

**ALEXANDRE VINICIUS GUEDES MAZALLI**

**PROCESSAMENTO DE FARINHA DE RESÍDUO DE POLPA DA  
AMORA-PRETA (*Rubus sp.*) E AVALIAÇÃO DE BIOCOMPOSTOS**

**ASSIS**

**2014**

**ALEXANDRE VINICIUS GUEDES MAZALLI**

**PROCESSAMENTO DE FARINHA DE RESÍDUO DE POLPA DA  
AMORA-PRETA (*Rubus sp.*) E AVALIAÇÃO DE BIOCOMPOSTOS**

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Letras de Assis – UNESP – Universidade Estadual Paulista para a obtenção do título de Mestre em Biociências (Área de Conhecimento: Caracterização e Aplicação da Diversidade Biológica)

Orientador(a): Dra. Ivanise Guilherme Branco

ASSIS

2014

*A persistência é o caminho do êxito.  
Charles Chaplin*

## **AGRADECIMENTO**

Agradeço a Deus, por todas as conquistas já alcançadas e por mais essa realização em minha vida.

Aos meus pais, José e Isabel, que com muito amor e compreensão, sempre me conduziram aos melhores caminhos e as melhores escolhas. Devo à vocês muito mais que simples agradecimentos, mas toda a minha vida. A minha história é feita de vocês, que são meus espelhos e minha motivação pra continuar e querer ser melhor sempre.

À minha esposa Natália, que há muitos anos acreditou que um simples menino poderia se tornar um homem, nunca medindo esforços e sempre caminhando ao meu lado, me conduzindo e apoiando em todas as novas fases que surgem em nossas vidas. Te amo, obrigado pela compreensão durante toda essa etapa.

A todos os meus familiares, irmãos e amigos que torceram e apoiaram, mesmo que a distância, em especial aos meus sogros Sergio e Célia, que acompanharam e sempre me incentivaram com conselhos e ensinamentos.

A minha orientadora, Dra. Ivanise Guilherme Branco, que em nenhum momento mediu esforços pra me ajudar, mesmo sabendo de todas as dificuldades e adversidades que apareceram durante todo o trabalho.

E a todos os demais que compartilharam desses anos a meu lado.

MAZALLI, Alexandre Vinicius Guedes. **PROCESSAMENTO DE FARINHA DE RESÍDUO DE POLPA DA AMORA-PRETA (*Rubus sp.*) E AVALIAÇÃO DE BIOCOMPOSTOS**. 2014. 77 f. Dissertação (Mestrado em Biociências). – Faculdade de Ciências e Letras, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Assis, 2014.

## RESUMO

A reutilização de resíduos agroindustriais está sendo vista como nova alternativa para a minimização de impactos ambientais e principalmente para obtenção de biocompostos presentes nesses resíduos. A secagem dos resíduos é uma alternativa para a obtenção de uma farinha rica em compostos de grande valor, sendo necessário encontrar procedimentos que diminuam a perda dessas substâncias. Desta forma, o presente trabalho teve o objetivo de elaborar e analisar farinhas do resíduo de amora-preta industrial (*Rubus spp.*) e resíduo artesanal (*Rubus sellowii*) e analisar compostos bioativos. Foram realizadas cinéticas de secagem para ambos os resíduos, aplicando os modelos matemáticos de Page, Lewis e Handerson-Pabis. A partir das farinhas foi avaliada a influência do processo de secagem sobre o teor de biocompostos, como compostos fenólicos, antocianinas, vitamina C e atividade antioxidante. Todos os modelos estudados pelas cinéticas obtiveram resultados favoráveis, tendo o modelo de Lewis apresentado ligeira superioridade se comparado aos demais, concluindo também que o aumento da temperatura acarreta na diminuição do tempo de secagem, porém reduzem os teores dos biocompostos, principalmente os compostos fenólicos e ácido ascórbico. Sabendo que o crescimento de microrganismos nos alimentos está ligado com a quantidade água presente nele, foram realizadas isoterms de sorção, a fim de minimizar a degradação destes, com o objetivo de estudar o comportamento das isoterms de sorção nas temperaturas próximas as dos ambientes brasileiros, 20, 30

e 40 °C, utilizando diferentes tipos de sais, de modo a correlacionar atividade de água e umidade. As isotermas obtidas foram analisadas mediante os modelos matemáticos mais comuns GAB, Oswin, Peleg, BET, Langmuir e Halsey. Dentre as temperaturas estudadas os modelos que mais se ajustaram nas amostras foram os de Oswin, GAB e Peleg, sendo o modelo de GAB o mais adequado independente da amostra ou da temperatura.

Palavras-chaves: *Rubus sp.*, biocomposto, resíduos, secagem, isotermas de sorção

MAZALLI, Alexandre Vinicius Guedes. **FLOUR PROCESSING WASTE PULP OF BLACKBERRY (*Rubus sp.*) AND EVALUATION OF BIOCOMPOUNDS**. 2014. 77 f. Dissertation (Master in Biosciences). – Faculdade de Ciências e Letras, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Assis, 2014.

#### ABSTRACT

The reutilization of agro-industrial waste is being seen as a new alternative to minimize environmental impacts and to obtain biocompounds mainly present in these residues, among them, the blackberry has stood out for its high nutritional value and excellent source of phenolic compounds, especially anthocyanins and ascorbic acid. Drying residues is an alternative for obtaining a flour rich in compounds of great value, it is necessary to find procedures that reduce the loss of these substances. Thus, this study aimed to develop industrial residue flour from the blackberry (*Rubus spp.*) and artisanal residue (*Rubus sellowii*). Drying kinetics were performed for both residues, applying mathematical models Page, Lewis and Handerson-Pabis. From the flours it was evaluated the influence of the process of drying on the content of biocompounds, such as phenolic compounds, anthocyanins, vitamin C and antioxidant activity. All models studied by the kinetics obtained favorable results, however the Lewis's model presented slight superiority compared to others, also concluded that the increase of the temperature leads to decrease the drying time, but reduce the levels of biocompounds, especially phenolic and ascorbic acid. Knowing that the growth of microorganisms in foods is linked to the amount of water present in it, sorption isotherms were performed in order to minimize degradation of these, with the aim of studying the behavior of the sorption isotherms at temperatures near to the Brazilian environments, 20, 30 and 40 ° C, using different types of salts, in order to correlate the water activity and moisture. The isotherms obtained were analyzed by the most common mathematical models GAB, Oswin, Peleg, BET, Langmuir and

Halsey. Among the studied temperatures models that best fit the samples were Oswin, GAB and Peleg, being the most appropriate model GAB independent sample or temperature.

Keywords: Rubus sp, biocompound, waste, drying, sorption isotherms.



## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO GERAL</b>	10
<b>REFERÊNCIAS</b>	17
<b>CAPÍTULO 1</b> - Artigo 1: Estudo da Cinética de secagem em resíduo de amora-preta	25
<b>CAPÍTULO 2</b> - Artigo 2: Avaliação da influência da secagem sobre o teor de biocompostos em resíduo de amora-preta artesanal e industrial	36
<b>CAPÍTULO 3</b> - Artigo 3: Isotermas de sorção em farinha de resíduo de amora-preta	53
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	68
<b>ANEXOS</b>	70

## INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de frutas, superado apenas pela China e Índia, tendo suas produções concentradas nas regiões Sul, Sudeste e Nordeste (ANDRIGUETO; KOSOSKI, 2005). Atualmente, pesquisadores, produtores e consumidores demonstram grande interesse nas pequenas frutas pois estas apresentam, além de nutrientes básicos e essenciais, como minerais e vitaminas, diversos compostos secundários de natureza fenólica (HIRSCH et al., 2012).

A amora-preta é uma fruta que possui sabor balanceado em acidez e doçura, aroma ativo e coloração intensa, características que tornam o seu consumo atrativo, tanto *in natura* como associada a outros produtos (GRANADA et al., 2001). Apresenta-se também como uma ótima alternativa para a agricultura familiar considerando que além do baixo custo de implantação e produção (devido a sua rusticidade a necessidade de defensivos agrícolas é reduzida) é uma fruta de fácil comercialização (ANTUNES, 2002).

A plantação mundial de amoreira-preta é 20.035 hectares cultivados, com um aumento de 45% da área plantada no último ano (CLARK, 2006). No Brasil, a cultivar Tupy, apresenta produção de 780 toneladas aproximadamente, plantadas em 250 hectares, sendo exportados 15% desse total (STRIK et al., 2007). Segundo Antunes et al. (2000) é possível a produtividade alcançar até 10.000kg/hectares/ano sob condições adequadas de manejo. A cultivar Tupy é a mais plantada no Brasil, devido às características de seus frutos, pelo sabor balanceado, pela sua rusticidade, hábito de crescimento ereto, alto vigor e desempenho produtivo (GONÇALVEZ et al., 2011).

O gênero *Rubus* configura um grupo diverso e bastante extenso, onde se estimam existir entre 400 a 500 espécies de framboesas e amoreiras-pretas em toda a América, Europa, África e Ásia (BASSOLS, 1980; POLING, 1996). As cinco espécies nativas de amoras no Brasil são: *Rubus urticaefolius*, *R. erythroclados*, *R. sellowii*, *R. brasiliensis*, *R. imperialis*, as quais produzem frutos de tamanhos pequenos com coloração branca, rosa, vermelha ou preta (REITZ, 1996). Nenhuma das espécies brasileiras foi domesticada (RASEIRA et al., 2004).

A amora-preta (*Rubus* sp.) é uma fruta de elevado valor nutritivo, destacando-se carboidratos, minerais (cálcio e potássio) e vitamina C. Além disso, a fruta é excelente fonte de compostos fenólicos, principalmente antocianinas e ácido elágico que podem auxiliar no combate a doenças degenerativas (FERREIRA et al., 2010; JACQUES, 2010; ANTUNES et al., 2002).

Estudos com a finalidade de buscar elementos anti-cancerígenos apontam que as amoras-pretas devem ser consumidas devido a presença do ácido elágico, possuindo ainda grande concentração de cálcio, podendo combater a osteoporose, e elevado teor de potássio, contribuindo como tônico em práticas esportivas (MAAS et al., 1992).

De acordo com (GIBNEY; MACDONALD; ROCHE, 2006), citado por (ARAÚJO, 2009 p. 22), “os compostos fenólicos são metabólitos secundários naturalmente presentes em plantas e frutas. São parcialmente responsáveis pela cor, sabor, aroma e adstringência de muitos alimentos, além de estarem envolvidos no processo de crescimento e reprodução das plantas e caracterizarem propriedades antimicrobianas e inseticidas nas mesmas.” A presença e quantidade de compostos fenólicos em cada fruta estão diretamente ligados ao tipo de fruta, variedade, condições ambientais e climáticas durante o crescimento da mesma

(disponibilidade de água, luz, fertilização e temperatura), também como incidência de doenças (KING e YOUNG, 1999; ROSS e KASUM, 2002). Além disso, podem ser influenciadas por fatores como condições de maturação, armazenamento pós-colheita e por procedimentos tecnológicos empregados na elaboração e armazenamento dos derivados (ARAÚJO, 2009).

Os compostos fenólicos possuem uma estrutura molecular básica constituída por um anel aromático no qual ao menos um hidrogênio é substituído por um grupamento hidroxila, pertencendo a uma classe de substâncias químicas que incluem uma grande diversidade de estruturas, simples e complexas, derivadas da fenilalanina e da tirosina (NACZK; SHAHIDI, 2006).

Os polifenóis estão divididos em dois grandes grupos: os não flavonóides, que compreendem os grupos dos ácidos fenólicos, lignanas e estilbenos; e os flavonóides, subdivididos em flavonas, flavanóis, flavanonas, isoflavonas e antocianidinas. Sendo estes compostos químicos, pertencentes de um grupo com aproximadamente 10.000 compostos diferentes (LI et al., 2009). Devido a essas características, estes compostos podem agir como agentes redutores nas reações de oxi-redução, como inibidores de radicais livres, como quelantes de metais ou desativadores do oxigênio singlete.

As antocianinas (das palavras gregas *anthos* = flor e *kianos* = azul), são pigmentos solúveis em água e altamente instáveis em temperaturas elevada, que conferem as várias nuances entre as cores laranja, vermelho e azul, exibidas pelas frutas, hortaliças, folhas, flores e raízes e ultimamente vem sendo estudados os seus efeitos fisiológicos capazes de reduzir o risco de doenças (MARKAKIS, 1982; LIMA, 2003).

De acordo com (FRANCIS, 1989) citado por (MALACRIDA, 2006 p.2), “as antocianinas fazem parte do grupo dos flavonóides, compostos fenólicos caracterizados pelo núcleo básico flavílio (cátion 2-fenilbenzopirílio) que consiste de dois anéis aromáticos unidos por uma unidade de três carbonos e condensada por um oxigênio”.

O ácido ascórbico, mais conhecido como vitamina C, é uma vitamina hidrossolúvel, essencial para a síntese de colágeno e reparação de tecidos. Desempenha papel significativo na resistência às infecções e na respiração celular, oferecendo suporte ao sistema imunológico, em virtude da sua propriedade antioxidante, ajudando a neutralizar os radicais livres nas células (PEREIRA, 2008).

O ácido ascórbico é muito instável e se degrada, na maioria das vezes, com o tempo e temperatura de processamento e armazenamento do produto, pH, presença de oxigênio, luz e enzimas, sendo somente preservados quando armazenados sobre refrigeração (MAEDA et al., 2007).

Para Hung e Duy, (2012) e mohd zainol (2009), os biocompostos (compostos fenólicos totais e flavonóides), por serem moléculas instáveis, sofrem maior degradação quando submetidos a processos de secagem convencional ou à vácuo, sendo significativamente menor a degradação quando submetidos ao processo de liofilização.

O consumo *in natura* da amora não é muito freqüente, devido ao curto período de colheita, estrutura frágil e sua elevada atividade respiratória. Logo, devido a esta elevada perecibilidade, o abastecimento da fruta *in natura* no mercado é restrito, sendo importante encontrar alternativas para o aproveitamento destas frutas. Uma opção viável para o aproveitamento econômico dessas frutas consiste

em sua industrialização na forma de produtos processados como suco, geléia, polpa e outros (MOTA, 2006).

A industrialização de alimentos, em particular a de processamento de frutos, gera ao longo de sua cadeia produtiva uma grande quantidade de resíduos, o que ocasiona perda de compostos importantes e interessantes, além de inúmeros problemas ambientais (SENA; NUNES, 2006).

Segundo Martins e Faria (2002), avalia-se que, entre 30 a 40% de resíduos agroindustriais, sejam gerados com o processamento total de frutas na produção de sucos e polpas. Sabendo que a quantidade de resíduos pode chegar a muitas toneladas, agregar valor a esses produtos é de interesse econômico e ambiental, necessitando de investigação científica e tecnológica, que possibilite sua utilização eficiente, econômica e segura (SCHIEBER et al., 2001).

O processamento de polpa congelada pelas indústrias gera, como produto secundário, resíduos que são compostos em sua maior parte por sementes e cascas (fibras), além de vitaminas, minerais e biocompostos importantes para as funções fisiológicas. Porém, por muitas vezes, estes resíduos são descartados de maneira inadequada pelas indústrias processadoras (SOUZA *et al.*, 2011; MATIAS et al., 2005).

Estudos demonstraram que as frutas possuem compostos antioxidantes e são ricas em muitos nutrientes. Esse conjunto se concentra em grande maioria nas cascas e sementes (MELO et al., 2008; ABRAHÃO et al., 2010).

Visando minimizar o acúmulo de resíduos agroindustriais, o descarte incorreto e principalmente a preocupação econômica e ambiental, vêm surgindo à necessidade do desenvolvimento de novas alternativas para a industrialização destas sobras, gerando novas fontes alimentares.

Sendo assim, a secagem de resíduos é uma alternativa que merece destaque, visando a obtenção de farinha rica em fibras e outros compostos interessantes, para futura incorporação nos mais diversos alimentos, como por exemplo pães, bolos, barras de cereais, em substituição parcial à farinha de trigo (ABUD *et al.*, 1994; ABUD; NARIAN, 2009; MATIAS *et al.*, 2005; AYALA-ZAVALA *et al.*, 2011).

A secagem é a operação unitária mais empregada na conservação de alimentos. Ela tem como objetivo reduzir o teor de água do produto, possibilitando o aumento de sua vida-de-prateleira (redução da atividade de água). Além disso, a redução do volume do produto facilita seu transporte e armazenamento (RIBAS *et al.*, 2000).

De acordo com Ferreira e Pena (2010), o processo de secagem é um fenômeno complexo que envolve simultaneamente a transferência de calor e massa, podendo abranger ainda a transferência de quantidade de movimento. As informações contidas nas curvas de secagem são de fundamental importância para o desenvolvimento de processos e para o dimensionamento de equipamentos. A partir delas, pode-se estimar o tempo de secagem de certa quantidade de produto e, com o tempo necessário para a produção, estima-se o gasto energético que refletirá no custo de processamento e influenciará no preço final do produto. A facilidade em que a água é retirada do material durante o processo de secagem é denominada “difusividade”, que pode variar de acordo com as mudanças das condições de secagem (temperatura e velocidade do ar), pois ela não é intrínseca ao material. Assim convencionou-se chamá-la de Difusividade efetiva (Def) (OLIVEIRA *et al.*, 2006).

De acordo com Heldman e Hartel (2000) citado por (PAGLARINI et al., 2012 p. 300), quando um produto alimentício é submetido a secagem tanto o seu teor de umidade como a atividade de água se alteram ao longo do processo devido à relação entre o teor de umidade de equilíbrio do produto e a umidade relativa do ar.

As isotermas de sorção mostram a relação de atividade da água e a umidade de equilíbrio de uma amostra a certa temperatura, sendo utilizada como instrumento de análise da conservação dos alimentos. Assim, quanto maior a atividade da água, maior a velocidade de degradação do alimento (VIEIRA, 2007). Neste sentido, o estudo de isotermas é de grande importância para o desenvolvimento de um processo de secagem haja vista que especifica o teor de umidade do alimento que pode ser atingido sob quaisquer condições do ar de secagem (PAGLARINI, 2013).

Muitos trabalhos estudaram a atividade de água de um produto específico utilizando isotermas de sorção, avaliando a relação de equilíbrio entre a umidade de equilíbrio do produto e atividade de água. Entre eles, pode-se citar trabalhos realizados por Ahmed et al. (2005) avaliando isotermas em pasta de tâmaras; Fiorentin, et al. (2010) que analisaram isotermas em resíduo de laranja, mostrando que a temperatura apresenta maior influência na umidade de equilíbrio em ambos os casos.

O processo de secagem, a seleção de um equipamento adequado para secagem, o material da embalagem e a previsão de estabilidade durante a vida útil de armazenamento e transporte do produto são identificados por meio do conhecimento das curvas de adsorção e dessorção (KAYMAK-ERTEKIN; GEDIK, 2004; SAMAPUNDO et al., 2007).

Portanto, o objetivo geral desse trabalho foi elaborar um pó (farinha) de amora-preta a partir do resíduo da fruta e avaliar a influência do processo de



secagem na disponibilidade de compostos bioativos como antocianinas, compostos fenólicos e antioxidantes presentes na fruta.

## REFERÊNCIAS

ABUD, A. K. S.; SANTOS, M. N.; SILVA, R. P. Obtenção da Farinha da Semente da Jaca: Estudo de sua Viabilidade em Substituição à Farinha de Trigo. In: **Congresso Brasileiro De Fruticultura**, 13, 1994, Salvador. Jaboticabal: SBF. v.3, p. 1069 - 1069.

ABRAHÃO, S.A.; PEREIRA, R.G.F.A.; DUARTE, S.M.da S.; LIMA, A.R.; ALVARENGA, D.J.; FERREIRA, E.B. Compostos bioativos e atividade antioxidante do café (*Coffe arabica* L.). **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.34, n.2, p.414-420, mar./abr., 2010.

AHMED, J.; RANASWAMY, H.S.; KHAN, A.R. Effect of water activity on glass transitions of date pastes. *Journal of Food Engineering*, v.66, p.253-258, 2005.

FIORENTIN, L. D.; MENON, B. T.; BARROS, S. T. D.; PEREIRA, N. C.; LIMA, O. C. M.; MODENES, A. N. Isotermas de sorção do resíduo agroindustrial bagaço de laranja. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.14, p.653–659, 2010.

ANDRIGUETO, J. R.; KOSOSKI, A. R. Desenvolvimento e Conquista da Produção Integrada de Frutas no Brasil. In: *Valorização de produtos com diferencial de qualidade: indicações geográficas e certificações para a competitividade nos negócios*. Brasília, DF: SEBRAE Nacional. p. 163 – 179. 2005

ANTUNES, L. E. C. Amora-preta: nova opção de cultivo no Brasil. **Ciência Rural**. Santa Maria, v.32, n.1, p.151-158, 2002.

ARAÚJO, Paula Ferreira de. **Atividade antioxidante de néctar de amora-preta (*Rubus* spp.) e sua influência sobre os lipídios séricos, glicose sanguínea e peroxidação lipídica em hamsters (*Mesocricetus auratus*) hipercolesterolêmicos**. 2009. 123f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

AYALA-ZAVALA, J. F.; VEGA-VEGA, V.; ROSAS-DOMÍNGUEZ, C.; PALAFOX-CARLOS, H.; VILLA-RODRIGUEZ, J. A.; SIDDIQUI, M. W.; DÁVILA-AVIÑA, J. E.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G. A. Agro-industrial potential of exotic fruit byproducts as a source of food additives. **Food Research International**, v. 44, p. 1866-1874, 2011.

BASSOLS, M. do C. **A cultura da amora preta**. Pelotas : EMBRAPA/UEPAE de Cascata, 1980. 11p. (Circular Técnica, 4).

CLARK J. R. Blackberry: World production and perspectives. In: SIMPÓSIO NACIONAL DO MORANGO, 3., ENCONTRO DE PEQUENAS FRUTAS NATIVAS DO MERCOSUL, 2., **Palestras**. p.11-16. 2006. (Embrapa Clima Temperado. Documentos, 171).

FERREIRA, D. S., ROSSO, V. V de., MERCADANTE A. Z. **Compostos bioativos presentes em amora-preta (*rubus* spp.)** Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal - SP, v. 32, n. 3, p. 664-674, Setembro 2010.

FERREIRA, Letícia Vanni. **Produção e qualidade de amoreira-preta em diferentes sistemas de condução, doses de torta de mamona e concentrações de cálcio e boro.** 2012. 97f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-Graduação em Agronomia. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas-RS.

FERREIRA, M. de F. P.; PENA, R. da S. Estudo da secagem da casca do maracujá amarelo. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.12, n.1, p.15-28, 2010.

FIORENTIN, L. D., MENON, B. T., BARROS, S. T. D. DE, PEREIRA, N. C., LIMA, O. C. DA M. & MODENES, A. N. Isotermas de sorção do resíduo agroindustrial bagaço de laranja. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** v.14, n.6, p.653–659, 2010. Campina Grande, PB.

FRANCIS, F. J. Food colorants: anthocyanins. *Critical Review of Food Science and Nutrition*, v. 28, p. 273-314, 1989.

FRANCIS, F. J. Anthocyanins and betalains: composition and applications. *Cereal Foods World*, v. 45, p. 208-213, 2000.

GRANADA, G.L.; VENDRUSCOLO, J.L.; TREPTOW, R.O. Caracterização química e sensorial de sucos clarificados de amora-preta (*Rubus* spp. L.). **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 7, n. 2, p. 143-147, 2001.

HIRSCH, G. E.; FACCO, E. M. P.; RODRIGUES, D. B. Physicochemical characterization of blackberry from the Southern Region of Brazil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.42, n.5, p.942-947, mai, 2012.

HUNG, P. V. AND DUY, T. L., Effects of drying methods on bioactive compounds of vegetables and correlation between bioactive compounds and their antioxidants..

**International Food Research Journal**, v.19 n.1, p.327-332, 2012.

JACQUES, Andressa C. **Estabilidade de compostos bioativos em polpa congelada de amora-preta (*Rubus fruticosus*) cv.Tupy**. 2010. 49f. Dissertação (mestrado)- Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

KING, A. R.D.; YOUNG, G. E.de D. Characteristics and occurrence of Phenolic phytochemicals. **Journal of American Dietetic Association**, v. 99, n. 2, p. 213-218, 1999.

LIMA, V.L.A.G.; GUERRA, N.B. Antocianinas: atividade antioxidante e biodisponibilidade. **Boletim da SBCTA**, Campinas, v. 37 (Supl.), p. 121-128, 2003.

MAAS, J.L.; GALLETTA, G.J.; STONER, G.D. **Ellagic acid, na anticarcinogen in fruits, especially in strawberry: a review**. HortScience, Alexandria, v.26, n.1, p.10-14. 1991a. insects. St. Paul : APS, 1991.

MAEDA, R.N.; PANTOJA, L.; YUYAMA, L.K.O.; CHAAR, J.M. Estabilidade de ácido ascórbico e antocianinas em néctar de camu-camu (*Myrciaria dubia* (H. B. K.) McVaugh). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, 27(2): 313-316, abr.-jun. 2007.

MALACRIDA, C. R., MOTTA, S. da, Antocianinas em suco de uva: composição e estabilidade. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v. 24, n. 1, p. 59-82 jan./jun. 2006.

MARKAKIS, P. **Anthocyanins as Food Colors**. London: Academic Press, 1982. 261p

MARTINS, C.R.; FARIAS, R.M. Produção de alimentos x desperdício: tipos, causas e como reduzir perdas na produção agrícola. **Revista da Faculdade de Zootecnia, Veterinária e Agronomia**, v.9, n.1, p.83-93, 2002.

MATIAS, M. F. O.; OLIVEIRA, E. L.; MARGALHÃES, M. M. A.; GERTRUDES, E. Use of fibers obtained from the cashew (*Anacardium occidentale*, L) and guava (*Psidium guayava*) fruits for enrichment of food products. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 8, Special number, p.143-150, 2005.

MELO, E.A.; MACIEL, M.I.S.; LIMA, V.A.G. L.; NASCIMENTO, R.J. Capacidade antioxidante de frutas. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v.44, n.2, p.193-201, 2008.

MOHD ZAINOL, M.K., ABDUL-HAMID A., ABU BAKAR, F. AND PAK DEK, S. Effect of different drying methods on the degradation of selected flavonoids in *Centella asiatica*. **International Food Research Journal** v.16: p.531-537, 2009.

MOTA, R.V. Physico and chemical characterisation of blackberry jam. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, v.26, p.539-543, 2006.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. **J. of Pharm.I and Biomedical Analysis**, v. 41, p. 1523–1542, 2006.

OLIVEIRA, R. A.; OLIVEIRA, W. P.; PARK, K. J. Determinação da difusividade efetiva de raiz de chicória. **Engenharia Agrícola**, v.26, p. 181-189, 2006.

PAGLARINI C. de S., SILVA F. S., PORTO A. G., PIASSON D. e SANTOS, P. Histerese das isotermas de sorção da polpa de manga (*Mangifera indica* L.)

variedade manteiga. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** v.17, n.3, p.299–305, 2013. Campina Grande, PB.

PARK, K.J.; ANTONIO, G. C.; OLIVEIRA, R. A.; PARK, K. J. B.; **Conceitos de processo e equipamentos de secagem**. 121 f. 2007. Disponível em: <http://www.feagri.unicamp.br/ctea/projpesq.html>. Acesso em: 01 set. 2013.

PEREIRA, Vinicius Rodrigues. **Ácido Ascórbico – características, mecanismos de atuação e aplicações na indústria**. 2008. 39f. Trabalho acadêmico apresentado ao Curso de Bacharelado em Química de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas. .37, p.429-438, 2004.

POLING, E.B. Blackberries. **Journal of Small Fruit and Viticulture**, v.14, n.1-2, p.38-69. 1996.

RASEIRA, M C. B.; SANTOS, A. M.; BARBIERI, R. L. Classificação botânica, origem e cultivares. Aspectos técnicos da cultura da amora-preta. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2004. 54 p. (Documentos, 122).

RIBAS, A.I.; CÁNOVAS, G.V.B.; GARZA, S.G.; AÑÓ, V.G. Métodos experimentales en la ingeniería alimentaria. Zaragoza (Espanha): **Acribia**, 2000. 292 p.

SAMAPUNDO, S.; DEYLIEGHERE, F.; MEULENAER, B. D.; TUKWASE, A.; LAMBONI, Y.; DEBEVERE, J.M. Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.168-175, 2007.

SANTOS, C.T.; BONOMO, R.F.; CHAVES, M.A.; FONTAN, R.C.I.; BONOMO, P. Cinética e modelagem da secagem de carambola (*Averrhoa carambola* L.) em secador de bandeja. **Acta Scientiarum. Technology**. v. 32, n. 3, p. 309-313, 2010.

SCHIEBER, A.; STINTZING, F.C.; CARLE, R. Byproducts of plant food processing as a source of functional compounds: recent developments. **Trends Food Science Technology**, Cambridge, v.12, n.11, p.401-413, 2001.

STRIK. B. C., CLARK J. R., FINN, C. E., Banãdos, M. P. Worldwide Blackberry Production. **Hortchnology**, Alexandria, v.17, n.2, p.205-213, 2007.

SENA, R.F.; NUNES, M.L. Utilização de resíduos agroindustriais no processamento de rações para carcinicultura. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, Bahia, v.7, n.2, p.94-102, 2006.

VIEIRA, A. H.; FIGUEIRÊDO, R.M.F.; QUEIROZ, A.J.M.; *Isotermas de adsorção de umidade da pitanga em pó*. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, Campina Grande, v. 7, n.1, p. 11-20, 2007.

WU, X.; PRIOR, R. Systematic identification and characterization of anthocyanins by HPLC-ESI-MS/ MS in common foods in the United States: fruits and berries. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.53, n.7, p.2589-2599, 2005.

## Artigo 1: Estudo da Cinética de secagem em resíduo de amora-preta

O artigo foi escrito para esta Dissertação de Mestrado. Foi editado e adequado às normas da revista *Food Technology and Biotechnology (FTB)* (ISSN: 1330-9862), publicada trimestralmente. O posicionamento das figuras e tabelas não segue a regra de formatação exigida para possibilitar uma melhor leitura e interpretação desta Dissertação. As mesmas obedecem a ordem sequencial do texto. Para submissão do artigo para publicação, a norma exigida será plenamente atendida.



## **Estudo da cinética de secagem em resíduo de amora-preta** **Drying kinetics study of the blackberry residue**

Alexandre V. G. Mazalli<sup>1</sup>; Ivanise G. Branco<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências e Letras, Departamento de Ciências Biológicas, Av. Dom Antônio 2100, 19806-900 Assis, São Paulo, Brasil.

### **Resumo**

O descarte de resíduos incorreto, o acúmulo e a questão econômica e ambiental estão sendo considerados em estudos que buscam a minimização destes impactos e a reutilização de sobras como novas alternativas. A secagem dos resíduos é uma alternativa para a obtenção de uma farinha rica em compostos de grande valor, desenvolvida para incorporação em diversos alimentos, substituindo parcialmente a farinha de trigo. Com o objetivo de elaborar uma farinha do resíduo de amora-preta, foram utilizadas duas fontes de resíduo, sendo um coletado em uma propriedade rural particular do município de Assis/SP e o outro cedido pela indústria processadora de polpas de frutas. Foram realizadas cinéticas de secagem para ambos os resíduos em estufa com circulação de ar, nas temperaturas de 60 e 70°C, aplicando os modelos matemáticos de Page, Lewis e Handerson-Pabis. Todos os modelos estudados obtiveram resultados favoráveis, porém o modelo de Lewis apresenta discreta superioridade quando comparado aos demais. A difusividade efetiva foi calculada e obteve aumento somente no resíduo artesanal. Independente do resíduo estudado, o aumento da temperatura acarretou na diminuição do tempo de secagem.

Keywords: *Rubus sp.*, sub-produto, modelo de Lewis, difusividade efetiva

### **Introdução**

Pequenas frutas vêm despertando a atenção de pesquisadores, produtores e consumidores por apresentarem, além de nutrientes básicos, fibras, micronutrientes essenciais, como minerais e vitaminas, e diversos compostos secundários de natureza fenólica (HIRSCH *et al.*, 2012)(1).

A amora-preta (*Rubus sp.*) é uma fruta de elevado valor nutritivo, destacando-se carboidratos, minerais (cálcio e potássio) e vitamina C. Além disso, a fruta é excelente fonte de compostos fenólicos, principalmente antocianinas e ácido elágico (ANTUNES *et al.*, 2002)(2).

O processo de obtenção de polpa ou suco pelas indústrias gera resíduos como produto secundário, compostos em sua maior parte por sementes e cascas. Estes, por muitas vezes, são descartados de qualquer maneira pelas indústrias processadoras (SOUZA *et al.*, 2011)(3). Visando minimizar o acúmulo de resíduos industriais, o descarte incorreto e principalmente a preocupação econômica e ambiental, surge a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para a industrialização destas sobras.

Sendo assim, a secagem de resíduos é uma alternativa que merece destaque e, por meio dela, se obtém uma farinha rica em fibras e outros compostos interessantes, para futura incorporação nos mais diversos alimentos, pães, bolos, barras de cereais, em substituição parcial à farinha de trigo (ABUD *et al.*, 1994; ABUD e NARIAN, 2009; MATIAS *et al.*, 2005; AYALA-ZAVALA *et al.*, 2011)(4,5,6,7).

A secagem é a operação unitária mais empregada na conservação de alimentos. Ela tem como objetivo reduzir o teor de água do produto, possibilitando o aumento de sua vida-de-prateleira (redução da atividade de água). Além disso, a redução do volume do produto facilita seu transporte e armazenamento (RIBAS *et al.*, 2000)(8).

De acordo com Ferreira e Pena (2010)(9), o processo de secagem é um fenômeno complexo que envolve simultaneamente a transferência de calor e massa, podendo abranger ainda a transferência de quantidade de movimento. As informações contidas nas curvas de secagem são de fundamental importância para o desenvolvimento de processos e para o dimensionamento de equipamentos. A partir delas, pode-se estimar o tempo de secagem de certa quantidade de produto e, com o tempo necessário para a produção, estima-se o gasto energético que refletirá no custo de processamento e influenciará no preço final do produto.

Entende-se por difusividade a facilidade em que a água é retirada do material. Ela pode variar de acordo com as mudanças das condições de secagem (temperatura e velocidade do ar), pois não é intrínseca ao material. Assim convencionou-se chamá-la de difusividade efetiva (Def) (OLIVEIRA *et al.* 2006)(10).

Deste modo, o presente trabalho teve como objetivo estudar a cinética de secagem de resíduo industrial (*Rubus sp.*) e artesanal (*Rubus sellowii*) de amora-preta, nas temperaturas de 60 e 70 °C, assim como suas respectivas difusividades efetivas, visando à obtenção de uma farinha contendo casca, semente e resquícios de polpa.

## Material e métodos

Os procedimentos experimentais foram realizados nos Laboratórios de Química e Engenharia de Processos, Departamento de Ciências Biológicas da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus de Assis/SP/ Brasil.

### *Matéria-prima*

Os frutos maduros da amora-preta (*Rubus sellowii*) foram coletados na região de Assis/SP em novembro de 2012 (todos no mesmo dia e estado de maturação próximo), selecionados, higienizados em água clorada (50ppm), processados em despolpadeira industrial (marca BRAESI, modelo DES-60) com peneira de 0,2 mm onde a polpa e o resíduo foram fracionados, acondicionados em sacos plásticos de polietileno de alta densidade e armazenados em freezer a -10 °C, protegidos de iluminação.

O resíduo Industrial de amora-preta (*Rubus sp*) foi cedido pela empresa RICAELI ALIMENTOS, situada em Cabreúva/SP, vindo acondicionado em embalagens de polietileno de alta densidade. O resíduo foi armazenado em freezer a -10 °C, protegidos de iluminação, juntamente com o resíduo artesanal.

Antes da secagem, tanto o resíduo industrial como artesanal, foram descongelados e triturados, para homogeneizar as amostras.

### *Métodos*

As cinéticas de secagem foram realizadas para os dois tipos de resíduos, o industrial (*Rubus spp.*) e o artesanal (*Rubus sellowii*), em estufa com circulação de ar (Marca Nova Ética, Modelo 420-1D), nas temperaturas de 60 e 70 °C, que são as temperaturas mais utilizadas em ensaios de cinética . Os resíduos foram dispostos em placas de silicone, formando uma camada de 12 x 13 cm e, aproximadamente, 0,5 cm de espessura. Foram realizadas pesagens periódicas a cada 15 minutos, durante a primeira hora do ensaio, e a cada 20 minutos até peso constante. Todas as cinéticas foram realizadas em triplicata e com os dados médios obtidos foram plotados gráficos de umidade (Y) em função do tempo (t).

### Modelagem Matemática

O comportamento cinético das curvas de secagem foi simulado aplicando-se os modelos matemáticos de Page (Eq. 1), Lewis (Eq. 2) e Handerson-Pabis (Eq. 3), utilizando o *software Origin 6.0*.

$$Y = \frac{X-X_e}{X_o-X_e} = \exp[-k \cdot t^n] \quad /Eq. 1/$$

$$Y = \frac{X-X_e}{X_o-X_e} = \exp[-k \cdot t] \quad /Eq. 2/$$

$$Y = \frac{X-X_e}{X_o-X_e} = a \exp[-k \cdot t] \quad /Eq. 3/$$

Em que  $Y$  é a razão da umidade adimensional;  $x$ ,  $x_o$ ,  $x_e$  são os teores de umidade no tempo  $t$ , inicial e de equilíbrio, respectivamente;  $a$ ,  $k$  e  $n$  são constantes de secagem dos modelos.

A difusividade efetiva foi calculada utilizando a equação da 2ª Lei de Fick para placa plana (Eq. 4), com auxílio do *software Statistica 10.0*. Foi utilizada a equação para 5 termos e o método para estimação dos valores foi o Quasi-Newton, como descrito em Park *et al*, (2007)(11).

$$Y = \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2}{4L^2} Def \cdot t\right] \quad (Eq. 4)$$

Onde  $Y$  é a umidade adimensional,  $L$  é a metade da espessura (m),  $Def$  a difusividade efetiva (m<sup>2</sup>/s) e  $t$  o tempo (s).

## Resultados e Discussão

### Cinética de Secagem

Foram calculados os adimensionais  $(X-X_e)/(X_o-X_e)$ , em base seca, e em seguida, foi feito o ajuste da curva de cinética de secagem aos modelos matemáticos de Page (Eq. 1), Lewis (Eq. 2), e Handerson-Pabis (Eq. 3).

Os ajustes dos modelos matemáticos de Lewis, Page e Henderson-Pabis foram obtidos com o programa Origin 6.0 e, dessa forma, foram determinadas as constantes  $k$  e  $n$ , bem como os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e o erro médio relativo (E%) para os diferentes modelos matemáticos e temperaturas (Tabelas 1 e 2). Verifica-se que todos os modelos empregados ajustaram satisfatoriamente os dados experimentais, apresentando valores de  $R^2$  superiores a

0,99 e valores de erro médio relativo inferiores a 2%, podendo ser utilizados na estimativa das curvas de secagem de resíduos de amora-preta.

O modelo matemático de Page é o mais referenciado em estudos de cinética de secagem em alimentos (Afonso Júnior e Corrêa (1999)(12) e Silva et al. (2009)(13), pois os resultados do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) normalmente apresentam-se maiores que 0,99. No entanto, para Madamba et al. (1996)(14), a análise do  $R^2$  isoladamente não é um bom critério para a seleção de modelos não lineares, devendo considerar também o valor do erro médio relativo.

**Tabela 1.** Constantes empíricas e análise estatística para os modelos cinéticos nas diferentes temperaturas de secagem do resíduo industrial.

<b>Resíduo Industrial</b>					
<b>Modelos</b>	<b>T (°C)</b>	<b><i>k</i></b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>E (%)</b>	
<b>Lewis</b>	<b>60</b>	0,0109	0,9993	0,008	
	<b>70</b>	0,0100	0,9980	0,012	
		<b><i>K</i></b>	<b><i>n</i></b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>E(%)</b>
<b>Page</b>	<b>60</b>	0,0096	1,0267	0,9995	1,085
	<b>70</b>	0,0124	0,9555	0,9987	0,818
		<b><i>K</i></b>	<b><i>a</i></b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>E(%)</b>
<b>Henderson-Pabis</b>	<b>60</b>	1,0034	0,0110	0,9993	0,567
	<b>70</b>	0,9771	0,0097	0,9987	0,372

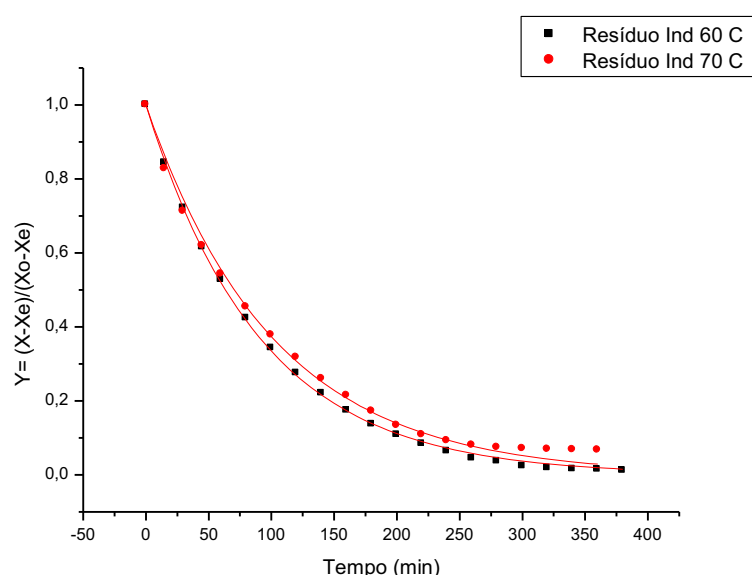
**Tabela 2.** Constantes empíricas e análise estatística para os modelos cinéticos nas diferentes temperaturas de secagem do resíduo artesanal.

<b>Resíduo Artesanal</b>					
<b>Modelos</b>	<b>T (°C)</b>	<b><i>k</i></b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>E (%)</b>	
<b>Lewis</b>	<b>60</b>	0,01083	0,9971	0,016	
	<b>70</b>	0,01503	0,9983	0,020	
		<b><i>K</i></b>	<b><i>n</i></b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>E(%)</b>
<b>Page</b>	<b>60</b>	0,01081	1,0005	0,9971	2,698
	<b>70</b>	0,01686	0,9738	0,9984	2,232
		<b><i>a</i></b>	<b><i>k</i></b>	<b>E(%)</b>	
<b>Handerson-Pabis</b>	<b>60</b>	0,9938	0,0108	0,9971	1,203
	<b>70</b>	0,9882	0,0148	0,9984	0,997

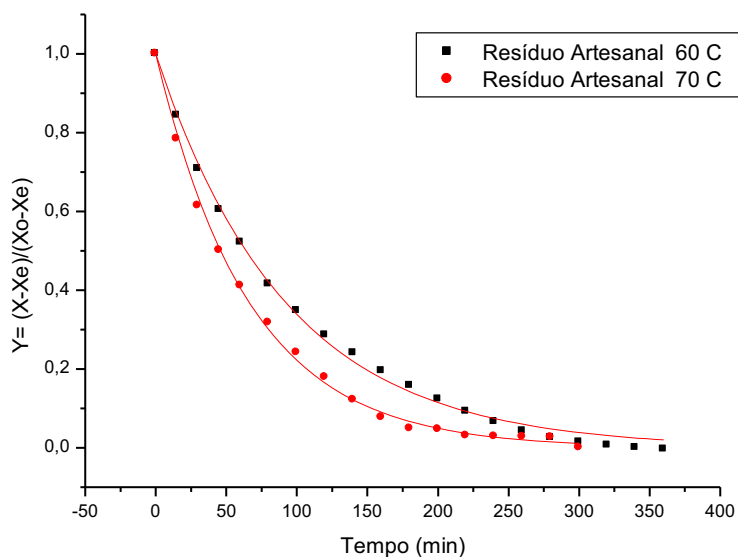
Simal et al. (2005)(15), verificaram, através do ajuste dos dados de cinéticas de secagem de kiwi ao modelo de Page, que os modelos matemáticos não podem dar uma visão precisa do que ocorre durante a secagem, porém podem descrever as curvas de secagem para as dadas condições dos processos. Ainda neste estudo, os autores descreveram que o parâmetro  $n$  do modelo de Page está relacionado com a velocidade do ar de secagem, enquanto que o  $k$  está em função da temperatura do ar de secagem e da umidade relativa, assim, descrito por Hofsky et. al., (2013)(16), estudando cinética de secagem em resíduo de abacaxi o parâmetro  $k$  sendo a taxa de secagem na equação.

Nas Tabelas 1 e 2 verifica-se que o valor de  $k$  aumenta com o aumento da temperatura para o modelo de Page, independente do resíduo estudado. Entretanto, o modelo que melhor se ajustou na cinética de secagem, tanto para o resíduo industrial como artesanal, foi o de Lewis, que obteve valores de  $R^2$  superiores a 99% e menores valores de erro médio relativo ( $E < 0,1\%$ ).

As Figuras 1 e 2 mostram os ajustes das curvas das cinéticas de secagem para os dois resíduos, em diferentes temperaturas, utilizando o modelo de Lewis. Pode-se observar que o modelo empírico em questão ajustou bem tanto os dados experimentais, tanto do resíduo industrial como artesanal. O aumento da temperatura resultou no aumento da taxa de secagem e, conseqüentemente, na diminuição do tempo de secagem, principalmente para o resíduo artesanal.



**Figura 1.** Ajuste do modelo de Lewis para secagem do resíduo industrial (*Rubus sp.*) nas temperaturas de 60 e 70 °C.



**Figura 2.** Ajuste do Modelo de Lewis para secagem do resíduo artesanal (*Rubus sellowii*) nas temperaturas de 60 e 70 °C.

Andrade et al. (2013)(17) relataram que o modelo de Lewis obteve os melhores ajustes aos dados experimentais na cinética de secagem de sementes de *Passiflora cincinnata mast.*, (maracujá do mato), na temperatura de 70°C, obtendo  $R^2$  superior a 0,9998..

#### *Cálculo da Difusividade Efetiva*

Na Tabela 3 são apresentados os valores de difusividade efetiva, onde verifica-se que a difusividade efetiva do resíduo artesanal aumenta com o aumento da temperatura de secagem, pois em maiores temperaturas a remoção de água é mais rápida (SANTOS *et al.*, 2010)(18). O mesmo foi observado por Giraldo- Zuñiga et al. (2006) e Jaya e Das (2004)(19,20). Em estudos de cinética de secagem de polpa de seriguela, nas temperaturas de 60, 70 e 80 °C, os valores de difusividade efetiva obtidos foram na faixa de  $1,99 \times 10^{-7}$  a  $4,56 \times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s (FURTADO et al., 2010)(21). No entanto, para o resíduo industrial, o aumento de temperatura praticamente não teve efeito sobre a difusividade efetiva.

**Tabela 3-** Valores de Difusividade Efetiva, nas temperaturas de 60 e 70°C, para os dois resíduos.

Temperatura (°C)	Resíduo	Def (m <sup>2</sup> /s x 10 <sup>-10</sup> )	R <sup>2</sup>
60°C	Industrial	3,74	0,9893
	Artesanal	3,70	0,9897
70°C	Industrial	3,39	0,9928
	Artesanal	5,10	0,9930

### Conclusão

Todos os modelos empíricos estudados (Page, Lewis e Henderson-Pabis) se ajustaram de forma satisfatória aos dados experimentais da cinética de secagem de resíduo de amora-preta. Porém, o ajuste com o modelo de Lewis foi discretamente superior quando comparado aos outros modelos, podendo ser utilizado na estimativa do tempo de secagem dos resíduos de amora-preta (*Rubus sp.* ou *Rubus sellowii*), visando obtenção de uma farinha.

O aumento de temperatura acarretou na redução do tempo de secagem e no aumento da difusividade efetiva para o resíduo artesanal, tendo em vista que o resíduo industrial não sofreu consideráveis alterações e apresentou um tempo de secagem muito próximo nas duas temperaturas estudadas.

### Referências

1. G.E. Hirsch, E.M.P. Facco, D.B. Rodrigues. Physicochemical characterization of blackberry from the Southern Region of Brazil. *Ciência Rural*. 42 (2012) 942-947.
2. L.E.C. Antunes. Amora-preta: nova opção de cultivo no Brasil. *Ciência Rural*. 32 (2002) 151-158 (in Portuguese).
3. M.S.B. Sousa, L.M. Vieira, M. de J.M. da Silva, A. de Lima. Total phenolics and in vitro antioxidant capacity of tropical fruit pulp wastes. *Brazil Journal Food Technology*. 449 (2011) 202-210 (in Portuguese).



4. A.K.S. Abud, M.N. Santos, R.P. Silva. Obtaining Seed Flour of Jaca: a Feasibility Study on Substitution of Wheat Flour, Congresso Brasileiro De Fruticultura, 13, Salvador, Brazil (1994) 1069 -1069 (in Portuguese).
5. A.K.S. Abud e N. Narain. Incorporation of fruit pulp residue flour into cookies: an alternative to combat waste. Brazilian Journal Food Technology, 12 (2009) 257-265 (in Portuguese).
6. M.F.O. Matias, E.L. Oliveira, M.M.A. Magalhães, E. Gertrudes. Use of fibers obtained from the cashew (*Anacardium occidentale*, L) and guava (*Psidium guayava*) fruits for enrichment of food products. Brazilian Archives of Biology and Technology. 8 (2005) 143-150 (in Portuguese).
7. J.F. Ayala-Zavala, V. Vega-Vega, C. Rosas-Domínguez, H. Palafox-Carlos, J.A. Villar-Rodríguez, M.W. Siddiqui *et al.*, Agro-industrial potential of exotic fruit byproducts as a source of food additives. Food Research International, 44 (2011) 1866-1874.
8. A.I. Ribas, G.V.B. Cánovas, S.G. Garza, V.G. Añó. Métodos experimentales en la ingeniería alimentaria. Zaragoza (Espanha) Acribia (2000).
9. M. de F.P. Ferreira, R. da S. Pena. Drying of the passiflora edulis peel. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais. 12 (2010) 15-28 (In Portuguese).
10. R.A. Oliveira, W.P. Oliveira, K.J. Park. Determination of effective diffusivity of chicory root. Engenharia Agrícola. 26 (2006) 181-189 (In Portuguese).
11. K.J. Park, G.C. Antonio, R.A. Oliveira, K.J.B. Park. Process Concepts and drying equipment. Universidade de Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil (2007).
12. P.C. Afonso Junior, P.C. Correa. Comparison of mathematical models for description of the kinetics of thin-layer drying of bean seeds. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. 3 (2009) 72-83 (In Portuguese).
13. A.S. Silva, K.S. Melo, N.M.C. Alves, T.K.S. Fernandes, P.A. Farias. Thin layer drying kinetics of 'apple' banana on a fixed-bed dryer. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais. 11 (2009) 129-136 (In Portuguese).

14. P.S. Madamba, R.H. Driscoll, K.A. Buckle. Thin-layer drying characteristics of garlic slices. *Journal of Food Engineering*. 29 (1996) 75-97.
15. S. Simal, A. Femenia, M.C. Garau, C. Rossell. Use of exponential, Page's and diffusional models to simulate the drying kinetics of kiwi fruit. *Journal of Food Engineering* 66 (2005) 323–328.
16. V.A. Hofsky, F.L.H. da Silva, J.P. Gomes, O.S. da Silva, J.P.D.E. Carvalho, E.E. Lima. Drying kinetics of enriched pineapple residue. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 17 (2013) 640–646.
17. J.K.S. Andrade, G.F. da Silva, L.C. de O. Barreto, J.A.B. dos Santos. Study of the drying kinetics, extraction, characterization and thermal stability of the oil from the seeds of the bush passionfruit (*Passiflora cincinnata* mast.), *Anais do Simpósio Internacional de Inovação Tecnológica – SIMTEC*, Sergipe, Brazil, 1 (2013) 496-504 (In Portuguese).
18. C.T. Santos, R.F. Bonomo, M.A. Chaves, R.C.I. Fontan, P. Bonomo. Kinetics and modeling of star fruit (*Averrhoa carambola* L.) drying in a tray dryer. *Acta Scientiarum Technology*. 32 (2010) 309-313 (In Portuguese).
19. A.D. Giraldo-Zuñiga, A. Areválo Pinedo, R.M. Rodrigues, C.S. Lima, A.C. Feitosa. Kinetic drying experimental data and mathematical model for jackfruit (*Artocarpus integrifolia*) slices. *Ciencia y Tecnologia Alimentaria*, 5 (2006) 89-92.
20. S. Jaya, H. Das. A vacuum drying model for mango pulp. *Drying Technology* 21 (2003) 1215-1234.
21. G.F. Furtado, F.S. Silva, A.G. Porto, P. Santos. Drying of ceriguela pulp through the foam-mat drying method. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 12 (2010) 9-14.

Artigo 2: Avaliação da influência da secagem sobre o teor de biocompostos em resíduo de amora-preta artesanal e industrial.

O artigo foi escrito para esta Dissertação de Mestrado. Foi editado e adequado às normas da revista *Food Technology and Biotechnology (FTB)* (ISSN: 1330-9862), publicada trimestralmente. O posicionamento das figuras e tabelas não segue a regra de formatação exigida para possibilitar uma melhor leitura e interpretação desta Dissertação. As mesmas obedecem a ordem sequencial do texto. Para submissão do artigo para publicação, a norma exigida será plenamente atendida.

**Avaliação da influência da secagem sobre o teor de biocompostos em resíduo de amora-preta artesanal e industrial.**  
**Evaluation of the influence of drying on the content biocompounds residue in handmade and manufacturing blackberry.**

Alexandre V. G. Mazalli<sup>1</sup>; Ivanise G. Branco<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências e Letras, Departamento de Ciências Biológicas, Av. Dom Antônio 2100, 19806-900 Assis, São Paulo, Brasil.

### **Resumo**

A elaboração de farinha é uma das formas de aproveitamento dos resíduos (cascas e sementes) gerados pela agroindústria de polpas de frutas, mas que podem possuir quantidades suficientes de nutrientes e biocompostos. Deste modo, é importante encontrar procedimentos tecnológicos que mantenham essas substâncias bioativas ou mesmo minimizem sua perda. Deste modo, foram elaboradas farinhas, utilizando resíduos de amora-preta (*Rubus sp.*) industrial e de amora-preta (*Rubus sellowii*) artesanal, avaliando a influência do processo de secagem sobre o teor de biocompostos, como compostos fenólicos, antocianinas, vitamina C e atividade antioxidante. Os resultados mostraram que o processo de secagem na temperatura de 60°C reteve mais antocianinas do que os outros biocompostos como compostos fenólicos, ácido ascórbico e atividade antioxidante, independente da farinha de resíduo estudada.

*Keywords:* desidratação, subprodutos, *Rubus sp.*, *Rubus sellowii*, atividade antioxidante.

### **Introdução**

As indústrias de polpas de frutas vêm buscando novas alternativas para a reutilização dos seus resíduos, evitando o descarte incorreto e agregando valor aos subprodutos. Uma alternativa viável para o aproveitamento desse resíduo é aplicação da tecnologia de secagem ou desidratação (UCHOA et al, 2008)(1). A secagem consiste na remoção da água do alimento por meio de transferência de calor e massa, simultaneamente, e seu comportamento pode ser avaliado pela mudança de umidade em função do tempo (MENEZES et al., 2013)(2). A água retirada no processo evita a deterioração do produto, favorecendo sua conservação e reduzindo custos de transporte,

podendo o mesmo ser armazenado em temperatura ambiente desde que adequadamente acondicionado (SANTOS et al., 2010)(3).

Uma das formas de aproveitamento de subprodutos da indústria alimentícia é a elaboração de farinha. A qualidade das farinhas pode ser avaliada por diversas características como umidade, matéria mineral, lipídios, proteínas e biocompostos, como fenólicos totais e antocianinas (CIACCO & CHANG, 1986)(4). Estas propriedades refletem o processo de beneficiamento e podem ser empregadas para avaliar a qualidade tecnológica ou nutricional do produto (DUTCOSKY, 1995)(5).

Portanto, é necessário encontrar processamentos que possam manter essas substâncias bioativas, ou ainda, minimizar a perda dessas substâncias, buscando alternativas para que ocorra uma maior conservação dos componentes da fruta.

Dentre os biocompostos mais interessantes encontrados nas frutas, destacam-se os compostos fenólicos que são responsáveis pela cor, sabor, aroma e adstringência de muitos alimentos e possuem propriedades antioxidantes, dentre os mais conhecidos encontra-se os flavonóides e as antocianinas (ARAÚJO, 2009)(6).

Dentre as diferentes frutas processadas pela agroindústria nacional encontra-se a amora-preta (*Rubus* sp.) que é uma excelente fonte de compostos fenólicos, principalmente antocianinas e ácido elágico, podendo auxiliar no combate de doenças degenerativas, devido as suas propriedades antioxidantes, destacando também minerais como cálcio e potássio, além de vitamina C (ANTUNES et al., 2002; FERREIRA et al., 2010; JACQUES, 2010)(7,8,9).

As amoreiras-pretas do gênero *Rubus*, pertencem a um grupo diverso e bastante extenso, com estimativa de possuir entre 400 a 500 espécies em toda a América, Europa, África e Ásia (BASSOLS, 1980; POLING, 1996)(10,11). As espécies nativas de amoras no Brasil, que não foram domesticadas são: *Rubus urticaefolius*, *R. erythroclados*, *R. sellowii*, *R. brasiliensis*, *R. imperialis*, as quais produzem frutos de tamanhos pequenos com coloração branca, rosa, vermelha ou preta (REITZ, 1996 e RASEIRA et al., 2004)(12,13).

No entanto, devido sua estrutura frágil e elevada atividade respiratória, seu consumo *in natura* não é muito freqüente. Um maior aproveitamento desses frutos se faz através de seu processamento em produtos como suco, geléia, polpa e outros (MOTA, 2006)(14).

Estima-se que entre 30 a 40% do resíduo proveniente do processamento de polpas de frutas sejam descartados. Porém, estes são compostos, em sua maior parte,

por sementes, cascas (fibras), vitaminas, minerais e biocompostos importantes para as funções fisiológicas (MARTINS; FARIA, 2002)(15).

Estudos recentes têm mostrado que as frutas possuem compostos antioxidantes, que se concentram, em grande maioria, nas cascas e sementes (MELO et al., 2008; ABRAHÃO et al., 2010)(16,17).

As cores do vermelho ao azul são características das antocianinas, que são compostos fenólicos pertencentes à classe dos flavonóides e apresentam ação antioxidante, antimicrobiana, antiinflamatória e vasodilatadora. As antocianinas são pigmentos muito instáveis, podendo ser degradadas durante o processamento e estocagem, mantendo-se estáveis sob baixa temperatura por dois a seis meses (JACQUES, 2010)(9).

O processo de secagem, como a desidratação, podem influenciar diretamente na qualidade do produto final, alterando sua coloração e sabor, através de perdas de componentes voláteis, além da degradação de compostos bioativos, principalmente de vitaminas C e A, compostos fenólicos, atividade antioxidante e antocianinas (BRENNAN, 2006)(18).

Estudos mostram a instabilidade dos compostos fenólicos totais e flavonóides quando submetidos a processos de calor por secagem convencional ou a vácuo, sendo significativamente menor a degradação quando submetidos pelo processo de liofilização (Hung e Duy, 2012; Mohd Zainol, 2009)(19,20).

Deste modo, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência do processo de secagem sobre o teor de compostos fenólicos, antocianinas, vitamina C e atividade antioxidante em farinha obtida a partir de resíduo de amora-preta industrial (*Rubus* sp.) e resíduo de amora-preta artesanal (*Rubus sellowii*), espécie nativa ainda não comercializada.

## **Materiais e Métodos**

Os procedimentos experimentais foram realizados nos Laboratórios de Engenharia de Bioprocessos e Laboratório de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Departamento de Ciências Biológicas, Campus de Assis/SP/ Brasil.

### *Matéria-prima*

Os frutos maduros da amora-preta (*Rubus sellowii*), coletados na região de Assis/SP em novembro de 2012, foram primeiramente identificados através de análise taxonômica, para correta classificação. Após, os frutos foram selecionados, higienizados em água clorada (50 ppm de cloro ativo), processados em despoldadeira industrial (marca BRAESI, modelo DES-60) com peneira de 0,2 mm onde a polpa e o resíduo foram acondicionados em sacos plásticos de polietileno de alta densidade e armazenados em freezer a -10 °C.

O resíduo Industrial de amora-preta (*Rubus sp*), do qual foi informado ser uma mistura de cultivares *Tupy*, foi cedido pela empresa RICAELI ALIMENTOS situada em Cabreúva/SP, vindo acondicionado em embalagens de polietileno de alta densidade. O resíduo foi armazenado em freezer a -10 °C até posterior utilização.

Antes das análises, os resíduos, tanto o industrial como o artesanal, foram descongelados e triturados, separadamente, para homogeneizar as amostras.

## **Métodos**

### *Farinha de resíduo*

Para a obtenção da farinha, procedeu-se a secagem dos resíduos em estufa com circulação de ar (Marca Nova Ética, Modelo 420-1D), na temperatura de 60°C. Os resíduos foram dispostos em placas de silicone, formando uma camada de 12 x 13 cm e, aproximadamente, 0,5 cm de espessura. O tempo de secagem, tanto o resíduo industrial (*Rubus sp.*) como o artesanal (*Rubus sellowii*), foi determinado através dos estudos prévios das cinéticas de secagem, obtidas por pesagens constantes, feitas em intervalos de 15 minutos, até alcançar o equilíbrio. O tempo de secagem para obter um produto com 5% de umidade foi de 260 e 270 minutos, para os resíduos industrial e artesanal, respectivamente.

Após as secagens, os resíduos foram triturados em mixer, homogeneizados, peneirados (peneiras de 1,0mm), armazenados em embalagens laminadas e seladas.

### *Análises físico-químicas*

A caracterização físico-química e de biocompostos foi realizada tanto para os resíduos industrial (*Rubus sp.*) e artesanal (*Rubus sellowii*), assim como para suas farinhas. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

#### *pH*

O pH dos resíduos foram determinados através de pHmetro, da marca pHTek.

#### *Umidade*

Foram pesados 1g das amostras em cadinhos secos e levados à estufa na temperatura de 105°C por 24 horas ou até peso constante (AOAC, 1996).

#### *Acidez total titulável*

Foi determinada por titulação com hidróxido de sódio até a coloração rósea, utilizando como indicador a fenolftaleína, segundo metodologia do Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL(1990)(21).

#### *Sólidos solúveis (°Brix)*

Foram determinadas por refratometria, através da leitura direta no refratômetro. O teor de sólidos solúveis das farinhas foram determinados segundo método utilizado por Uchoa et al. (2008)(1), que consistiu na adição de 100 ml de água destilada em 10g da amostra, agitação por 30 minutos e leitura direta no equipamento.

#### *Ácido Ascórbico*

O teor de ácido ascórbico (vitamina C) foi determinado conforme metodologia da AOAC (1996)(22) modificada por Benassi e Antunes (1998)(23). Aos resíduos de



amora in natura, e suas respectivas farinhas, foram adicionados ácido oxálico 2% e homogeneizadas em ambiente protegido da luz. Após extração e filtração, as soluções foram tituladas com solução de 2-6-diclorofenoindofenol (DCFI) até o aparecimento de uma cor rosa persistente por 15 segundos. Foi utilizado como padrão solução de ácido L-ascórbico (marca Sigma- Aldrich), na concentração de 2,5 mg/mL. Os resultados foram expressos em mg/100g de amostra e realizados em triplicata.

#### *Fenóis totais*

A determinação de compostos fenólicos totais foi feita através de ensaios colorimétricos, segundo Singleton e Rossi (1965)(24), utilizando o reagente Folin-Ciocalteu e absorvância da cor azul foi medida a 725 nm. Para a reação colorimétrica, uma alíquota de 100µL da solução do extrato hidroalcolico foi adicionada a 0,5 mL do reativo de Folin-Ciocalteu, deixada em repouso por 3 minutos e, em seguida, adicionado 2,0 mL de solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15% e completado o volume de 10,0 mL com água destilada. O teor de fenóis totais foi determinado por meio de uma curva padrão preparada com ácido gálico e expressos como equivalentes de ácido gálico (GAE). Os extratos foram em duplicatas e a quantificação dos fenóis totais foi realizada em triplicata.

#### *Atividade antioxidante*

A atividade antioxidante dos extratos (em duplicata) foi avaliada pelo ensaio ABTS, segundo Rufino et al. 2007. O radical ABTS (Sigma-Aldrich) foi preparado a partir da reação da solução de ABTS (7 mM, concentração final) com a solução de persulfato de potássio (140 mM, concentração final; marca Sigma-Aldrich). Essa mistura foi mantida no escuro à temperatura ambiente por 16 horas. Após esse tempo, a absorvância foi corrigida até atingir a leitura de 0,70 nm ( $\pm 0,05$  nm), medida a 734 nm, com adição de álcool etílico. Foi transferido 30 µL da amostra (foram preparadas 5 diluições diferentes do extrato hidroalcolico, em triplicata) ou padrão Trolox (100-2000 µM; marca Sigma-Aldrich) para tubos de ensaio e misturado com 3,0 mL da solução do radical ABTS. A leitura da absorvância foi realizada em espectrofotômetro a

734 nm após 6 minutos da mistura. Resultados foram expressos em  $\mu\text{M}$  de Atividade Antioxidante Equivalente a Trolox (TEAC) por g de amostra. A análise foi realizada em triplicata.

### *Antocianinas*

O conteúdo total de antocianina foi determinado de acordo com Fuleki e Francis (1968a; 1968b)(25,26) que consistiu basicamente na extração com etanol e HCl (1,5 N), solução de (85:15), filtração desta mistura e posterior análise em espectrofotômetro a 535 nm. Os resultados foram expressos como miligramas de cianidina-3-glicósido equivalentes por 100 g de amostra. A extração foi realizada em duplicata.

### **Resultados e Discussões**

Verifica-se, através da Tabela 1, os resultados obtidos na caracterização da polpa, resíduo e farinha de amora artesanal (*Rubus sellowii*).

**Tabela 1.** Caracterização e teor de Ácido Ascórbico da polpa, do resíduo e da farinha de resíduo de amora-preta artesanal.

Análises	Polpa	Resíduo Artesanal	Farinha Resíduo Artesanal
pH	3,28	3,23	3,52
Sólidos Solúveis (°Brix)	5,0	6,0	13,2
Acidez total (g ác. cítrico/ 100ml)	0,96	1,15	1,44
Umidade (%)	95,55	64,33	5,0
Ácido Ascórbico (mg/100g de amostra seca)	1239,1 $\pm$ 0,06	156,37 $\pm$ 0,06	138,56 $\pm$ 0,06
Ácido Ascórbico (mg/100g de amostra)	55,14 $\pm$ 0,06	55,78 $\pm$ 0,06	131,64 $\pm$ 0,06

Kwiatkowski et al. (2010)(27), analisaram fruta, polpa e resíduo de amora-preta da cultivar Tupy, obtiveram resultados de 19,35, 15,10 e 7,5 mg/100 g de amostra fresca, respectivamente, para teor de ácido ascórbico, valores esses bem abaixo dos reportados na Tabela 1, mostrando que a amora-preta *Rubus sellowii*, é também interessante para ser utilizada pelas indústrias.

Na Tabela 2 são apresentados os dados dos resultados das análises dos biocompostos para o resíduo industrial e artesanal, assim como suas respectivas farinhas.

**Tabela 2.** Caracterização físico-química e de biocompostos dos resíduos e farinhas de amora.

Análises	Resíduo Artesanal ( <i>Rubus sellowii</i> )		Resíduo Industrial ( <i>Rubus sp.</i> )		Farinha Resíduo Artesanal	
pH		3,23	3,41	3,75		3,52
Sólidos Solúveis (°Brix)		6,0	5,0	11,0		13,2
Acidez total (g ác. cítrico/ 100ml)		1,15	0,80	1,31		1,44
Umidade (%)		64,33	56,1	5,0		5,0
Fenóis Totais (mg ácido gálico/100 g)	amostra seca	2091,72 <sup>b</sup> ± 3,31	2168,68 <sup>c</sup> ± 8,40	474,52 <sup>a</sup> ± 4,52		485,58 <sup>a</sup> ± 1,72
	amostra úmida	74,66 <sup>b</sup> ± 3,31	95,22 <sup>c</sup> ± 8,40	45,08 <sup>a</sup> ± 4,52		46,13 <sup>a</sup> ± 1,72
Antocianinas (mg/100g matéria seca)	amostra seca	4918,64 <sup>a</sup> ± 15,15	5382,98 <sup>b</sup> ± 6,47	4862,94 <sup>c</sup> ± 12,15		4477,47 <sup>c</sup> ± 2,40
	amostra úmida	89,70 <sup>a</sup> ± 15,15	118,15 <sup>b</sup> ± 6,47	230,99 <sup>c</sup> ± 12,15		212,68 <sup>c</sup> ± 2,40
Atividade Antioxidante (µM trolox/g)	amostra seca	298,95 <sup>b</sup> ± 0,15	141,48 <sup>b</sup> ± 0,16	22,44 <sup>a</sup> ± 0,17		17,88 <sup>a</sup> ± 0,21
	amostra úmida	106,63 <sup>a</sup> ± 0,13	62,11 <sup>a</sup> ± 0,13	21,31 <sup>b</sup> ± 0,18		16,99 <sup>b</sup> ± 0,21
Ácido Ascórbico (mg/100g de matéria)	amostra seca	156,37 <sup>a</sup> ± 0,06	187,24 <sup>a</sup> ± 0,06	106,42 <sup>b</sup> ± 0,06		138,56 <sup>b</sup> ± 0,06
	amostra úmida	55,78 <sup>a</sup> ± 0,06	82,20 <sup>a</sup> ± 0,06	101,10 <sup>b</sup> ± 0,06		131,64 <sup>b</sup> ± 0,06

Letras iguais na mesma linha significam que não há diferença significativa entre as amostras, ao nível de 95% de significância.

Os resultados encontrados para pH, sólidos solúveis e acidez total são próximos aos encontrados por Mota et. al. (2006)(14) e Hirsch (2012)(28) estudando polpas de amora-preta de diferentes cultivares, verificando pH entre 2,8 a 3,4, sólidos solúveis de 6 a 10 °Brix e acidez total de 1,2 a 1,6 g ácido cítrico/ 100ml.

A acidez total da farinha de resíduo de amora foi próxima aos resultados encontrados por Uchoa et. al. (2008)(1), estudando pós obtidos de resíduos de caju (1,38 g/100g), goiaba (1,21 g/100g) e maracujá (1,28 g/100g).

Os teores de compostos fenólicos totais (base úmida) encontrados no resíduo de amora foram maiores que os obtidos por Melo et. al. (2008)(16), que caracterizaram

polpa de acerola (788,39 mg/100g), ciriguela (187,86 mg/100g), goiaba (140,98 mg/100g.) e pitanga (122,15mg/100g.) valores estes superiores aos encontrados no presente estudo. Em matéria seca, os valores obtidos por Peschel et. al. (2006)(29), avaliando resíduos de maçã (52,18mg EAG/g), morango (59,77mg EAG/g), e carambola (32,2mg EAG/g) foram superiores aos encontrados para amora-preta, porém inferiores em comparação com resíduos de pêra (18,41mg EAG/g), e uva (2,77mg EAG/g).

Sangronis e Sanabria (2011)(30), estudando o impacto da desidratação solar em polpa de açaí para a obtenção de farinha, encontraram valores de compostos fenólicos de 5,02 g/100g (base seca) para a polpa e 1,60 g/100g (base seca) para farinha, valores estes próximos (polpa) e inferiores (farinha) aos encontrados nesse estudo.

Verifica-se na Tabela 2 que o teor de compostos fenólicos totais, tanto para farinha do resíduo artesanal, quanto para industrial, mostraram-se inferiores as quantidades encontradas nos resíduos *in natura*. Essa diferença pode ser explicada pela influência do processo de secagem e pela instabilidade dos biocompostos frente à tratamento térmico (Mohd Zainol, 2009)(20). Porém, a quantidade de compostos fenólicos encontrada nos dois resíduos (74,66 mg de ácido gálico/100g resíduo úmido artesanal e 95,22 mg de ácido gálico/100g resíduo úmido industrial), foram maiores que os valores encontrados por Sousa et al. (2011)(31) que analisaram resíduos de abacaxi (9,11mg), cupuaçu (7,38mg), bacuri (8,27mg) e graviola (24,11mg), e goiaba (46,77mg), somente inferior ao resíduo de acerola (279,99mg), onde todos foram analisadas em 100g de amostra úmida.

Estudos mostram que resíduos de frutos possuem quantidades de biocompostos maiores do que a polpa (Guo (2003); Hassimoto (2005); Nascimento e Araújo (2010))(32,33,34). Braga et al. (2011)(35) estudando a obtenção de farinha do resíduo gerado no processo industrial de suco de acerola, verificou que o subproduto elaborado possui elevado valor nutricional, apresentando maiores quantidades de nutrientes do que o resíduo fresco, destacando-se a alta concentração de vitamina C e fibras.

Analisando os resultados de teor de ácido ascórbico com os obtidos por Kwiatkowski et al. (2010)(27), que analisaram fruta (19,35 mg/100 g), polpa (15,10 mg/100 g) e resíduo (7,5 mg/100 g) de amora, verifica-se que os teores encontrados nesse estudo (82,20 e 55,78 mg de ácido ascórbico/100g de resíduo úmido industrial e artesanal, respectivamente) foram bem superiores quando comparados aos encontrados pelos autores, sendo superiores também quando comparados com a quantidade de ácido

ascórbico encontrada por Santos et. al (2008)(36) em polpas de açaí, que verificaram valores entre 5,64 a 41,20 mg/100g de amostra.

Os valores de ácido ascórbico encontrados para a farinha do resíduo de amora-preta industrial e artesanal (106,42 e 138,56 mg de ácido ascórbico /100g de matéria seca), respectivamente, também se mostraram superiores aos obtidos por Uchoa et al. (2008)(1) analisando farinhas de resíduo de caju (34,72 mg/100g), goiaba (21,55 mg/100g) e maracujá (11,76 mg/100g).

De Rosso e Mercadante (2007)(37), relatam que a presença de altas concentrações de ácido ascórbico é a principal causa da baixa estabilidade das antocianinas em acerola, mostrando que a presença de ácido ascórbico tem influência negativa, conduzindo a uma degradação mútua destes compostos. Porém, Leong e Oey (2012)(38), descrevem que tratamentos térmicos, tal como o branqueamento pode eliminar a oxidação enzimática de vitamina C, devido à inativação do ácido ascórbico-oxidase, o que ajuda a manter esses compostos bioativos em frutas e legumes.

Mercali et al. (2012)(39) avaliando a cinética de degradação de antocianinas em polpa de acerola através de aquecimento pelo método ôhmico e convencional e Zorik et al. (2014)(40) estudando cinética da degradação de antocianinas, ácidos fenólicos e flavonóis em tratamentos térmicos de pasta de cereja *Marasca* liofilizada, relataram que a degradação das antocianinas e dos compostos fenólicos seguem uma cinética de primeira ordem, ou seja, quanto maior a temperatura maior a velocidade da degradação desses compostos.

O teor de antocianinas nos resíduos artesanal (89,71 mg/100g matéria úmida) e resíduo industrial (118,15 mg/100g de matéria úmida) das amoras-pretas foram próximos ao obtido por Ferreira et al. (2010)(8) que encontraram 104,1 mg de antocianinas/ 100 g de fruta, estudando a cultivar Tupy, e dentro da faixa verificada por Kwiatkowski et al. (2010)(27), que analisaram a fruta, polpa e resíduo de amora encontrando, respectivamente, 103, 143,60 e 150,32 mg/ 100g de fruta.

Os teores de antocianinas encontrados nos resíduos de amora preta foram superiores ao verificado por Santos et. al (2008)(36) avaliando compostos bioativos em 12 marcas de polpas de açaí, variando de 13,93 a 54,18 mg/100g (base úmida), assim como por Sangronis e Sanabria (2011)(30), que obtiveram valores de 730 e 960 mg/100g (base seca) para polpa e resíduo de açaí, respectivamente.

Os resultados de atividade antioxidante encontrados para os diferentes resíduos e farinhas (base úmida), foram maiores do que os obtidos por Silva et. al. (2011)(41) que

avaliaram a atividade antioxidante em diferentes cultivares de frutas (morangos, amoras e mirtilos) produzidas no Rio Grande do Sul (RS-Brasil), obtendo resultados que variaram de 3,24 a 16,52  $\mu\text{M}$  trolox/g de amostra, sendo que o maior valor encontrado foi para a cultivar Xavante de amora-preta.

Desta forma, os resíduos de amora e suas farinhas podem ser considerados como um produto com considerável potencial antioxidante, podendo representar uma alternativa interessante para incorporação no desenvolvimento de novos produtos alimentícios, agregando valor nutricional e antioxidante, diminuindo a contaminação ambiental por resíduos.

Comparando o tipo de resíduo, e suas respectivas farinhas, verifica-se manutenção de aproximadamente 23% de compostos fenólicos, 88% do ácido ascórbico e 6% de atividade antioxidante no processamento da farinha artesanal, enquanto a farinha industrial manteve 21% de fenóis, 56% de ácido ascórbico e 15% de atividade antioxidante, Essas variações são decorrentes do processo de secagem para obtenção do produto final.

No entanto, dentre os biocompostos avaliados após o processo de secagem dos resíduos, as antocianinas foram as que menos degradaram, mantendo 91,14% das antocianinas na farinha industrial e 90,43 % com a artesanal. O mesmo resultado foi observado por Sangronis e Sanabria (2011)(30) estudando o impacto da desidratação solar na secagem de polpa de açaí, onde notaram maior degradação de compostos fenólicos e redução da atividade antioxidante, sem diferença significativa no total de antocianinas. Segundo os autores, esse comportamento não é esperado, pois as antocianinas são termolábeis, necessitando assim de análises de HPLC para futuras identificações dessas antocianinas.

Apesar das perdas geradas no processamento, as duas farinhas apresentaram grande potencial para aplicação na indústria de alimentos, contendo quantidades significativas de biocompostos, podendo assim, serem utilizadas na elaboração de novos alimentos.

## Conclusão

O processo de secagem degradou os biocompostos presentes no resíduo de amora, principalmente os compostos fenólicos totais, afetando também o teor de ácido ascórbico a atividade antioxidante desses. As antocianinas foram menos afetadas pela temperatura de secagem do que os outros biocompostos estudados. As duas farinhas de resíduos de amora-preta se apresentaram como uma boa fonte de antocianinas, podendo assim ser empregada no desenvolvimento de novos produtos alimentícios.

## Referências

1. A.M.A. Uchoa, J.M.C. da Costa, G.A. Maia, E.M.C. Silva, A. de F.F.U. Carvalho, T.R. Meira. Physicochemical Parameters and Crude and Dietary Fiber Content of Edible Powders From Tropical Fruit Residues. *Segurança Alimentar e Nutricional*, 15(2) (2008) 58-65 (In Portuguese).
2. M.L. DE Menezes, A.P. Ströher, N.C. Pereira, S.T.D. de Barros. Analysis of the kinetics and adjustments of mathematical models to the data of bagasse drying of yellow passion fruit. *ENGEVISTA*. 15 (2013) 176-186 (In Portuguese).
3. C.T. Santos, R.F. Bonomo, M.A. Chaves, R.C.I Fontan, P. Bonomo. Kinetics and modeling of star fruit (*Averrhoa carambola* L.) drying in a tray dryer. *Acta Scientiarum. Technology*, 32 (2010) 309-313 (In Portuguese).
4. C.F. Ciacco, Y.K. Chang. *Como fazer massas*. Unicamp, Campinas, São Paulo, Brasil (1986).
5. S.D. Dutcosky. Development of manufacturing biscuits and pasta gluten-free technology from rice flour. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná Curitiba, Brasil (1995).
6. P.F. de ARAÚJO. Antioxidant activity of blackberry nectar (*Rubus* spp.) and its influence on serum lipids, blood glucose and lipid peroxidation in hypercholesterolemic

hamsters (*Mesocricetus auratus*). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, Brasil (2009).

7. L.E.C. Antunes. Amora-preta: nova opção de cultivo no Brasil. *Ciência Rural*. 32 (2002) 151-158 (in Portuguese).

8. M. de F.P. Ferreira, R. da S. Pena. Drying of the *passiflora edulis* peel. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*. 12 (2010) 15-28 (In Portuguese).

9. A.C Jacques. Estabilidade de compostos bioativos em polpa congelada de amora-preta (*Rubus fruticosus*) cv.Tupy. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, Brasil (2010).

10. M.C. Bassols. The culture of blackberry. *EMBRAPA* 4 (1980) 11 (In Portuguese).

11. E.B. Poling. Blackberries. *Journal of Small Fruit and Viticulture*, 14 (1996) 38-69.

12. R. Reitz. *Flora ilustrada catarinense: rosáceas*. Itajaí: Herbário Barbosa Rodrigues, Brasil (1996).

13. M.C.B Raseira, A.M. Santos, R.L. Barbieri. Classificação botânica, origem e cultivares. Aspectos técnicos da cultura da amora-preta. *Embrapa* 22 (2004) 54. (In Portuguese).

14. R.V. da Mota. Characterisation of black-berry juice prepared in a domestic extractor. *Ciência Tecnologia de Alimentos* 26 (2006) 303-308 (In Portuguese).

15. C.R Martins, R.M. Farias. Food of production x loss: types, causes and production agricultural how to reduce losses. *Revista da Faculdade de Zootecnia, Veterinária e Agronomia* 9 (2002) 83-93(In Portuguese).

16. E.A Melo, M.I.S. Maciel, V.A.G Lima, C.R. de Araújo. Total phenolic content and antioxidant capacity of frozen fruit pulps. *Alim. Nutr.* 9 (2008) 67-72 (In Portuguese).

17. S.A Abrahão, R.G.F.A Pereira, S.M.S Duarte, A.R. Lima, D.J. Alvarenga, E.B. Ferreira. Coffee (*Coffea arabica* L.) bioactive compounds and antioxidant activity (*Coffea arabica* L.). *Ciência e Agrotecnologia* 34 (2010) 414-420 (In Portuguese).



18. J.G. Brennan. Food Processing Handbook. 1 ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2006).
19. P.V. Hung, and T.L. Duy. Effects of drying methods on bioactive compounds of vegetables and correlation between bioactive compounds and their antioxidants.. International Food Research Journal 19 (2012) 327-332.
20. M.K Mohd Zainol, A. Abdul-Hamid, F. Abu Bakar AND S. Pak Dek. Effect of different drying methods on the degradation of selected flavonoids in *Centella asiatica*. International Food Research Journal 16 (2009) 531-537.
21. ITAL. Instituto de Tecnologia de Alimentos. Manual Técnico. Campinas, SP: ITAL, Brasil (1990).
22. AOAC. Association of Official Agricultural Chemists. Official methods of analysis of the AOAC International. 16th ed. Virginia, (1996).
23. M.T. Benassi, A.J. Antunes. A comparison of meta-phosphoric and oxalic acids as extractant solutions for the determination of vitamin C in selected vegetables. Arquivos de Biologia e Tecnologia 31 (1998) 507-513.
24. V.L. Singleton, J.A. Jr Rossi. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. American Journal Enology Viticulture 16 (1965) 144-158.
25. T. Fuleki and F.J. Francis. Quantitative Methods for Anthocyanins. 1. Extraction And Determination Of Total Anthocyanin In Cranberries. J. Food Sci., 33 72-77 (1968a).
26. T. Fuleki and F.J. Francis. Quantitative Methods for Anthocyanins. 2. Extraction And Determination Of Total Anthocyanin In Cranberries. J. Food Sci., 33 78-83 (1968b).
27. A. Kwiatkowski, G. França, D.M. Oliveira, C.I.L.F. Rosa, E. Clemente. Chemical evaluation of pulp and residue pulp of organic blackberry, cv. Tupy. Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos, 1 (2010) 43-45 (In Portuguese).

28. G.E. Hirsch, E.M.P. Facco, D.B. Rodrigues. Physicochemical characterization of blackberry from the Southern Region of Brazil. *Ciência Rural*, 42 (2012) 942-947.
29. W. Peschel, F. Sánchez-Rabaneda, W. Diekmann, A. Plescher, I. Gartzía, Jiménez, et. al. An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes. *Food Chemistry*. 97 (2006) 137–150.
30. E. Sangronis & N. Sanabria. Impact of solar dehydration on composition and antioxidant properties of acai (*Euterpe oleracea* Mart.). *Archivos latinoamericanos de nutricion - Organo Oficial de la Sociedad Latinoamericana de Nutrición*. 61 (2011).
31. M.S.B. Sousa, L.M. Vieira, M de J.M. da Silva, A de Lima. Total phenolics and in vitro antioxidant capacity of tropical fruit pulp wastes. *Brazil Journal Food Technology* (2011) 449 (In Portuguese).
32. C. GUO. Antioxidant activities of peel, pulp and seed fractions of common fruits as determined by FRAP assay. *Nutricional Res*. 23 (2003) 1719-1726.
33. N.M.A. Hassimotto, M.I. Genovese, F.M. Lajolo. Antioxidant activity of dietary fruits, vegetables, and commercial frozen fruit pulps, *Journal Agric. Food Chemistry*, 53 (2005) 2928-2935.
34. R.J. Nascimento, C.R. Araújo, E.A. Melo. Antioxidant from agrindustrial wastes of the guava fruits (*Psidium guajava* L.). *Alim. Nutr*. 21 (2010) 209-216.
35. A.C.D. Braga, M. dos S. Lima, L.C. de Azevedo, M.E. Ramos. Characterization and extraction of flour from industrial waste generated during clarification of acerola juice. *Revista Semiárido De Visu*, 1 (2011) 126-133.
36. G.M. dos Santos, G.A. Maia, P.H.M. de Sousa, J.M.C. da Costa, R.W. de Figueiredo, G.M. do Prado. Correlação entre atividade antioxidante e compostos bioativos de polpas comerciais de açaí (*Euterpe oleracea* Mart). *Archivos latinoamericanos de nutricion - Organo Oficial de la Sociedad Latinoamericana de Nutrición*. 58 (2008).

37. V.V. de Rosso & A.Z. Mercadante. The high ascorbic acid content is the main cause of the low stability of anthocyanin extracts from acerola. *Food Chemistry*, 103 (2007) 935–943.

38. S.Y. Leong and I. Oey. Effects of processing on anthocyanins, carotenoids and vitamin C in summer fruits and vegetables. *Food Chemistry* 133 (2012) 1577–1587.

39. G.D. Mercali, D.P. Jaeschke, I.C. Tessaro, L.D.F. Marczak. Degradation kinetics of anthocyanins in acerola pulp: Comparison between ohmic and conventional heat treatment. *Food Chemistry* 136 (2013) 853–857.

40. Z. ZoriK, V. D-Uzelac, S. Pedisic, Z. Kurtanjek and I.E. Garofulic. Kinetics of the Degradation of Anthocyanins, Phenolic Acids and Flavonols During Heat Treatments of Freeze-Dried Sour Cherry Marasca Paste. *Food Technol. Biotechnol.* 52 (1) (2014) 101–108.

41. R.S. Silva, J.L. Vendruscolo, R.P. Toralles. Evaluation of the antioxidant capacity in the fruits cultivated in the south of RS. *R. Bras. Agrociência* 17 (2011) 392-400 (In Portuguese).

### Artigo 3: Isotermas de sorção em farinha de resíduo de amora-preta.

O artigo foi escrito para esta Dissertação de Mestrado. Foi editado e adequado às normas da revista *Food Technology and Biotechnology (FTB)* (ISSN: 1330-9862), publicada trimestralmente. O posicionamento das figuras e tabelas não segue a regra de formatação exigida para possibilitar uma melhor leitura e interpretação desta Dissertação. As mesmas obedecem a ordem sequencial do texto. Para submissão do artigo para publicação, a norma exigida será plenamente atendida.

## Isotermas de sorção da farinha de resíduo de amora-preta

### Sorption isotherms in flour of blackberry residue

Alexandre V. G. Mazalli<sup>1</sup>; Ivanise G. Branco<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências e Letras,  
Departamento de Ciências Biológicas, Av. Dom Antônio 2100, 19806-900 Assis, São  
Paulo, Brasil.

#### Resumo

A secagem de resíduos tornou-se uma alternativa viável na obtenção de farinha de resíduos agroindustriais, visando à diminuição dos impactos ambientais gerados pela quantidade de resíduo produzido e a obtenção de um produto rico em fibras e biocompostos interessantes para diversas aplicações alimentícias. Isoterma é uma curva que apresenta a variação do teor de umidade em função da umidade relativa, a uma dada temperatura e umidade específica. Assim, este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento das isotermas de sorção de farinhas de resíduos de amoras-pretas (*Rubus sp.* e *Rubus sellowi*) nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C, utilizando diferentes tipos de sais, de modo a correlacionar atividade de água e umidade. As isotermas obtidas foram analisadas através dos modelos matemáticos GAB, Oswin, Peleg, BET, Langmuir e Halsey. O melhor ajuste aos dados experimentais, em relação às duas amostras e diferentes temperaturas, foi obtido pelo modelo de GAB, porém os modelos de Oswin e Peleg também se mostraram adequados, dependendo da amostra e das condições experimentais.

Keywords: Atividade de água, teor de umidade, resíduos, *Rubus sp.*

#### Introdução

A amora-preta é uma fruta que possui sabor balanceado em acidez e doçura, aroma ativo e coloração intensa, contendo além de nutrientes básicos, nutrientes essenciais como minerais (cálcio e potássio) e vitaminas, além de possuir diversos compostos secundários conhecidos como biocompostos (GRANADA et al., 2001; HIRSCH et al., 2012)(1,2).

A elaboração de farinhas de subprodutos das indústrias de polpas e sucos vem se tornando uma alternativa viável para o aproveitamento destes e a diminuição dos impactos ambientais gerados pela quantidade de resíduo produzido. Sendo assim, a secagem de resíduos é uma alternativa que merece destaque, visando a obtenção de farinha rica em fibras e outros compostos interessantes para diversas aplicações alimentícias (ABUD *et al.*, 1994; ABUD e NARIAN, 2009; MATIAS *et al.*, 2005; AYALA-ZAVALA *et al.*, 2011)(3,4,5,6). A qualidade das farinhas pode ser avaliada por diversas características como umidade, matéria mineral, lipídios, proteínas e compostos secundários (CIACCO; CHANG, 1986)(7).

A atividade de água está relacionada com a quantidade de água livre presente no alimento, suficiente para o crescimento de microrganismos e execução de reações químicas. A retirada desta água diminui o crescimento destes microrganismos e impede outras reações que necessitam da umidade, evitando a rápida degradação que ocorre nos alimentos (PARK *et al.*, 2001)(8).

O estudo da atividade de água pode ser feito através das isotermas de sorção, que é uma curva que apresenta a relação de equilíbrio de uma quantidade de água sorvida pelo material (variação do teor de umidade) em função da umidade relativa, a uma dada temperatura e umidade específica (PARK *et al.*, 2001; MEDEIROS *et al.*, 2002)(8,9).

Há duas maneiras de construir uma isoterma: isoterma de dessorção, que seria a retirada de água do alimento, obtida colocando-se um material inicialmente úmido sob umidades relativas decrescentes e medindo-se a perda de massa após o equilíbrio, ou a isoterma de adsorção, que seria a hidratação da amostra, obtida através de um material completamente seco em contato com várias atmosferas de umidades relativas crescentes e medindo-se o ganho de massa após o equilíbrio (HOFSKY *et al.*, 2007; ALONSO 2001)(10,11).

Dentre os procedimentos de determinação das isotermas de sorção, a utilização das soluções saturadas de sais é considerada como uma das mais adequadas, mesmo sem haver concordância entre os valores das atividades de água de muitos sais, que podem adsorver ou liberar água sem alterar sua umidade relativa de equilíbrio (HOFSKY *et al.*, 2007)(10).

Dessa forma, as isotermas de sorção podem ser uma grande ferramenta de análise da conservação do alimento, pois quanto maior a atividade da água, maior a velocidade de degradação do mesmo. Porém, não existe uma equação geral para isotermas de alimentos, pois a atividade de água depende da sua composição e da

interação entre seus diversos constituintes (MUCCILLO, 2009)(12). As modelagens matemáticas para ajuste de isotermas mais comuns são GAB, Oswin, Peleg, BET, Langmuir e Halsey (SILVA *et. al.*, 2008)(13).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi determinar as isotermas de sorção, em diferentes condições de temperatura e umidades relativas do ar, em farinha obtida a partir de resíduo de amora-preta industrial (*Rubus sp.*) e resíduo de amora-preta artesanal (*Rubus sellowii*) e ajustar diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais que predigam o comportamento de sorção do produto.

## **Materiais e Métodos**

Os procedimentos experimentais foram realizados nos Laboratórios de Engenharia de Bioprocessos e de Química do Departamento de Ciências Biológicas, da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus de Assis/SP/ Brasil.

### *Matéria-prima*

A farinha de resíduo foi elaborada após os estudos de cinéticas de secagem, que foram realizadas para os dois tipos de resíduos, tanto o industrial (*Rubus sp.*), cedido pela empresa RICAELI ALIMENTOS situada em Cabreúva/SP, como o artesanal (*Rubus sellowii*), onde os frutos foram coletados na região de Assis/SP (todos no mesmo dia e estados de maturação próximos), os quais foram selecionados, higienizados em água clorada (50ppm), processados em despoldadeira industrial (marca BRAESI, modelo DES-60) com peneira de 0,2 mm, acondicionados em embalagens de polietileno de alta densidade e armazenados a -10 °C.

Para a obtenção da farinha, primeiramente os resíduos foram descongelados, triturados e homogeneizados e dispostos em placas de silicone, formando uma camada de 12 x 13 cm e aproximadamente 0,5 cm de espessura. A secagem foi realizada em estufa com circulação de ar (Marca Nova Ética, Modelo 420-1D), na temperatura de

60°C. O tempo total de secagem foi determinado através das cinéticas de secagem, obtidas por pesagens constantes, em intervalos de 15 minutos, até alcançar o equilíbrio. A amostra foi desidratada até obter um produto com 5% de umidade resultando em um tempo de secagem de 260 minutos para o resíduo industrial e 270 minutos para o artesanal.

Após as secagens, os resíduos foram triturados em mixer doméstico, homogeneizados, peneirados e armazenados em embalagens herméticas laminadas.

#### *Determinação das isotermas de sorção*

As umidades de equilíbrio das farinhas de resíduo de amora foram determinadas por meio do método gravimétrico estático, utilizando-se saís selecionados que promovem ambientes com diferentes umidades relativas (Tabela 1).

As amostras (aproximadamente 1 grama de farinha), em triplicata, foram distribuídas em pesa-filtros e colocadas em potes hermeticamente fechados contendo as respectivas soluções salinas saturadas em água destilada. Os recipientes foram colocados em câmara do tipo B.O.D. (Figuras 1). Os testes foram conduzidos nas temperaturas de 20, 30 e 40°C uma vez que são temperaturas próximas à do ambiente brasileiro, sendo de grande importância para o ponto de vista comercial e de produção (HOFISKY et al, 2007)(10). Foram realizadas pesagens periódicas em balança analítica para verificar se as amostras tinham atingido o equilíbrio higroscópico, ou seja, até que variações de massa entre pesagens se tornassem insignificantes. Após alcançar o equilíbrio as amostras foram levada à estufa, temperatura de 105 °C, até peso constante, para a determinação de sua massa seca.

Os cálculos das umidades de equilíbrio, em base seca, foram realizados conforme Eq. 1:

$$X_{eq} = \frac{m_{eq} - m_s}{m_s} \quad /Eq.1/$$

Onde:  $X_{eq}$  é a umidade de equilíbrio (base seca);



$m_{eq}$  é a massa da amostra quando atingido o equilíbrio (g);

$m_s$  é a massa seca da amostra (g).

**TABELA 1.** Atividade de água para soluções saturadas dos sais nas temperaturas de 20, 30 e 40°C.

Sal	Temperatura		
	20°C	30°C	40°C
LiCl	0,113	0,113	0,121
CH <sub>3</sub> COOK	0,231	0,216	0,204
MgCl <sub>2</sub>	0,331	0,324	0,316
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,432	0,432	0,432
NaBr	0,591	0,560	0,531
Ki	0,699	0,678	0,660
NaCl	0,755	0,751	0,746
KCl	0,851	0,836	0,823

Fonte: (Greenspan, 1977)(14).



**Figura 1.** Potes Herméticos com as amostras em análises, na B.O.D.

### Ajustes dos modelos das isotermas

A determinação dos parâmetros dos modelos das isotermas foi realizada utilizando o método de regressão não linear Quasi-Newton do programa Statistica 10.0. Para a determinação das isotermas de sorção foram utilizados alguns modelos propostos na literatura como BET, GAB, Halsey, Oswin, Peleg e Langmuir (Tabela 2). Os critérios usados para a escolha do melhor ajuste foram os que apresentaram maior  $R^2$  (próximo à unidade) entre as respostas observadas e os valores preditos, e menor desvio percentual médio (P), inferior a 10%), definido conforme a equação 2 (HOFSKY, 2007).

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - Y_0|}{Y} \quad /Eq. 2/$$

Onde:  $P$  é Desvio percentual médio;  $n$  é o número de dados experimentais;  $Y$  é o valor experimental e  $Y_0$  é o valor predito pelo modelo.

**TABELA 2.** Modelos matemáticas para ajuste de isotermas de adsorção de umidade (PARK et al, 2001).

MODELO	EQUAÇÃO
BET	$X_e = \frac{(X_m \cdot C \cdot a_w) \cdot (1 - (n+1) \cdot a_w^n + n \cdot a_w^{n+1})}{(1 - a_w) \cdot (1 + (C-1) \cdot a_w + C \cdot a_w^{n+1})}$
GAB	$X_e = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)}$
Halsey	$a_w = \exp \left[ \frac{-A}{X_e^B} \right]$
Oswin	$X_e = A \cdot \left[ \frac{a_w}{1 - a_w} \right]^B$
Peleg	$X_e = K_1 \cdot a_w^{n_1} + K_2 \cdot a_w^{n_2}$
Langmuir	$\frac{X_e}{X_m} = \frac{C \cdot a_w}{1 + C \cdot a_w}$

Onde  $X_e$  é a umidade de equilíbrio (g água/ g sólidos secos);  $X_m$  é a umidade na monocamada molecular (g água/ g sólidos secos);  $a_w$  é a atividade da água;  $n$  é o número de camadas moleculares;  $A, B, C, K, K_1, K_2, n_1$  e  $n_2$  são constantes da equação.

## Resultados e Discussão

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados dos valores experimentais das umidades de equilíbrio ( $X_{eq}$ ) das farinhas de resíduo de amora-preta industrial e artesanal obtidas para os diferentes sais, assim como suas respectivas atividades de água ( $A_w$ ), para as temperaturas de 20, 30 e 40°C. A uma temperatura constante, pode-se observar que as umidades de equilíbrio aumentam com o aumento da atividade de água. Observa-se também que, para uma dada atividade de água, as umidades de equilíbrio das farinhas de amora, de modo geral, aumentaram com o aumento da temperatura.

O comportamento inverso, ou seja, diminuição da umidade de equilíbrio com o aumento de temperatura, para uma dada atividade de água, foi observado por Hofsky et al. (2007)(10) ao estudarem isotermas de umidade em pitanga em pó, e por Park et al. (2001)(8) ao avaliarem o comportamento da umidade de equilíbrio em pêra desidratada. No entanto, Farias et al. (2010)(15) verificou comportamento semelhante ao das farinhas dos resíduos de amora quando estudaram isotermas de sorção de farinha de mandioca.

Na Tabela 3 pode-se observar que os valores máximos das umidades de equilíbrio variaram de 7,10 a 7,75%, valores esses bem inferiores aos encontrados em diferentes estudos, como o realizado por Hofsky et al. (2007)(10) estudando pó de pitanga (69,66 a 88,92%), Gomes et al. (2002)(16) estudando acerola em pó (25% nas temperaturas de 20 e 30°C) e Alcântara et al. (2009)(17) avaliando isotermas de sorção de pedúnculo de caju seco (27,9 a 30,2% em temperaturas de 25 a 40°C). Os resultados obtidos mostram que as farinhas do resíduo de amora-preta são pouco higroscópicas.

Os valores de umidade de equilíbrio do resíduo industrial, nas temperaturas de 20, 30 e 40°C, para cada sal estudado, foram maiores quando comparados ao artesanal, indicando que o resíduo industrial se mostrou mais higroscópico que o artesanal nessas condições.

**Tabela 3.** Umidade de equilíbrio para as farinhas obtidas dos resíduos de amora-preta industrial e artesanal em função da temperatura e da atividade de água.

<b>Temperatura de 20 °C</b>				
<b>Sais</b>	<b>Farinha resíduo industrial</b>		<b>Farinha resíduo Artesanal</b>	
	<b>Aw</b>	<b>Xeq</b>	<b>Aw</b>	<b>Xeq</b>
<b>LiCl</b>	0,113	0,04749	0,113	0,0224
<b>CH<sub>3</sub>COOK</b>	0,231	0,05436	0,231	0,0291
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	0,331	0,05574	0,331	0,0336
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	0,432	0,05748	0,432	0,0412
<b>NaBr</b>	0,591	0,06344	0,591	0,0528
<b>KI</b>	0,699	0,07166	0,699	0,0576
<b>NaCl</b>	0,755	0,07552	0,755	0,0624
<b>KCl</b>	0,851	0,07757	0,851	0,0710

<b>Temperatura de 30 °C</b>				
<b>Sais</b>	<b>Farinha resíduo industrial</b>		<b>Farinha resíduo Artesanal</b>	
	<b>Aw</b>	<b>Xeq</b>	<b>Aw</b>	<b>Xeq</b>
<b>LiCl</b>	0,113	0,0434	0,113	0,0392
<b>CH<sub>3</sub>COOK</b>	0,216	0,0551	0,216	0,0458
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	0,432	0,0605	0,432	0,0565
<b>NaBr</b>	0,560	0,0658	0,560	0,0596
<b>KI</b>	0,678	0,0693	0,678	0,0685
<b>NaCl</b>	0,751	0,0721	0,751	0,0728

<b>Temperatura de 40 °C</b>				
<b>Sais</b>	<b>Farinha Resíduo Industrial</b>		<b>Farinha Resíduo Artesanal</b>	
	<b>Aw</b>	<b>Xeq</b>	<b>Aw</b>	<b>Xeq</b>
<b>LiCl</b>	0,121	0,4730	0,121	0,0419
<b>CH<sub>3</sub>COOK</b>	0,204	0,0553	0,204	0,0464
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	0,316	0,0572	0,316	0,0474
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	0,432	0,0640	0,432	0,0572
<b>NaBr</b>	0,531	0,0683	0,531	0,0618
<b>KI</b>	0,660	0,0740	0,660	0,0714
<b>NaCl</b>	0,746	0,0749	0,746	0,0736
<b>KCl</b>	0,823	0,0774		

Nas Tabelas 4 e 5 são apresentados os valores dos parâmetros dos modelos de Oswin, GAB, Langmuir, Peleg, Halsey e BET, ajustados aos dados de umidade de equilíbrio das farinhas obtidas dos resíduos de amora-preta industrial e artesanal, bem como os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e os desvios percentuais médios (P), nas temperaturas de 20, 30 e 40°C. A escolha do modelo mais adequado para os ajustes das isotermas de sorção baseia-se no menor valor de P e no maior valor de  $R^2$ .

O ajuste dos dados obtidos para a farinha do resíduo industrial, na temperatura de 20 °C, aos modelos de Oswin, GAB e Peleg obteve valores de  $R^2$  superiores a 0,98, porém elevados valores de P. Os mesmos modelos também representaram satisfatoriamente os dados da isoterma da farinha de resíduo industrial, na temperatura de 30°C. Porém, neste caso, o modelo que mais se ajustou foi o de GAB. Os modelos de Oswin, GAB e Peleg também apresentaram os melhores ajustes nos estudos realizados por Park (2001)(8) estudando isotermas de pêra *in natura* e pêra desidratada, nas temperaturas de 40, 60 e 80°C.

**Tabela 4.** Parâmetros de ajuste dos modelos das isotermas de sorção da farinha de resíduo industrial de amora-preta, coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e desvios percentuais médios (P).

Dados para farinha do resíduo industrial							
Modelo	Temperatura	Constantes			$R^2$	P(%)	
Oswin	20 °C	<i>A</i>	<i>B</i>				
		0,062775	0,141081		0,98424	47,08	
	30 °C	0,062564	0,143274		0,97999	2,84	
	40 °C	0,065148	0,134814		0,98108	13,32	
GAB	20 °C	<i>Xm</i>	<i>C</i>	<i>K</i>			
		0,048042	337,2286	0,470671	0,98905	47,21	
	30 °C	0,060080	80,89571	0,266549	0,99301	1,59	
	40 °C	0,058766	81,06332	0,332569	0,99276	12,73	
LANGMUIR	20 °C	<i>C</i>	<i>Xm</i>				
		9,399958	0,080933		0,87682	46,92	
	30 °C	10,66352	0,078090		0,97886	2,56	
	40 °C	8,846909	0,084692		0,95922	14,52	
PELEG	20 °C	<i>K1</i>	<i>n1</i>	<i>K2</i>	<i>n2</i>		
		0,030893	2,267394	0,059452	0,096706	0,98964	46,77
	30 °C	0,038238	0,246487	0,038238	0,246487	0,98859	2,13
	40 °C	0,040472	0,260640	0,040472	0,260640	0,99125	12,85

		<i>A</i>	<i>B</i>			
<b>HALSEY</b>	20 °C	0,000072	3,311415	0,95429	-	
	30 °C	0,000279	2,822919	0,92290	-	
	40 °C	0,000313	2,818546	0,91939	-	
		<i>Xm</i>	<i>C</i>	<i>N</i>		
<b>BET</b>	20 °C	600,3037	0,004385	0,064498	0,65580	-
	30 °C	28150,97	0,015636	0,000424	0,80943	9,53
	40 °C	22006,66	0,005523	0,001529	0,83487	16,35

**Tabela 5.** Parâmetros de ajuste dos modelos das isotermas de sorção da farinha de resíduo artesanal de amora-preta, coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e desvios percentuais médios (P).

**Dados para farinha do resíduo artesanal**

Modelo	Temperatura	Constantes				$R^2$	P(%)
<b>Oswin</b>		<i>A</i>	<i>B</i>				
	20 °C	0,044694	0,304025			0,99090	3,97
	30 °C	0,582460	0,193909			0,99004	10,42
	40 °C	0,060157	0,202550			0,98487	2,86
<b>GAB</b>		<i>Xm</i>	<i>C</i>	<i>K</i>			
	20 °C	0,036006	15,76462	0,624212		0,99516	3,10
	30 °C	0,042955	94,56315	0,553144		0,99015	10,81
	40 °C	0,042860	117,4557	0,587260		0,98794	2,59
<b>LANGMUIR</b>		<i>C</i>	<i>Xm</i>				
	20 °C	1,094819	0,139841			0,97602	8,53
	30 °C	6,934229	0,079929			0,93137	10,66
	40 °C	5,834527	0,085048			0,91077	7,83
<b>PELEG</b>		<i>k1</i>	<i>n1</i>	<i>k2</i>	<i>n2</i>		
	20 °C	0,03805	0,65141	0,038049	0,651413	0,98074	5,83
	30 °C	0,060393	5,96774	0,066897	0,244452	0,99271	10,47
	40 °C	0,039695	0,350736	0,039695	0,350736	0,96334	5,21
<b>HALSEY</b>		<i>A</i>	<i>B</i>				
	20 °C	0,001309	1,997365			0,98694	86,98
	30 °C	0,000255	2,772000			0,97888	61,35
	40 °C	0,006827	1,677460			0,89273	-
<b>BET</b>		<i>Xm</i>	<i>C</i>	<i>N</i>			
	20 °C	818,704	0,000337	0,392679		0,98275	6,28
	30 °C	119852,4	0,000536	0,002409		0,84756	12,95

40 °C	46721,75	0,001936	0,001829	0,91026	7,97
-------	----------	----------	----------	---------	------

---

Avaliando os dados para a farinha do resíduo artesanal, na temperatura de 20°C, nota-se que todos os modelos ajustados apresentaram valores de  $R^2$  maiores que 0,97, porém os menores valores de P foram encontrados nos ajustes com os modelos de Oswin, GAB e Peleg, com destaque, dentre estes, para o modelo de GAB ( $R^2 = 0,995$  e  $P = 3,10\%$ ). Já na temperatura de 30°C, os melhores ajustes foram com os modelos de Oswin e GAB, apresentando uma mínima diferença entre eles, tanto para o  $R^2$  quanto para o valor de P.

De acordo com os resultados, para ambas farinhas, verifica-se que as constantes dos modelos variaram com a temperatura e que o modelo de GAB descreveu com maior precisão as isotermas de sorção para atividade de água de 0,113 a 0,851, com valores de coeficientes de determinação variando de 0,989 a 0,995.

Hofsky et al. (2007)(10) estudando isotermas em pó de pitanga, verificaram que os modelos de Peleg e GAB foram os que resultaram em melhores ajustes aos seus dados experimentais. Alcântara et al. (2009)(17) avaliando isotermas de sorção em pedúnculo de caju, Silva et al. (2005)(18) estudando isotermas de cajá em pó e Moreira et al. (2013)(19) analisando polpa de manga liofilizada, concluíram que o modelo de GAB, dentre todos os modelos ajustados, foi o que apresentou maiores valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e menores valores para os desvios percentuais médios (P).

O parâmetro  $X_m$ , encontrado nos modelos de GAB e BET, representa a quantidade de umidade na monocamada, proporcionando, em determinada temperatura, maior estabilidade e menores perdas na qualidade do alimento quando seus valores forem baixos (Hofsky et al., 2007; Moreira et al., 2013)(10,19). Verifica-se (Tabela 5) que os valores de  $X_m$  obtidos com o modelo de GAB foram baixos e que o aumento da temperatura acarretou no aumento do parâmetro. O mesmo comportamento foi reportado no estudo de isotermas de pedúnculo de caju (Alcântara et al., 2009)(17), farinha de pupunha (Ferreira e Pena, 2003)(20), pitanga em pó (Hofsky, 2007)(10) e polpa de manga (Paglarini et al., 2013)(21), indicando segundo esses autores, que as farinhas, de acordo com o modelo de GAB possui um teor de umidade seguro para armazenagem, mesmo com pequenas variações no parâmetro  $X_m$ .

De acordo com Moreira et al. (2013)(19), o parâmetro K do modelo de GAB representa o fator de correção das propriedades das moléculas na multicamada com

relação ao volume de líquido, ou seja, os valores da constante K no modelo de GAB, diminuíram com o aumento da temperatura entre 20 e 40 °C, afirmando que a constante K aumenta com a força de interação entre adsorvato-adsorvente, quanto maior a temperatura menor a adesão entre as moléculas. Pode-se constatar que os valores obtidos no presente trabalho (Tabelas 4 e 5) foram menores que 1 nas temperaturas entre 20 e 40°C. Comportamentos similares foram reportados por Alcântara et al., (2009), Ferreira e Pena, (2003), Hofsky, (2007), e Paglarini et al. (2013)(17,20,10,21), indicando que valores superiores a 1 são fisicamente inadequados.

A constante (C) do modelo de GAB, relacionada ao calor de sorção da camada molecular, diminuiu com a elevação da temperatura de secagem. O mesmo comportamento foi verificado por Lavoyer et al. (2013) e Moreira et al. (2013)(22,19).

## **Conclusão**

As farinhas obtidas dos resíduos de amora-preta industrial (*Rubus sp.*) e artesanal (*Rubus sellowii*) apresentaram valores de umidades equilíbrio (X<sub>eq</sub>) baixos, demonstrando que não são produtos higroscópicos.

Os modelos de Oswin, GAB e Peleg melhor ajustaram os dados experimentais para isotermas de farinha de amora artesanal e industrial, nas temperaturas de 20, 30 e 40°C, com coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) superiores a 90%. No entanto, o modelo de GAB foi escolhido por apresentar maior coeficiente de determinação, tendo como melhores ajustes a esse modelo a farinha do resíduo artesanal (*Rubus sellowii*), independente da temperatura estudada.

## **Referências**

1. G.L. Granada, J.L. Vendruscolo, R.O. Treptow. Chemical and sensorial characterization of Blackberry (*Rubus spp. L.*) Clarified juice. Revista Brasileira de Agrociência, 7 (2001) 143-147 (in Portuguese).
2. G.E. Hirsch, E.M.P. Facco, D.B. Rodrigues. Physicochemical characterization of blackberry from the Southern Region of Brazil. Ciência Rural. 42 (2012) 942-947.



3. A.K.S. Abud, M.N. Santos, R.P. Silva. Obtaining Seed Flour of Jaca: a Feasibility Study on Substitution of Wheat Flour, Congresso Brasileiro De Fruticultura, 13, Salvador, Brazil (1994) 1069 -1069 (in Portuguese).
4. A.K.S. Abud e N. Narain. Incorporation of fruit pulp residue flour into cookies: an alternative to combat waste. Brazialian Journal Food Technology, 12 (2009) 257-265 (in Portuguese).
5. M.F.O. Matias, E.L. Oliveira, M.M.A. Magalhães, E. Gertrudes. Use of fibers obtained from the cashew (*Anacardium occidentale*, L) and guava (*Psidium guayava*) fruits for enrichment of food products. Brazilian Archives of Biology and Technology. 8 (2005) 143-150 (in Portuguese).
6. J.F. Ayala-Zavala, V. Vega-Vega, C. Rosas-Domínguez, H. Palafox-Carlos, J.A. Villa-Rodriguez, M.W. Siddiqui *et al.*, Agro-industrial potential of exotic fruit byproducts as a source of food additives. Food Research International, 44 (2011) 1866-1874.
7. C.F. Ciacco, Y.K. Chang. Como fazer massas. Unicamp, Campinas, São Paulo, Brasil (1986).
8. K.J. Park, A. Bin, F.P.R. Brod. Sorption isotherms data and mathematical models for pear bartlett (*Pyrus sp.*) with and without Osmotic dehydration.. Ciência e Tecnologia de Alimentos, 19 (2001) 326–332 (in Portuguese).
9. M.F.D. Medeiros. Influence of the chemical composition of materials in process performance drying fruit pulp in spouted bed, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil (2002) (In Portuguese).
10. A.V. Hofsky, R.M.F. Figueirêdo, A.J.M. Queiroz. Moisture adsorption isotherms of red brazilian cherry powder. Revista de Biologia e Ciências da Terra. 7 (2007) 11-20 (In Portuguese).
11. L.F.T. Alonso. Algoritmos de seleção e dimensionamento de secadores. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Agrícola.Universidade Estadual de Campinas, Brasil (2001) (In Portuguese).

12. R.C.S.T. Muccillo. Characterization and evaluation of native starch and modified by functional tests of pinion and thermal. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Brasil (2009) (In Portuguese).
13. A.S. Silva, K.C.O. Gurjão, F.C.A. Almeida, R.L.A. Bruno, W.E. Pereira. Dehydration of tamarind pulp through the foam-mat drying method. *Ciência e Agrotecnologia*, 32 (2008) 1899-1905 (In Portuguese).
14. L. Greenspan. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, 81A (1977) 89-96.
15. J.F. Farias, M.F. Ferreira, W.A.dos S. Conceição, E. Bona. Determination of the water sorption isotherms for cassava flour. *Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos*, 1 (2010) 83-87 (In Portuguese).
16. P.M.A. Gomes, R.M.F. Figueirêdo, A.J.M. Queiroz. Characterization and moisture adsorption isotherms of the powder west indian cherry. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 4 (2002) 157-165 (In Portuguese).
17. S.R. Alcântara, F. de A.C. Almeida, F.L.H. da Silva, J.P. Gomes. Adsorption isotherms of the dry cashew apple. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 13 (2009) 81–87 (In Portuguese).
18. Y. C. Silva, M. E. R. M. C. Mata and M. E. M. Duarte, Atividade de água em pó microencapsulado com amido modificado: Estudo de dois modelos matemáticos, *Simposio Brasileiro de Pós Colheita de Frutos Tropicais*, Joao Pessoa, Brasil (2005).
19. T.B. Moreira, E.M.F.F. Rocha, M.R.A. Afonso, and J.M.C. Costa. Behavior of adsorption isotherms of freeze-dried mango pulp powder. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 17 (2013) 1093–1098 ( In Portuguese).
20. M. de F.P. Ferreira, R. da S. Pena. Drying of the passiflora edulis peel. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*. 12 (2010) 15-28 (In Portuguese).

21. C.de S. Paglarini, F.S. da Silva, A.G. Porto, D. Piasson & P.dos Santos. Hysteresis of the sorption isotherms of mango pulp (*Mangifera indica* L.) manteiga variety. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 17 (2012) 299-305 (In Portuguese).
22. F.C.G Lavoyer, A.L. Gabas, W.P. Oliveira, J.T. Romero. Study of adsorption isotherms of green coconut pulp. *Food Science and Technology*. 33(1) (2013) 68-74.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base no conjunto de dados obtidos neste trabalho e para as condições que o mesmo foi desenvolvido, concluiu-se, para os parâmetros analisados o seguinte:

Nas análises de cinética de secagem, na elaboração de uma farinha de resíduos, todos os modelos empíricos empregados, Page, Lewis e Henderson & Pabis foram eficazes, sendo o ajuste com o modelo de Lewis ligeiramente superior quando comparado aos outros modelos, podendo ser utilizado na estimativa do tempo de secagem dos resíduos de amora-preta (*Rubus spp.* ou *Rubus sellowii*). Analisando a difusividade efetiva, o resíduo industrial não apresentou alterações consideráveis, mostrando um tempo de secagem muito próximo nas duas temperaturas. Para o resíduo artesanal, o aumento de temperatura acarretou na redução do tempo de secagem e no aumento da difusividade efetiva. A temperatura de secagem, em 60°C se mostrou efetiva para a elaboração de uma farinha de resíduos.

Em relação à quantidade de biocompostos, concluímos que o processamento é um fator determinante na manutenção desses compostos na farinha, que novas maneiras devem ser estudadas para a secagem do resíduo para uma futura aplicação em alimentos, pois a quantidade de compostos fenólicos e ácido ascórbico sofreram degradação com o processo de secagem, porém a farinha do resíduo artesanal sofreu a menor degradação de antocianinas e ácido ascórbico em comparação a farinha do resíduo industrial.

Através das isotermas de sorção foi possível concluir que as farinhas obtidas dos resíduos de amora-preta industrial (*Rubus sp.*) e artesanal (*Rubus*

sellowii), se apresentaram pouco higroscópicas. Os modelos que mais se ajustaram nas amostras foram os de Oswin, GAB e Peleg, sendo o modelo de GAB o que mais se ajustou principalmente na farinha do resíduo artesanal independente da temperatura analisada.

## Anexo 1

### Diretrizes para Autores

#### General Info for Authors

*Food Technology and Biotechnology* is an **international open access journal** published by the **Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Croatia**. It is an official journal of Croatian Society of Biotechnology and Slovenian Microbiological Society, financed by the Croatian Ministry of Science, Education and Sports, and supported by the Croatian Academy of Sciences and Arts.

*Food Technology and Biotechnology* journal publishes **original scientific papers, preliminary communications, scientific notes, reviews and minireviews** covering the topics of molecular biology, genetic engineering, biochemistry, microbiology, biochemical engineering and biotechnological processing, food science, analysis of food ingredients and final products, food processing and technology, oenology and waste treatment.

*Food Technology and Biotechnology* is indexed in **Current Contents®/Agriculture, Biology and Environmental Sciences** and available in other databases, such as Web of Science (WoS), Science Citation Index Expanded (Sci Search®), Scopus, BIOSIS Preview, Food Science and Technology Abstracts, Chemical Engineering and Biotechnology Abstracts, Foodline: Food Science and Technology, Current Biotechnology Abstracts, Chemical Abstracts, CAB Abstracts, VINITI, VITIS-VEA, Directory of Open Access Journals (DOAJ), ARA, OALster, BASE and HRČAK.

All published papers are **peer-reviewed** (see the chapter **Editorial Process**) and **posted online** as soon as they are accepted (first in an unedited form ahead of press and then in the final form after printing). The content of the Journal is **available free of charge** and there are **no publication charges**, except for the additional costs of colour printing.

#### Editorial Process

All contributions are evaluated according to the criteria of originality and quality of their scientific content. The manuscript should be prepared according to the Journal's instructions and submitted *via* online submission system. The corresponding author will receive a confirmation e-mail with a reference number assigned to the paper, which he/she is asked to quote in all subsequent correspondence.

All manuscripts are first evaluated by the **Editor-in-Chief** and can be rejected without reviewing if considered not of sufficient interest or novelty, too preliminary or out of scope of the Journal. In that case the corresponding author will receive the Editor's opinion in a week. If the manuscript is considered suitable for further evaluation, it is first sent to the **Field editor**, who will evaluate it in up to 10 days. Based on his/her opinion the paper is then sent to **at least two reviewers**, who are expected to make a report in 21 days. The duration of the reviewing process mostly depends on the availability and speed of the reviewers and the Field editor. As soon as the reviews are submitted, the Editor-in-Chief brings a decision about the possible acceptance of the manuscript. The reviews are then sent to the authors *via* online submission system and if the reviews are positive, the authors are expected to submit the revised version in two months. If authors cannot resubmit the revised manuscript within this period, they should contact the Office to discuss with the Editor the possibility of extending the deadline for resubmission, or otherwise uploading it as a new manuscript after all the changes requested by reviewers have been made.

The revised version is evaluated by the Field editor and/or reviewers and the Editor-in-Chief brings a decision about final acceptance based on their suggestions (in a week or two). If necessary, further revision can be asked for to fulfil all the requirements of the reviewers. After acceptance, an official letter is sent to the corresponding author and the manuscript is posted online in an unedited version (in the category Advanced online publication of articles).

Before printing, a **linguistic, metrological and technical revision** is made, at which stage the authors are asked to make the final corrections. The final version is then sent to the printer's

office and the authors receive the galley proof for final check before printing. The authors are expected to correct only typographical errors on the proofs. Any changes in the text (additions *etc.*) at that stage will be made at author's expense. The proofs should be returned to the Editorial Office within 48 hours. After printing, all manuscripts are posted online as pdf files in the final form (see the Latest issue) and indexed in databases.

## Copyright

The Journal follows the guidelines for code of conduct recommended by **Committee on Publication Ethics (COPE)**. The authors bear the sole responsibility for the content of the contribution and all submissions should be accompanied with the signed cover letter in which they declare that they have not violated any internal rules or regulations of their institutions related to the content of the contributions and that they have not submitted the paper somewhere else. Submitted manuscripts will be checked and in a case of plagiarism, self-plagiarism or duplicate submission, COPE recommendations will be followed and all parties involved will be notified.

*Food Technology and Biotechnology* applies the **Creative Commons Attribution Non-Commercial 4.0 CC BY-NC license** to all published papers, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes. Copyright of published papers is retained by the authors, who grant the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Croatia, a license to publish the manuscript as the original publisher. Authors also grant any third party the right to use the article freely and in non-commercial purposes, as long as its integrity is maintained and its original authors, citation details and publisher are clearly stated. Individual users may access, download, copy, display, adapt and translate the manuscripts published in *Food Technology and Biotechnology*, provided that the authors' intellectual and moral rights, reputation and integrity are not compromised. It is the obligation of the user to ensure that any reuse complies with the copyright policies of the owners. If the content of the published manuscripts is copied, downloaded or otherwise reused for non-commercial research and educational purposes, a link to the appropriate bibliographic citation (authors, journal title, manuscript title, volume, year and page numbers, and the link to the published version on the Journal's website [www.ftb.com.hr](http://www.ftb.com.hr)) should be provided. Copyright notices and disclaimers must not be deleted. For any unofficial translation of the manuscript a statement that it is an unofficial translation of the article must accompany the text.

## Submitting an Article

All articles must be submitted *via* the **Journal's online submission system (COMET)**. Manuscripts sent by post or e-mail will not be considered. All submissions should be formatted according to the Journal's instructions.

For manuscript submission, the corresponding author needs first to sign up as a new user. After signing up, the author will receive a confirmation e-mail with the registration information. Upon registration, personal data should be entered. All fields marked by asterisk (\*) are mandatory. For each subsequent submission by the same author, the existing user name and password should be used.

When submitting the manuscript, first the submission title should be written and type of the submission should be selected. Then coauthors should be added (once again, all fields marked with \* are mandatory). Afterwards, abstract (at least 250 words) and key words (not more than 10 words) should be written. Manuscript should be uploaded separately from figures. However, tables can be inserted into the manuscript at the end of the text.

The cover letter containing full names (with underlined surnames) of all authors, their titles and affiliations with signatures confirming that manuscript or part of it was not accepted for publication or being considered for publication or published somewhere else should be uploaded separately. A proposal of up to three reviewers along with their contact details could be useful, provided that they are not from the authors' institutions or countries of origin.

For each document upload, handle (e.g. letter, manuscript, Fig. 1, Fig. 2, *etc.*) should be chosen.

After submission, the author will receive a confirmation e-mail, which means that the upload was successful and that the editors are notified that a new submission was made. The authors can track the manuscript status by signing in as an existing user. When the evaluation process is completed, the corresponding author will receive an e-mail containing reviewers' comments and editor's decision, after which the author can sign in to the Comet system and download attachments if any.

The revised version of the paper should be reuploaded through the online submission system, together with the reply to the reviewers and the letter to the Editor-in-Chief. All the changes made in the revised manuscript must be either highlighted, written in different colour, or using Track changes. In reply to the reviewers the authors need to explain how they addressed each point given by the reviewer.

If you get stuck, or need any assistance, please contact the Editorial Office at [ftb@pbf.hr](mailto:ftb@pbf.hr)

## Manuscript Organization

All papers must be written in English (preferably UK for non-native speakers). If English is not the authors' first language, the manuscript should be given to a native speaker for editing and proofreading. The submission may be rejected if written in poor English, or not written according to the instructions to authors.

All **headings (Summary, Introduction, Materials and Methods, Results and Discussion, Conclusions, References)** must be written in bold and placed above the text (paragraph). Subheadings (second order headings) may be used in Materials and Methods and Results and Discussion sections to simplify the presentation. They should also be placed above the text, but written in italic, with only first word beginning with capital letter. Third order headings should be written in a normal font and placed above the text. Fourth order headings can be used only if necessary and should be written in normal font in line with the text, separated with a full stop from the remaining text.

**Latin** words, phrases and abbreviations, including generic and specific names, should be written in italic throughout the text.

The **cited references** must be numbered consecutively throughout the text with ordinal numbers of the references in round brackets, and only the number written in italic.

**Equations** should be written in a separate line and numbered consecutively with a number between slashes (*/1/*, */2/* etc.). When cited in text, abbreviation Eq. or Eqs. should be used (Eq. 1, Eqs. 2 and 3 etc.).

The **position of figures and tables** should be marked in the text.

For clearness the research paper should be divided into the following sections:

- **Title page**
- **Summary**
- *Key words*
- **Nomenclature** (optional)
- **Introduction**
- **Materials and Methods**
- **Results and Discussion (Results, Discussion)**
- **Conclusions**
- *Acknowledgements*
- **References**

Authors are advised to consult the [template](#) for further details how to form their manuscript.

Manuscripts written in form of review (minireview) papers must also contain **Summary, Introduction,** and **Conclusion** chapters, while the body should contain subheadings that reflect the content of the manuscript, with the rules for grading the subheadings being the same. If figures and tables are used, their position must be indicated in the text, and attention must be paid to the order of references, as figures and tables must also follow the consecutive order of references in the text. Authors must be careful not to use double references.

## Title Page



Title page should contain the following information: **Title**, Running title, *Authors names*, Affiliations, **Summary** and *Key words*

**Title** of the manuscript should be informative but concise and explain the nature of the work. It must be understandable for readers outside the field, but should contain sufficient details for indexing purposes. It should not exceed 120 characters (with spaces), and all nouns, verbs, adjectives and adverbs in the title must be written with first capital letter.

Running title should be concise and contain no more than 6-7 words. It should clearly present the topic of the paper.

The manuscript must contain full names (first names, then surnames should be written; surnames must be underlined) of all authors with asterisk (\*) next to the name of the corresponding author.

Affiliations (institutional addresses) should be written in English and marked with numbers in superscript next to the author's surname (the affiliation of first author should be marked with <sup>1</sup>, second with <sup>2</sup> etc.). If all authors are from the same institution, numbers are not needed.

Contact details of corresponding author should be given in the footnote at the bottom of the title page (\*Corresponding author: Phone:....; Fax:....; E-mail:....).

## **Summary**

The summary (abstract of the paper) should not be longer than 250 words in a single paragraph. It should explain the aim of the paper and include the most relevant results and conclusions. No abbreviations, equations, illustrations, figures, tables or references should appear in the summary. The information in the summary should agree with the rest of the text and all information in it should appear in the body of the paper. Directly below the summary the key words should be presented.

### *Key words*

Key words should list the main topic of the paper for indexing purposes, so they should not be too general. There should be no more than 10 words or phrases, which should be separated by commas. Use of abbreviations as key words should be avoided, except for well-known and standard abbreviations (such as HPLC, PCR etc.).

## **Nomenclature** (optional)

When many abbreviations and symbols are used in the text, a separate section can be included with the list of abbreviations and symbols used in the text and their short description. For physical quantities, besides symbol definition units should be written.

## **Introduction**

The introductory part should clearly describe the aim of the research. Sufficient references to relevant previous publications along with a brief discussion and conclusions of past research should be given. A short section explaining the relevance of the presented research in that context should be included. It should be pointed out why the methodology used in the present study was chosen and why it will provide new insights.

## **Materials and Methods**

Experimental part should be written clearly and in sufficient detail about the used protocol to allow the work to be repeated. Detailed description is required only for new techniques and procedures, while the known methods must be cited in the references. For chemicals and apparatus used, full data should be given including the name, company/manufacturer, city and country (state and country) of origin. Details on organism(s) studied and, when relevant, their pre-experiment handling and care should be given. For a field study, a description of the study site, including the significant physical and biological features, and the precise location should be included. The sampling design should be described (controls, number of samples, treatments, measured variables, replication, final form of data etc.). Statistical procedures and software used to analyze the results, including the probability level at which the significance was determined, should be described.

## Results and Discussion | (Results, Discussion)

Results and Discussion can be written as two separate or, preferably, one combined section. Combining the results with discussion can simplify the presentation. The body of the Results and Discussion section is a text-based presentation of the key findings which includes references to each of the tables and figures.

Tables and/or figures should be sequenced to present the key findings in a logical order and assigned numbers in order in which they are referred to in the text, *i.e.* the first table should be cited as Table 1, the next Table 2 and so on. The first figure should be cited as **Fig. 1**, the next **Fig. 2**, *etc.* Their position should be indicated in the text. For further instruction click [here](#).

Discussion should not be merely the repetition of the obtained results and should address each of the experiments or studies for which the results are presented. It should provide authors' interpretation of the significance of the obtained results. The findings should be related to the previous studies the authors and other investigators have done. Crucial information in the research should be emphasized and interpreted in the context of previously published work.

## Conclusions

This section must not be merely the repetition of the content of the preceding sections. It cannot be omitted or merged with the previous section. Conclusion should concisely and clearly explain the significance of the results obtained in the presented work.

### *Acknowledgements*

Acknowledgements to colleagues, institutions or companies for financial support, donations or any other assistance are recommended to be put at the end of the manuscript, before references, rather than in the text.

## References

Authors bear the responsibility for the accuracy of the references; therefore, each reference should be thoroughly checked. References should be selective rather than extensive (with the exception of review articles). Preferably references should include recent international publications and must all be written in English. For citing references in other languages see [example](#). If the original literature cited has not been available, the authors should quote the source used. Unpublished data should be mentioned only in the text, and not appear in the reference list.

The references should be numerated in the order they are cited in the text, the ordinal number should be in *italic*, the same as in the text. After reference number, first name initial(s) and then the surname should be written. Authors' names should be separated by commas. Full titles of articles should be written. Abbreviations for periodicals should be used (for help see [Web of Science Journal Title Abbreviations](#)). Full stop should be used after each abbreviation. If the journal title is not abbreviated, a comma should be used before the volume number. Volume numbers are in *italic* too. All references should be cited as in the [examples](#). Authors must be careful not to repeat the same reference.

## Tables and Figures Guidelines

It is normally better to use tables to present detailed numeric information, while graphs are better for broad comparisons and indicating trends. Each table and illustration must contain all necessary information to be understood independently of the text. The same data should not be reproduced in both diagrams and tables. All figures (graphs, photographs, diagrams, *etc.*) and tables should be cited in the text and numbered consecutively throughout. The placement of figures and tables should be indicated.

Parts of figures must be identified by lower case Roman letters: a), b), c) *etc.*. The size of letters and other symbols on diagrams and figures should be such as to allow reduction to column width without loss in legibility. Unmounted figures are preferred.

Figures and other illustrations should be of good quality, in vector format, well-contrasted and black and white. If authors insist on colour prints, they will be asked to pay the additional cost.

**Figure legends** should be placed **below** each figure, while **table headings** should appear **above** the tables. They should both clearly explain the content of figure or table. Footnotes to tables should be indicated by superscript letters or symbols, except for abbreviations, which should be repeated in the footnote. All abbreviations should be described in figure legends or table footnotes.

The values on the x- and y-axes must be clearly and precisely defined, decimal numbers must be written with decimal points, not commas.

### Precision of Mean Values and Standard Deviation.

In figures, **experimental error and statistical significance** should be indicated clearly.

In tables, when selecting the number of significant digits, precision must be taken into account, but too much information should be avoided.

The correct number of significant figures in a mean value is the number of digits that are certain plus **only one** uncertain digit. The mean value should have the same number of places after the decimal point as the rounded standard deviation. When necessary, statistical significance can be indicated by lower case letters in superscript, but in that case the mean value and its standard deviation must be written in brackets (superscripted letter must be after the bracket).

**Figures** can be submitted as doc, docx, jpg, tiff or bmp files and **tables** as doc, docx, jpg, tiff, bmp, xls or xlsx files, however, editable formats are preferred (vector format for figures and Excel or any other editable format for tables).

### Nomenclature and SI Guidelines

**SI (Système International) units** should be used. Only symbols (not their subscripts, superscripts or description in brackets) of physical quantities should be written in *italic*. All physical quantities given in table columns or rows and corresponding table headings with units, or graphical plots and corresponding table headings with units, or graphic plots and corresponding axis labels should conform to the algebraic rules, *i.e.* physical quantity/unit=numerical value. Numerical values and their units must be written with one space between (*e.g.* 1 cm, 2 L, 3 g/L, 10 %, 20 °C).

For the mixtures of A (solute) and B (solvent) the content should be expressed with one of the physical quantities given in the table below (the content itself is not a physical quantity).

#### RATIOS

Name	Symbol	Definition	SI unit
Mass ratio	$\zeta$	$\zeta(A,B)=m(A)/m(B)$	1
Volume ratio	$\Phi$	$\Phi(A,B)=V(A)/V(B)$	1
Amount (of substance) ratio	$r$	$r(A,B)=n(A)/n(B)$	1
Number ratio	$R$	$R(A,B)=m(A)/m(B)$	1
Molality	$b$	$b(A,B)=N(A)/N(B)$	mol/kg
Mass per volume ratio	$m/V$	$m(A)/v(B)$	kg/m <sup>3</sup>

#### FRACTIONS

Mass fraction	$w$	$w(A)=m(A)/[m(A)+m(B)]$	1
Volume fraction	$\varphi$	$\varphi(A)=V(A)/[V(A)+V(B)]$	1
Amount fraction	$x$	$x(A)=n(A)/[n(A)+n(B)]$	1
Number fraction	$X$	$X(A)=N(A)/[N(A)+N(B)]$	1

## CONCENTRATIONS

Mass concentration	$\gamma$ $\gamma(A)=m(A)/[V(A)+V(B)]$	kg/m <sup>3</sup>
Volume concentration	$\sigma$ $\sigma(A)=V(A)/[V(A)+V(B)]$	1
Amount concentration	$c$ $c(A)=n(A)/[V(A)+V(B)]$	mol/m <sup>3</sup>
Number concentration	$C$ $C(A)=N(A)/[V(A)+V(B)]$	1/m <sup>3</sup>

The symbols w/w, v/v and w/v are also not recommended. Instead of these old symbols, SI recommends symbol for mass: *m* and volume: *V*. Besides, these older symbols are usually used for ratios but sometimes they are used as fractions and this can be ambiguous. Therefore, for unambiguous presentation either ratio or fraction should be stated. Ratio or fraction can be used either per unit or per 100 (percentage), per 10<sup>3</sup> (permillage), per 10<sup>6</sup> (ppm), or 10<sup>9</sup> (ppb), etc. units of denominator. Therefore, the symbol %=10<sup>-2</sup>, ‰=10<sup>-3</sup>, ppm=10<sup>-6</sup>, ppb=10<sup>-9</sup>, etc.

The principle to use as few characters as possible is recommended. In accordance with this the authors are encouraged to use units with SI prefixes instead of the basic SI unit (e.g. instead of 1.2·10<sup>-6</sup> A, 1.2  $\mu$ A should be used). For volume, the unit litre (1 L) or its decimal units are recommended as a special name for 1 dm<sup>3</sup> volume unit (1 L=1 dm<sup>3</sup>, one character substitutes three characters). Following the same principle, although not recommended by IUPAC, the unit 1 M (or its decimal units) for amount concentration can be used (1 M=1 mol/L).

The **IUPAC recommendations on chemical nomenclature** should be followed (see <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/index.html>).

For the biochemical nomenclature including abbreviations, recommendations of the **Nomenclature Committee of IUBMB** and the **IUPAC-IUBMB** Joint Commission on Biochemical Nomenclature (<http://www.chem.qmul.ac.uk/iubmb/>) should be followed.

For gene nomenclature and symbols the **Human Genome Nomenclature Database** (<http://www.genenames.org/>) and **Entrez Gene** (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/sites/entrez?db=gene>) should be consulted.

Apart from the recommended nomenclature, the usual common terms are acceptable as is the use of the usual abbreviations within the text, particularly in cases of compounds of very long names.

## Guidelines for Writing References

All references should be cited as in the following examples:

### Journals

1. S. Pedisić, V. Dragović-Uzelac, B. Levaj, D. Škevin, Effect of maturity and geographical region on anthocyanin content of sour cherries (*Prunus cerasus* var. marasca), *Food Technol. Biotechnol.* 48 (2010) 86-93.
2. F. Guarner, J.R. Malagelada, Gut flora in health and disease, *Lancet*, 361 (2003) 512–519.
3. K. Ben Amor, E.E. Vaughan, W.M. de Vos, Advanced molecular tools for the identification of lactic acid bacteria, *J. Nutr.*(Suppl.), 137 (2007) 741–747.

### Electronic journals:

4. S. Mallet, S. Weiss, N. Jacques, V. Leh-Louis, C. Sacerdot, S. Casaregola, Insights into the life cycle of yeasts from the CTG clade revealed by the analysis of the *Millerozyma (Pichia) farinosa* species complex, *PLoS ONE*, 7 (2012) e35842.
5. D. Peris, C. A. Lopes, C. Belloch, A. Querol, E. Barrio, Comparative genomics among *Saccharomyces cerevisiae* × *Saccharomyces kudriavzevii* natural hybrid strains isolated from wine and beer reveals different origins, *BMC Genomics*, 13(2012) Article No. 407.

**citing an article in the original language other than English:**

6. L. Gan, S.H. Zhang, Effect of *Lycium barbarum* polysaccharides on antitumor activity and immune function, *Acta Nutriment. Sin.* 25 (2003) 200–202 (in Chinese).

**citing an article with more than 6 authors:**

7. M.A. Mazutti, G. Zobot, G. Boni, A. Skovronski, D. de Oliveira, M. Di Luccio *et al.*, Optimization of inulinase production by solid-state fermentation in a packed bed bioreactor, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 85 (2010) 109–114.

**citing an article in press:**

8. B.N.P. Sah, T. Vasiljevic, S. McKechnie, O.N. Donkor, Effect of probiotics on antioxidant and antimutagenic activities of crude peptide extract from yogurt, *Food Chem.* (in press).

**Books**

9. N.V. Torres, E.O. Voit: *Pathway Analysis and Optimization in Metabolic Engineering*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (2002).

10. *Food Analysis*, S.S. Nielsen (Ed.), Springer Science+Business Media, New York, NY, USA (2010).

**citing a chapter in a book:**

11. C. Larroche, P. Fontanille, C. Larroche: Purification of  $\alpha$ -Pinene Oxide Lyase from *Pseudomonas rhodesiae* CIP 107491. In: *Current Topics on Bioprocess in Food Industry*, C. Larroche, A. Pandey, C.G. Dussap (Eds.), Asiatech Publisher, New Delhi, India (2006) pp. 98–108.

**citing a chapter in a book from a book series:**

12. P.A. Kumar, S.S. Kanwar: Lipase Production in Solid State Fermentation (SSF): Recent Developments and Biotechnological Applications. In: *Microbiology. Dynamic Biochemistry, Process Biotechnology and Molecular Biology, Vol. 6, Special Issue 1*, C.C. Rath (Ed.), Global Science Books (2012) pp. 13-27.

**PhD Thesis**

13. M.L.M. Fernandes, Production of lipases by solid-state fermentation and their use in biocatalysis, *PhD Thesis*, Federal University of Paraná, Brazil (2007) (in Portuguese).

**Patents**

14. R. Otto, Method for the production of lactic acid or a salt thereof by simultaneous saccharification and fermentation of starch. *US patent 0261285* (2008).

**Symposiums, Congresses:**

15. A. Leboš Pavunc, B. Kos, J. Beganović K. Gjuračić, J. Šušković, Selection of probiotic strains from Croatian traditional fresh cheese, *Book of Abstracts of the 5th Central European Congress on Food*, Bratislava, Slovakia (2010) p. 176.

**Official Methods:**

16. Enumeration of *Staphylococcus aureus* in Selected Dairy Foods, AOAC Official Method 2003.08, AOAC International, Gaithersburg, MD, USA (2003).

17. Environmental Protection Act, Official Gazette of Republic of Croatia No. 110 (2007).

**Software:**

18. STATISTICA (Data Analysis Software System), v. 12, StatSoft, Inc, Tulsa, OK, USA (2012) ([www.statsoft.com](http://www.statsoft.com)).

**Databases:**

19. GenBank<sup>®</sup>, NCBI, Bethesda, MD, USA (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>).