. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/agric/default.asp>>. Acesso em 10 mai. 2006.

FLORES, C. I. O; PENTEADO, M. V. C. Carotenóides com atividade pró-vitamina A em cultivares de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) do estado de São Paulo. **Revista de Farmácia e Bioquímica da Universidade de São Paulo**. São Paulo, v. 28, n. 1, p. 51-60, jan./jun. 1992.

### **FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF DE UNITED NATIONS.**

Statistical Databases – FAOSTAT, 2003. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/>>. Acesso em 10 mai. 2006.

GROXKO, M. Análise conjuntural da cadeia de mandioca. **Revista da Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca**, Paranaíba, n. 13, jan./mar. 2006. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/revista/revista13/analise.php>> Acesso em: 26 mai. 2006.

HUANG, A. S.; TANUDJAJA, L.; LUM, D. Content of alpha-, beta-Carotene, and dietary fiber in 18 sweetpotato varieties grown in Hawaii. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 12, p. 147-151, 1999.

HULSHOF, P. J. M. et al. Application of a validated method for the determination of provitamin A carotenoids in Indonesian foods of different maturity and origin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 1174-1179, 1997.

IGLESIAS, C. et al. Genetic potential and stability of carotene content in cassava roots. **Euphytica**, v. 94, p. 367-373, 1997.

K'OSAMBO, L. M. et al. Influence of age, farming site, and boiling on pro-vitamin A content in sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) Lam.) storage roots. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 11, p. 305-321, 1998.

MARINHO, H. A. et al. Estudos sobre carotenóides com atividade de pró-vitamina 'A' em cultivares de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) em ecossistema de terra firme de Manaus, Amazonas, Brasil. **Acta Amazônica**, v. 26, n. 3, p. 127-136, 1996.

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, 1975.

PENTEADO, M. V. C.; ALMEIDA, L. B. Ocorrência de carotenóides em raízes de cinco cultivares de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) do estado de São Paulo. **Revista Farmácia e Bioquímica**, Universidade de São Paulo, v. 24, n. 1, p. 39-49, jan./jun. 1988.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M. **HarvestPlus Handbook for Carotenoid Analysis**. HarvestPlus Technical Monography Series 2, International Food Policy Research Institute (IFPRI), Washington, DC, 2004, 58 p.

SIMONNE, A. H. et al. Assessment of  $\beta$ -Carotene Content in Sweetpotato Breeding Lines in Relation to Dietary Requirements. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 6, p. 336-345, 1993.

SOUZA, A. B. Avaliação de cultivares de batata-doce quanto atributos agronômicos desejáveis. **Ciência Agrotécnica**. Lavras, v. 24, n. 4, p. 841-845, 2000.

**TACO – Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**. Disponível em: <<http://www.unicamp.br/nepa/taco>>. Acesso em 26 maio 2006.

van JAARSVELD, et al. Retention of  $\beta$ -carotene in boiled, mashed orange-fleshed sweet potato. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, p. 321-329, 2006.