



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

**LILIANE DE SOUZA PIRES**

**PROCESSAMENTO DO ALHO NEGRO**

São José do Rio Preto  
2014

LILIANE DE SOUZA PIRES

## **PROCESSAMENTO DO ALHO NEGRO**

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

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

São José do Rio Preto  
2014

Pires, Liliâne de Souza

Processamento do alho negro / Liliâne de Souza Pires. -- São José do Rio Preto, 2014

131 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Maria Aparecida Mauro

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

1. Tecnologia de alimentos. 2. Alimentos - Conservação - Tratamento térmico. 3. Alho - Secagem. 4. Alho negro - Processamento. 5. Antioxidantes. 6. Fenóis. 7. Difusividade. 8. Temperatura atmosférica. I. Mauro, Maria Aparecida. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 664.028.42

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

LILIANE DE SOUZA PIRES

## **PROCESSAMENTO DO ALHO NEGRO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Alimentos, Área de Concentração – Engenharia de Processos na Indústria de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

---

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

---

Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer - UNIUBE

---

Prof. Dr. Javier Telis Romero - UNESP

São José do Rio Preto  
29 de agosto de 2014

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

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus.

E é a Ele que dirijo minha maior gratidão. Deus, mais do que me criar, deu propósito à minha vida.

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

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

Aos amigos eternos, Ana Paula de Almeida Oliveira e Ana Cláudia Ribeiro Franco, pelo amor, carinho e preocupação demonstrados ao longo de minha vida. Obrigada, por vocês sempre estarem presentes nos momentos mais difíceis e aliviarem estes momentos, me alimentando de certezas, força e alegria.

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

Ao Dr. José Roberto Delalibera Finzer, que me acompanhou desde o início do desenvolvimento do projeto de pesquisa durante a graduação, sendo uma fase muito importante e relevante, indispensável para o seguimento e aperfeiçoamento do mesmo. E pelo incentivo, apoio a seguir a carreira acadêmica.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pela bolsa de estudos e apoio financeiro à pesquisa.

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

Aos professores Dr. José Roberto Delalibera Finzer, Dr. Javier Telis Romero, Dr<sup>a</sup>. Carolina Castilho Garcia e Dr<sup>a</sup>. Natália Soares Janzantti pelas valiosas sugestões, correções e participação da banca da Defesa da Dissertação.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Carolina Conti e Silva pela colaboração e disponibilização do uso do Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos.

Aos técnicos de laboratório por terem me auxiliado em diversas operações, em especial ao meu amigo Ginaldo pela troca de experiências e pelas palavras de incentivo.

Aos amigos de laboratório e companheiros de estudo, Laís Ravazzi Amado, Jefferson Barros, Gisandro Carvalho, Caroline P. M. Aranha, Viviane Shiota e Katieli Todisco, pela companhia, gentileza e paciência em ter me ajudado na realização da pesquisa.

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

"Não pode haver felicidade  
quando as coisas nas quais acreditamos  
são diferentes das que fazemos."

FREYA STARK



## RESUMO

O alho (*Allium sativum*) possui excelente valor nutricional, contendo em sua composição vitaminas do tipo A, B2, B6 e C, aminoácidos, enzimas, compostos biologicamente ativos e minerais como ferro, zinco, selênio e iodo. Seus diversos benefícios à saúde são geralmente atribuídos à presença de compostos organosulfurosos. O alho negro é produzido a partir do alho cru através da aplicação de tratamento térmico em temperatura e umidade relativa controlada, por longos períodos de tempo. A coloração negra do alho se deve à reação de Maillard e consequente formação de melanoidinas, produto da reação entre o açúcar e os aminoácidos presentes no alho fresco. Apesar de alguns autores reportarem que durante o processo de maturação a quantidade de antioxidantes é aumentada, a fabricação do alho negro se apresenta ainda muito empírica e estudos sobre seu processamento não estão bem esclarecidos na literatura. Diante disso, o objetivo do presente trabalho foi investigar o processamento do alho negro por envelhecimento ou maturação, avaliando a influência da temperatura e umidade relativa sobre sua qualidade nutricional e sensorial, com o intuito de selecionar as melhores condições operacionais. Para tanto, bulbos de alhos foram expostos a atmosferas com umidade relativa controlada por meio de soluções salinas saturadas de NaCl e KCl, em três níveis de temperatura (65 °C, 72,5 °C e 80 °C). Curvas de desidratação foram determinadas por pesagens periódicas das amostras. A equação de difusão foi capaz de representar bem a variação de umidade durante o envelhecimento do alho a 80 °C, enquanto que a 72,5 °C o modelo foi razoável e a 65 °C foi pouco eficiente. Constatou-se considerável dependência da difusividade com a temperatura, que variou de  $2,43 \times 10^{-11}$  a  $1,27 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , entre as temperaturas de 65 e 80 °C, quando envelhecido em ambiente condicionado por solução saturada de NaCl, e de  $1,52 \times 10^{-11}$  a  $6,92 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , entre as mesmas temperaturas, com

solução saturada de KCl. Influências da temperatura, umidade relativa e tempo de processamento foram avaliados para o conteúdo de Compostos Fenólicos Totais (CFT), Atividade Antioxidante (AA), atividade de água e cor do produto. As maiores temperaturas de processamento promoveram rápida diminuição de umidade e desenvolvimento da cor escura do alho negro, em 5 dias a 80 °C e em 8 dias a 72,5 °C. Houve aumento do conteúdo de CFT e da AA pela captura do radical livre DPPH no alho negro em relação ao alho *in natura*, não somente devido à perda de água, mas também pela formação desses compostos. Os processos conduzidos a 80 °C, com solução salina de KCl (78,9 % UR), em apenas cinco dias proporcionaram elevado conteúdo de CFT e AA no alho negro. Usando alho negro obtido nessa condição (80 °C, 78,9 % UR), foram determinadas isotermas de sorção e realizada análise sensorial de uma pasta preparada com esse produto. O modelo de GAB ajustou-se bem aos dados de umidade de equilíbrio de alho *in natura* e de alho negro, determinados a 30, 50 e 70 °C, porém, para alho negro o modelo de GAB não mostrou significado físico pelo ajuste a 50 °C. Houve alteração da composição de açúcares devido à hidrólise de açúcares não redutores durante o processo. O alho negro obtido no presente trabalho resultou similar àqueles disponíveis no mercado, em relação à cor, umidade, compostos fenólicos e atividade antioxidante. A pasta de alho negro apresentou uma boa aceitabilidade, com avaliações acima de 76 % da nota máxima.

Palavras-chave: Alho Negro, Atividade Antioxidante, Compostos Fenólicos Totais, Difusividade, Isotermas, Processamento de Alho, Secagem.

## **ABSTRACT**

*Garlic (*Allium sativum*) has excellent nutritional value, due to its vitamins content like A, B2, B6 and C, amino acids, enzymes, biologically active compounds and minerals like iron, zinc, selenium and iodine. The various health benefits are generally attributed to organosulfur compounds. Black garlic is obtained from raw garlic submitted to thermal treatment at controlled temperature and relative humidity for long time periods. The black color of the garlic is due to the Maillard reaction and consequent melanoidins formation, as product of the reaction between sugar and amino acids present in fresh garlic. Although some authors have reported that during the maturation process the amount of antioxidants increases, the manufacturing of black garlic is still very empirical and studies about this processing have not been sufficiently clarified in the literature. Thus, the objective of this study was to investigate the processing of black garlic by aging or maturation, assessing the influence of temperature and relative humidity on the nutritional and sensory quality, in order to select the best operation conditions. For this purpose, garlic bulbs were exposed to atmospheres with controlled relative humidity by means of saturated salt solutions of NaCl and KCl, and three levels of temperatures (65 °C, 72.5 °C and 80 °C). Drying curves were determined by weighing the samples periodically. The diffusion equation adequately represented the moisture variation during the aging of garlic at 80 °C, whereas at 72.5 °C it was reasonable, and at 65 °C was less efficient. Occurred considerable temperature influence on diffusivity, which ranged from  $2.43 \times 10^{-11}$  to  $1.27 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s, between the temperatures of 65 and 80 °C, when aged at ambient conditions by saturated solution of NaCl, and the  $1.52 \times 10^{-11}$  to  $6.92 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, between the same temperatures, with saturated solution of KCl. Influences of temperature, relative humidity and processing time on Phenolic Compounds Total (CFT), Antioxidant Activity (AA), water activity and color were evaluated.*

*The high temperatures of the process have promoted rapid decrease of moisture and development of dark color on black garlic, in five days at 80 °C and eight days at 72.5 °C. There was an increase of the TPC and AA by DPPH free radical scavenger on the black garlic compared to raw garlic, not only because of the water loss, but also by the formation of these compounds. The experiments carried out for five days at 80 °C with salt solutions of KCl (78.9% RH) indicated maximum values of TPC and AA. The product obtained at this processing condition (80 °C, 78.9 % RH) was used to determine sorption isotherms and to carry out a sensory analysis of a paste prepared with this product. The GAB model showed good fit to experimental data and described well the equilibrium moisture of in natura garlic and black garlic, determined at 30, 50 and 70 °C, however, for the black garlic, the GAB model did not presented physical significance by the fitted equation at 50 °C. There was modification of the sugar composition due to hydrolysis of non-reducing sugars. The black garlic obtained in the present study was similar to those available in the market considering color, moisture, phenolic compounds and antioxidant activity. The paste of the black garlic had a good acceptability, with evaluations up 76 % of the maximum score.*

*Keywords: Black Garlic, Antioxidant Activity, Total Phenolic Compounds, Diffusivity, Isotherms, Garlic Processing, Drying.*

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	Página
Figura 1. Alho negro em diferentes estágios.....	3
Figura 2. Alho roxo .....	6
Figura 3. Transformação da aliina em alicina por via enzimática .....	8
Figura 4. Bulbos de alho negro .....	10
Figura 5. Viabilidade da água para reações bioquímicas e atividade microbiana.....	14
Figura 6. Isoterma esquemática de adsorção e dessorção .....	15
Figura 7. Os cinco tipos de isotermas de adsorção de van der Waals.....	16
Figura 8. Região de isotermas para materiais higroscópicos .....	17
Figura 9. Estabilização do radical livre DPPH.....	19
Figura 10. Suportes de PVC e disposição dos bulbos de alho .....	20
Figura 11. Suportes e recipientes de aço inox para a disposição dos bulbos de alho .....	21
Figura 12. Suportes e recipientes herméticos de vidro para a disposição dos bulbos de alho .....	21
Figura 13. Alhos dispostos em recipientes herméticos de vidro .....	23
Figura 14. Determinação das dimensões características dos bulbos de alho.....	24
Figura 15. Desenho esquemático de um bulbo de alho como um esferóide oblato e suas dimensões características.....	26

Figura 16. Amostras seccionadas, pesadas e acondicionadas em cápsulas de plástico acondicionadas em recipientes herméticos utilizado para determinação das isotermas.....	28
Figura 17. Estufa a vácuo.....	30
Figura 18. Medidor de atividade de água.....	30
Figura 19. Espectrofotômetro de bancada para análise de cor.....	31
Figura 20. Equipamento destilador de Kjeldahl.....	32
Figura 21. Equipamento de determinação de açúcares redutores (Redutec).....	33
Figura 22. Extratos de alho <i>in natura</i> e alho negro.....	35
Figura 23. Balões volumétricos e cubetas de vidro utilizados para determinação de compostos fenólicos totais.....	36
Figura 24. Balões volumétricos e cubetas de vidro utilizados para determinação da atividade antioxidante.....	37
Figura 25. Disposição da amostra de pasta de alho negro.....	39
Figura 26. Cinética de secagem do alho negro durante processo a 65 °C e 74,71 % UR (NaCl).....	41
Figura 27. Cinética de secagem do alho negro durante processo a 65 °C e 79,85 % UR (KCl).....	41
Figura 28. Isoterma de alho determinada durante quinze dias de processo a 65 °C e 74,71 % UR (NaCl).....	42
Figura 29. Isoterma de alho determinada durante quinze dias de processo a 65 °C e 79,85 % UR (KCl).....	42

Figura 30. Cinética de secagem do alho negro durante processo a 72,5 °C e 75,32 % UR (NaCl).....	42
Figura 31. Cinética de secagem do alho negro durante processo a 72,5 °C e 79,33 % UR (KCl).....	42
Figura 32. Isoterma de alho determinada durante oito dias de processo a 72,5 °C e 75,32 % UR (NaCl).....	43
Figura 33. Isoterma de alho determinada durante oito dias de processo a 72,5 °C e 79,33 % UR (KCl) .....	43
Figura 34. Cinética de secagem do alho negro durante processo a 80 °C e 76,29 % UR (NaCl).....	44
Figura 35. Cinética de secagem do alho negro durante processo a 80 °C e 78,90 % UR (KCl) .....	44
Figura 36. Isoterma de alho determinada durante cinco dias de processo a 80 °C e 76,29 % UR (NaCl).....	44
Figura 37. Isoterma de alho determinada durante cinco dias de processo a 80 °C e 78,90 % UR (KCl) .....	44
Figura 38. Comparação entre conteúdo de umidade (em base seca) observado e calculado segundo Equação 11, para processos a 65 °C/NaCl e 65 °C/KCl, durante 360h.....	46
Figura 39. Comparação entre conteúdo de umidade (em base seca) observado e calculado segundo Equação 11, para processos a 72,5 °C/NaCl e 72,5 °C/KCl, durante 192h.....	46
Figura 40. Comparação entre conteúdo de umidade (em base seca) observado e calculado segundo Equação 11, para processos a 80 °C/NaCl e 80 °C/KCl, durante 120h.....	47

Figura 41. Conteúdo de umidade de equilíbrio (base seca) observado e calculado de acordo com modelo de GAB para alho <i>in natura</i> , nas temperaturas de 30, 50 e 70 °C .....	55
Figura 42. Conteúdo de umidade de equilíbrio (base seca) observado e calculado de acordo com modelo de GAB para alho negro, nas temperaturas de 30, 50 e 70 °C .....	55
Figura 43. Conteúdo de umidade de equilíbrio (base seca) observado e calculado de acordo com modelo de GAB para alho <i>in natura</i> e alho negro a 30 °C.....	57
Figura 44. Conteúdo de umidade de equilíbrio (base seca) observado e calculado de acordo com modelo de GAB para alho <i>in natura</i> e alho negro a 50 °C.....	57
Figura 45. Conteúdo de umidade de equilíbrio (base seca) observado e calculado de acordo com modelo de GAB para alho <i>in natura</i> e alho negro a 70 °C.....	58
Figura 46. Evolução do escurecimento para processo conduzido a 65 °C (NaCl).....	66
Figura 47. Evolução do escurecimento para processo conduzido a 65 °C (KCl) .....	67
Figura 48. Evolução do escurecimento para processo conduzido a 72,5 °C (NaCl) .....	68
Figura 49. Evolução do escurecimento para processo conduzido a 72,5 °C (KCl).....	70
Figura 50. Evolução do escurecimento para processo conduzido a 80 °C (NaCl).....	71



Figura 51. Evolução do escurecimento para processo conduzido a 80 °C (KCl) .....	72
Figura 52. Intenção de compra da amostra de pasta de alho negro.....	85
Gráfico 1. Curva padrão do ensaio conduzido a 80 °C (KCl).....	99
Gráfico 2. Curva padrão do ensaio conduzido a 80 °C (KCl).....	99
Gráfico 3. Curva do extrato de alho <i>in natura</i> do ensaio conduzido a 80 °C (KCl) .....	100
Gráfico 4. Curva do extrato de alho negro do ensaio conduzido a 80 °C (KCl) para determinação da AA .....	100

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Composição média do alho por 100 gramas de parte comestível: Centesimal, minerais e vitaminas .....	7
Tabela 2. Classes de alho conforme o maior diâmetro transversal do bulbo, expresso em milímetros .....	9
Tabela 3. Ensaio realizados, UR do ar (%) e tempo de processo .....	22
Tabela 4. Modelos de isotermas de sorção.....	29
Tabela 5. Valores médios das dimensões dos bulbos de alho seguidos pelos desvios padrão e raio médio, segundo Equação 13 .....	45
Tabela 6. Coeficientes efetivos de difusão de água em alho, determinado em cada recipiente e seus respectivos $R^2$ ; médias e desvio padrão das quatro determinações .....	48
Tabela 7. Coeficientes efetivos de difusão obtidos a partir das médias das umidades de todas as replicatas (quatro recipientes) e respectivos $R^2$ .....	48
Tabela 8. Energia de ativação determinada em cada recipiente com respectivo $R^2$ médias e desvio padrão das quatro determinações .....	50
Tabela 9. Atividade de água ( $a_w$ ) de soluções saturadas de sais, correspondente às temperaturas de 30, 50 e 70 °C .....	51
Tabela 10. Constantes dos modelos BET, Halsey, Oswin, Peleg, GAB e Henderson, determinados a 30, 50 e 70 °C; correspondente $R^2$ e $P(\%)$ .....	53
Tabela 11. Conteúdo de proteína em alho <i>in natura</i> e alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl, à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C.....	59

Tabela 12. Retenção de proteína em alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl, à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C .....	60
Tabela 13. Comparação entre médias seguidas pelo desvio padrão do conteúdo de proteína em alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C, com alho negro de diferentes marcas.....	61
Tabela 14. Conteúdo de açúcares redutores em alho <i>in natura</i> e alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C.....	62
Tabela 15. Conteúdo de açúcares totais em alho <i>in natura</i> e alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C.....	63
Tabela 16. Variação de açúcares totais em alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C .....	63
Tabela 17. Conteúdo de açúcares não redutores em alho <i>in natura</i> e alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C.....	64
Tabela 18. Variação de açúcares não redutores em alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C .....	64
Tabela 19. Comparação entre médias seguidas pelo desvio padrão do conteúdo de açúcares redutores, totais e não redutores em alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C, com alho negro de diferentes marcas.....	65
Tabela 20. Característica física do alho <i>in natura</i> e alho negro (recipientes com NaCl a 65 °C) .....	67
Tabela 21. Característica física do alho <i>in natura</i> e alho negro (recipientes com KCl a 65 °C) .....	68

Tabela 22. Característica física do <i>alho in natura</i> e alho negro (recipientes com NaCl a 72,5 °C) .....	69
Tabela 23. Característica física do <i>alho in natura</i> e alho negro (recipientes com KCl a 72,5 °C) .....	70
Tabela 24. Característica física do <i>alho in natura</i> e alho negro (recipientes com NaCl a 80 °C) .....	71
Tabela 25. Característica física do <i>alho in natura</i> e alho negro (recipientes com KCl a 80 °C) .....	72
Tabela 26. Médias seguidas pelo desvio padrão das características físicas do alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C comparados com alhos negro de diferentes marcas.....	74
Tabela 27. Conteúdo de compostos fenólicos totais (mg GAE·g <sup>-1</sup> ) em <i>alho in natura</i> e alho negro alho negro processado a 80 °C, 76,29 % UR (NaCl) durante cinco dias .....	75
Tabela 28. Conteúdo de compostos fenólicos totais em <i>alho in natura</i> e alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C.....	77
Tabela 29. Variação de compostos fenólicos totais em alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl, às temperaturas de 65, 72,5 e 80 °C.....	77
Tabela 30. Médias seguidas pelo desvio padrão do conteúdo de compostos fenólicos totais em alhos negros processado em recipientes contendo NaCl e KCl, às temperaturas de 65, 72,5 e 80 °C, em alhos negros de diferentes marcas e variação média de CFT (ΔC).....	78

Tabela 31. Diferença entre conteúdo de CFT em alho negro e CFT no correspondente alho <i>in natura</i> , em mg GAE·g <sup>-1</sup> de massa seca, para cada ensaio em recipientes contendo NaCl e KCl às temperaturas de 65, 72,5 e 80 °C .....	79
Tabela 32. Atividade antioxidante pela captura do radical livre DPPH em alho <i>in natura</i> e alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl às temperaturas de 65, 72,5 e 80 °C .....	81
Tabela 33. Variação da atividade antioxidante pela captura do radical livre DPPH durante o processamento de alho negro em recipientes contendo NaCl e KCl, à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C .....	82
Tabela 34. Médias seguidas pelo desvio padrão de AA pela captura do radical livre DPPH em alhos negros processado em recipientes contendo NaCl e KCl, às temperaturas de 65, 72,5 e 80 °C, em alhos negros de diferentes marcas e variação média de AA (ΔC).....	82
Tabela 35. Diferença entre AA em alho negro e AA no correspondente alho <i>in natura</i> , em μM de Trolox·g <sup>-1</sup> de matéria seca, para cada ensaio em recipientes contendo NaCl e KCl às temperaturas de 65, 72,5 e 80 °C .....	83
Tabela 36. Média e desvio padrão dos atributos sensoriais atribuídos à amostra de pasta de alho negro .....	84
Tabela 37. Resultado da análise microbiológica de pasta de alho negro .....	85
Tabela 38. Comparação do pH de alho <i>in natura</i> e alho negro proveniente de recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C, com alho negro de diferentes marcas .....	101

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Atividade Antioxidante
ABTS	2,2'- Azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)
ANOVA	Análise de variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BOD	Incubadora com demanda bioquímica de oxigênio
BaCl <sub>2</sub>	Cloreto de Bário
CEAGESP	Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais do Estado de São Paulo
CFT	Compostos Fenólicos Totais
COS	Compostos organossulfurados
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidrazil
FAO	Food and Agriculture Organization
FDA	Food and Drug Administration
FRAP	Método de Redução do Ferro
GAE	Ácido gálico
IBILCE/UNESP	Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas / Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
KCl	Cloreto de Potássio
KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	Acetato de Potássio

$K_2CO_3$	Carbonato de Potássio
LiCl	Cloreto de Lítio
$MgCl_2$	Cloreto de Magnésio
NaBr	Brometo de Sódio
NaCl	Cloreto de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
$NaNO_2$	Nitrito de Sódio
ORAC	Capacidade de Absorção de Oxigênio Radical
pH	Potencial Hidrogeniônico
PVC	Cloreto de Polivinila
TACO	Tabela Brasileira de Composição dos Alimentos
<i>R</i>	Constante de universal dos gases
Ret	Retenção
rpm	Rotações por minuto
SAC	S-alil-L-cisteína
Trolox	(6-Hidroxi-2,5,7,8-tetrametilchroman-2-ácido carboxílico)
<i>UR</i>	Umidade relativa
$\mu M$	Micro mol
W	Watts
$^{\circ}C$	Graus Celsius

%

Porcentagem

(v/v)

Relação entre volumes



## LISTA DE SÍMBOLOS

$L^*$	Luminosidade, coordenada para a determinação da luminosidade da amostra do escuro (0) ao claro (100)
$a^*$	Coordenada retangular para a determinação da cor verde ( $-a^*$ ) ao vermelho ( $+a^*$ )
$b^*$	Coordenada retangular para a determinação da cor amarelo ( $+b^*$ ) ao azul ( $-b^*$ )
$C^*$	Cromaticidade, coordenada polar para a determinação da intensidade da coloração (Equação 22)
$h^*$	Ângulo Hue, coordenada polar para a determinação da tonalidade da coloração, sendo a cor vermelha caracterizada como $0^\circ$ , amarela $90^\circ$ , verde $180^\circ$ e azul $270^\circ$ (Equação 23)
$a_w$	Atividade de água [adimensional]
$p_w$	Pressão parcial de vapor da água [Pa]
$p_w^0$	Pressão parcial de vapor da água pura [Pa]
$D_{ef}$	Difusividade efetiva [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]
$\rho_w$	Concentração mássica de água [ $kg \cdot m^{-3}$ ]
$t$	Tempo [s]
$\rho_s$	Concentração mássica de sólidos [ $kg \cdot m^{-3}$ ]
$X_w$	Conteúdo de umidade, em base seca [ $kg \cdot kg^{-1}$ ]

$\theta_w$	Razão de umidade [adimensional] (Equação 11)
$\bar{X}_w$	Conteúdo de umidade médio, em base seca, no tempo t [kg·kg <sup>-1</sup> ]
$X_w^{eq}$	Conteúdo de umidade de equilíbrio, em base seca [kg·kg <sup>-1</sup> ]
$X_w^0$	Conteúdo de umidade, em base seca, no t=0 [kg·kg <sup>-1</sup> ]
$Fo$	Número de Fourier [adimensional]
$r$	Raio médio [m]
$V$	Volume [m <sup>3</sup> ]
$a$	Comprimento do semi-eixo maior [m]
$b$	Comprimento do semi-eixo menor [m]
$P$	$P$ Módulo relativo
$R^2$	Coefficiente de determinação
$D_0$	Constante equivalente da difusividade [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$Ea$	Energia de ativação [J·mol <sup>-1</sup> ]
$T$	Temperatura absoluta do ar [K]
$C, K, a, b, c$ e $d$	Parâmetros de modelos para a determinação de equações de isotermas
$X_m$	Conteúdo de umidade da monocamada, em base seca [kg·kg <sup>-1</sup> ]
$y^{exp}$	Valor experimental (Equação 21)
$y^{calc}$	Valor calculado (Equação 21)
$n$	Número de observações (Equação 21)

$\Delta C$	Varição da quantidade de uma substância em relação à sua quantidade inicial (Equação 27)
$C_f$	Conteúdo da substância após o processo (Equação 27)
$C_i$	Conteúdo antes do processo (Equação 27)
$M_f$	Massa após o processo [kg] (Equação 27)
$M_i$	Massa antes de iniciar o processo [kg] (Equação 27)
$\pi$	Pi ( $\pi = 3,14159265\dots$ )

## SUMÁRIO

	Página
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	5
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	6
3.1. Alho ( <i>Allium sativum</i> ) .....	6
3.1.1. Compostos organossulfurados presentes no alho .....	7
3.1.2. Legislação .....	9
3.2. Alho Negro .....	10
3.3. Secagem e difusividade .....	11
3.4. Cor .....	13
3.5. Isotermas de Sorção .....	13
3.6. Substâncias Antioxidantes .....	17
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	20
4.1. Materiais .....	20
4.1.1. Matéria prima .....	20
4.1.2. Recipientes e suportes utilizados no processo de obtenção de alho negro .....	20
4.2. Métodos .....	22
4.2.1. Método de obtenção do alho negro .....	22
4.2.2. Cinética de secagem, Atividade de água e Difusividade .....	23

4.2.2.1. Modelos matemáticos para o cálculo de Difusividade.....	24
4.2.2.1.1. Energia de ativação .....	26
4.2.3. Isotermas de Sorção .....	27
4.2.3.1. Modelos matemáticos de Isotermas de Sorção .....	28
4.2.4. Métodos Analíticos .....	30
4.2.4.1. Sólidos Totais.....	30
4.2.4.2. Atividade de água .....	30
4.2.4.3. Cor.....	31
4.2.4.4. Proteína .....	32
4.2.4.5. Açúcares Totais e Redutores.....	33
4.2.5. Determinação de Compostos Fenólicos Totais (CFT) e Atividade Antioxidante (AA) pela captura do radical livre DPPH.....	34
4.2.5.1. Extração de compostos bioativos.....	34
4.2.5.2. Compostos Fenólicos Totais (CFT) .....	35
4.2.5.3. Determinação da Atividade Antioxidante (AA) pela captura do radical livre DPPH .....	36
4.2.5.4. Cálculo de retenção ou de formação de substâncias .....	38
4.2.6. Análise sensorial .....	38
4.2.7. Análise estatística.....	39
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>40</b>
5.1. Cinética do processo de secagem durante o envelhecimento do Alho Negro.....	40

5.2. Difusividade .....	45
5.2.1. Energia de Ativação .....	50
5.3. Isotermas de Sorção .....	51
5.4. Proteína .....	58
5.5. Açúcares.....	61
5.6. Cor.....	66
5.7. Compostos Fenólicos Totais .....	74
5.8. Atividade Antioxidante (AA) pela captura do radical livre DPPH.....	80
5.9. Análise sensorial de pasta de alho negro.....	84
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>86</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>88</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>89</b>
<b>APÊNDICE A:</b> Curva utilizada na determinação de Compostos Fenólicos Totais.....	99
<b>APÊNDICE B:</b> Curvas utilizadas na Determinação da Atividade Antioxidante (AA) pela captura do radical livre DPPH.....	99
<b>APÊNDICE C:</b> Comparação do pH para alho <i>in natura</i> e alho negro .....	101
<b>ANEXO:</b> Ficha entregue aos provadores na análise sensorial .....	102

## 1. INTRODUÇÃO

O alho é um tempero natural utilizado na culinária durante a preparação de diversos pratos e produtos alimentícios. A cultura de alho no Brasil apresenta grande importância, devido à área de cultivo e à geração de mão de obra, porém a cultura vem perdendo espaço desde 1990, devido à importação de alho proveniente da China, que é o maior produtor, consumidor e exportador mundial. Segundo a FAO – Food and Agriculture Organization (2010), a produção mundial foi de 17,6 milhões de toneladas em uma área cultivada de 1,2 milhões de hectares. A Argentina é o maior exportador do centro sul-americano, tendo como principal comprador o Brasil, segundo maior importador mundial. Foram importadas 122.452 toneladas em 2012, sendo 52.548 toneladas da Argentina e 69.904 toneladas da China, o maior fornecedor de alho para o Brasil. As exportações anuais chinesas situam-se em 150 milhões de caixas de 10 quilos, sendo que, 6,20 % desse total são destinadas ao Brasil (CONAB, 2013).

O Brasil cultiva uma razoável quantidade de cultivares de alho com qualidade equiparável aos melhores alhos importados (SILVA, 2009). Hoje o país cultiva apenas 15 % de alho comum, destinado ao consumo regional (LUCINI, 2011). As cultivares variam de acordo com o aspecto morfológico da planta, aos bulbos, à precocidade, suscetibilidade a doenças, pseudo-perfilamento e ocorrência de “palitos” ou bulbilhos, “dentes” pequenos, com massa menor que um grama, sendo normalmente descartados para consumo e inadequados ao plantio. As cultivares que detêm as melhores características comerciais são divididas em dois grupos: Comum (Amarante, Gigante Lavínia, Gigante Roxo e Gravatá) e Nobre (Caçador, Quitéria, Jonas e Chonan) (SILVA, 2009).

Pesquisas recentes têm utilizado extrato do alho para o tratamento e prevenção de várias doenças. A ação antioxidante da substância S-alil-L-cisteína (RABINKOV et al., 1998) tem sido associada a mecanismos de proteção de neurônios (RAY et al., 2011a; KIM et al., 2006), doenças cardiovasculares (HAN et al., 2011; WANG et al., 2010b), isquemia de retina (CHEN et al., 2012), tumores (WANG et al., 2010a) e doenças associadas à idade (ICHIKAWA et al., 2006). Entretanto, o consumo do alho *in natura* pode causar diversos efeitos colaterais, incluindo anemia, alterações na microflora intestinal e redução dos níveis

de proteína sérica (NAKAGAWA et al., 1980; SHASHIKANTH et al., 1984, *apud* RAY et al., 2011).

Para superar tais efeitos e reduzir o odor pungente do alho, vários tratamentos têm sido propostos. O extrato de alho obtido de fatias imersas em solução de etanol-água por mais de 10 meses, à temperatura ambiente, pode reduzir muito a irritação e toxicidade do extrato de alho fresco (MORIHARA et al., 2006). Tratamentos à base de aquecimento também podem promover redução da pungência do alho, em um menor período de tempo. Kim et al. (2011) aplicaram diversos tratamentos ao alho, à base de aquecimento, com o intuito de melhorar os atributos sensoriais ou nutricionais e suas propriedades medicinais, incluindo o processo de maturação, que resulta no chamado alho negro. Os autores concluíram que compostos sulfurosos formam os voláteis principais do alho e que os tratamentos térmicos alteram o perfil de voláteis, em relação ao alho *in natura*, com redução de alguns compostos (dissulfeto dialil) e aumento de outros (trisulfeto dialil). Além disso, durante o processo de maturação do alho negro foi detectado aumento do S-alil-L-cisteína e da capacidade antioxidante (WANG et al., 2010b). Portanto, o consumo do alho negro pode ser benéfico à saúde como fonte de antioxidantes e ao mesmo tempo apresentar redução da pungência sensorial.

O alho negro possui a aparência de bulbos com finas cascas amarronzadas, e conteúdo pastoso com aspecto negro e sabor levemente adocicado, devido ao processo de maturação. Sua origem é incerta, já que o Japão e as duas Coreias (Norte e Sul) disputam pelo título de origem da iguaria. Segundo Wang et al. (2010a), ele pode ser obtido a partir do alho fresco, mantendo-o em temperaturas de 65 a 80 °C e umidade relativa do ar em torno de 70 a 80 %, por um período que pode ser superior a 30 dias, sem qualquer tratamento adicional ou aditivo (Figura 1).

Há um grande número de patentes relacionadas à produção do alho negro ou alho maturado, apresentando variações em relação ao período de maturação, que pode ir de uma semana (GUO et al., 2011) até 60 dias (SONG, 2011), bem como variações em recipientes para a maturação, como os que usam vasos de cerâmica (SEON et al., 2011) ou contêineres herméticos (GUO et al., 2011). Algumas patentes também incluem período de fermentação a temperaturas inferiores à de maturação (CHOI, 2009; LEE, 2009) e até inoculação de bactérias para fermentação (WANG, 2012). Outras patentes se referem à ocorrência de fermentação (YANG, 2010), o que as temperaturas elevadas propostas para o processamento não permitiriam.



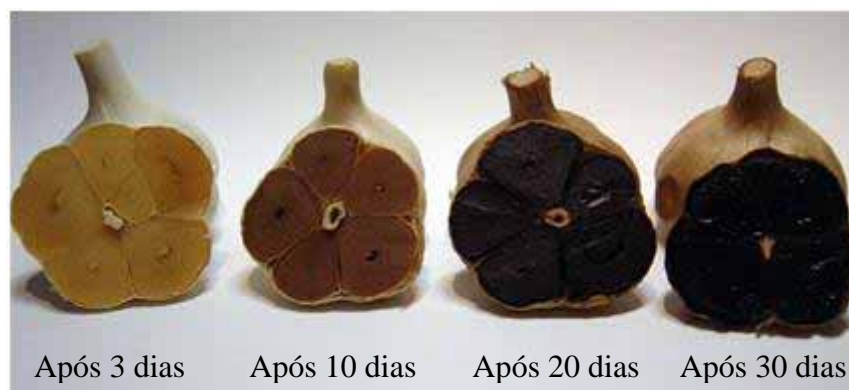


Figura 1. Alho negro em diferentes estágios (WANG et al., 2010a).

O conhecimento sobre o processo de maturação é de extrema importância devido à ocorrência da reação de Maillard e à formação de melanoidinas, produtos da reação entre açúcares e os aminoácidos presentes no alho *in natura*, responsáveis pela coloração característica do alho negro (WANG et al., 2010a). A reação também é favorecida por pH entre 6 e 8 (SHIBAO & BASTOS, 2011). O sabor adocicado provavelmente se relaciona à concentração de açúcares devido à perda de água durante o processo. O alho também contém grande quantidade de carboidratos, devido à presença de inulina (GALANTE et al., 2009).

A determinação de compostos antioxidantes, aos quais se atribui muitos efeitos benéficos à saúde (KAUR & KAPOOR, 2002), também são relevantes na avaliação do processamento do alho negro.

O controle da temperatura e da umidade é primordial para o processo de obtenção de alho negro, possibilitando uma coloração negra característica e um ponto ideal de maturação. Durante a maturação ocorre diminuição no conteúdo de água do alho. O projeto e controle de processos que envolvem desidratação requerem o conhecimento dos gradientes de pressão de vapor de água na fase gasosa. A relação entre a quantidade de água sorvida por componentes do material biológico em equilíbrio com a pressão parcial do vapor de água ou umidade relativa do ambiente, a uma dada temperatura, é chamada de isoterma de sorção (VAN DEN BERG & BRUIN, 1981). O conhecimento dos dados de isotermas como uma função de duas ou mais temperaturas, permite análises da termodinâmica de sorção de água no alimento (DOMÍNGUEZ et al., 2007).

Neste contexto, constata-se que as propriedades do alho negro, benéficas à saúde, são reconhecidas na literatura, porém, pouco se divulga a respeito do processo e da influência de seus parâmetros sobre as características do produto final, como capacidade antioxidante e conteúdo de açúcares. Portanto, a proposta deste projeto é buscar condições ótimas de operação, com o intuito de agregar valor ao alho *in natura* e disponibilizar ao consumidor um produto com alto conteúdo de substâncias benéficas à saúde.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é especificar parâmetros de produção de alho negro (temperatura, umidade relativa do ar e tempo de maturação), com o intuito de otimizar o processo através da maximização da qualidade nutricional, com base no conteúdo de compostos fenólicos totais e na atividade antioxidante no produto final.

Os objetivos específicos são:

- Determinar a cinética de desidratação do alho durante o processo de maturação, em diferentes condições de temperatura e umidade relativa do ar;
- Determinar abaixamento de atividade de água durante os processos;
- Quantificar a difusividade efetiva da água e energia de ativação;
- Determinar variação da cor durante os processos;
- Determinar o conteúdo de compostos fenólicos totais, atividade antioxidante total, conteúdo de proteína, açúcares totais e redutores e pH no alho negro, após o processamento;
- Obter isotermas de dessecção com alho fresco e alho negro obtido na melhor condição de processamento;
- Avaliar sensorialmente o produto obtido na melhor condição de processamento.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Alho (*Allium sativum*)

O alho (*Allium sativum*) (Figura 2) é um vegetal que possui excelente valor nutricional, contendo em sua composição vitaminas, aminoácidos, enzimas, compostos biologicamente ativos e minerais. Em cada 100 g de alho fresco, mais de 23 g são carboidratos, elevado conteúdo protéico (7 g) e, entre os minerais, contém elevada quantidade de fósforo e potássio, seguido de magnésio e cálcio (Tabela 1, TACO, 2011). Também contém os minerais selênio e germânio. Vitaminas do complexo B como tiamina (B1), pirodoxina (B6) (Tabela 1, TACO, 2011), riboflavina (B2) ácido nicotínico (B3) e vitamina C, também estão presentes no alho (BHAGYALAKSHMI et al., 2005 ).



Figura 2. Alho roxo.

O alho apresenta uma composição química muito diversificada e, devido à alta atividade enzimática, sofre importantes alterações após seu descascamento, corte e trituração, o que aumenta a complexidade para seu comportamento. Além disso, essas modificações são quantificadas quando o alho é submetido ao processamento para fabricação de óleo ou pó de alho, ocorrendo um aumento no número e variedade de compostos ativos (BHAGYALAKSHMI et al., 2005 ).

Durante o desenvolvimento do bulbo, os conteúdos de nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio e magnésio diminuem nas folhas e raízes, entretanto aumentam nos bulbos. Os bulbos possuem uma elevada porcentagem de açúcares redutores, não redutores e proteínas, comparado às folhas e raízes (SHOBAHALAN & ARUMUGAM, 1991).

O alho também possui inulina, um fruto-oligossacarídeo de ligações beta (2,1) entre as frutoses da cadeia principal (BAUMGARTNER et al., 2000), o que a torna não digerível pelo organismo humano, contribuindo para suas propriedades funcionais, por atuar como fibra e prebiótico, melhorando a flora intestinal (POOL-ZOEL et al., 2002). Galante (2009) estudou processos de extração de inulina de alho e, na melhor extração (90 °C), obteve em média 15,15 % de inulina, num total de 22,34 % de açúcares totais, sendo 6,86 % de sacarose, 0,29 % de frutose e apenas 0,02 % de glicose, o que demonstrou conteúdo de açúcares redutores insignificante no alho fresco.

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

<b>Umidade</b>	67,5 %	<b>Manganês</b>	0,24 mg
<b>Energia</b>	113 kcal/473 kJ	<b>Fósforo</b>	149 mg
<b>Proteína</b>	7,0 g	<b>Ferro</b>	0,8 mg
<b>Lipídios</b>	0,2 g	<b>Sódio</b>	5,0 mg
<b>Carboidratos</b>	23,9 g	<b>Potássio</b>	535 mg
<b>Fibra alimentar</b>	4,3 g	<b>Cobre</b>	0,15 mg
<b>Cinzas</b>	1,3 g	<b>Zinco</b>	0,8 mg
<b>Cálcio</b>	14 mg	<b>Tiamina (B1)</b>	0,18 mg
<b>Magnésio</b>	21 mg	<b>Piridoxina (B6)</b>	0,44 mg

Fonte: Tabela Brasileira de Composição dos Alimentos, 2011 / Tabela de Composição dos Alimentos da USP.

### 3.1.1. Compostos organossulfurados presentes no alho

Desde a antiguidade o alho tem sido cultivado e utilizado na culinária de diversas culturas como tempero e aromatizante, além de ser utilizado como medicamento para o tratamento e prevenção das mais variadas enfermidades (RIVLIN, 2001).

O alho é rico em compostos com elevado valor funcional, sendo um alimento que possui, em sua composição, substâncias capazes de agir no sentido de modular os processos metabólicos, possibilitando efeitos benéficos à saúde, melhorando a qualidade e expectativa de vida das pessoas (SILVA et al., 2010).

O sabor único característico do alho e sua função benéfica à saúde são geralmente atribuídos ao seu rico conteúdo de compostos contendo enxofre, ou seja, aliina,  $\gamma$ -glutamilcisteína e seus derivados. A aliina é o composto sulfuroso inicial mais importante encontrado no alho intacto. O processamento de alho *in natura* por maceração, moagem e corte induz a liberação da enzima aliinase, que catalisa rapidamente aliina para alicina (AMAGASE et al., 2001; ICIEK et al., 2009). A alicina é uma substância líquida, oleosa e de cor levemente amarela, é responsável pelo intenso aroma característico do alho. Por ser extremamente instável, não pode ser responsável pela atividade biológica do alho, mas é um composto intermediário na formação de outros compostos organosulfurosos biologicamente importantes, que são associados às possíveis propriedades farmacológicas atribuídas ao alho (ICIEK et al., 2009).

Pesquisas recentes têm avaliado o efeito do extrato do alho no tratamento e prevenção de várias doenças. A ação antioxidante da substância S-alil-L-cisteína (RABINKOV et al., 1998) tem sido associada a mecanismos de proteção de neurônios (RAY et al., 2011a; KIM et al., 2006), doenças cardiovasculares (HAN et al., 2011; WANG et al., 2010b), isquemia de retina (CHEN et al., 2012), tumores (WANG et al., 2010a, CHU et al., 2007), doença de Alzheimer (RAY et al., 2011b) e doenças associadas à idade (ICHIKAWA et al., 2006). Entretanto, o consumo do alho *in natura* pode causar diversos efeitos colaterais, incluindo anemia, alterações na microflora intestinal e redução dos níveis de proteína sérica (RAY et al., 2011a; AMAGASE et al., 2001, SHASHIKANTH et al., 1984).

A alicina é produzida enzimaticamente pela interação do aminoácido não protéico aliina [(+)-S-allil-L-sulfóxido cisteína] com a enzima aliinase (Figura 3), quando se realiza corte ou esmagamento dos bulbilhos do alho (LI et al., 2007). Durante a reação enzimática, há, também, a formação de amônio e piruvato.

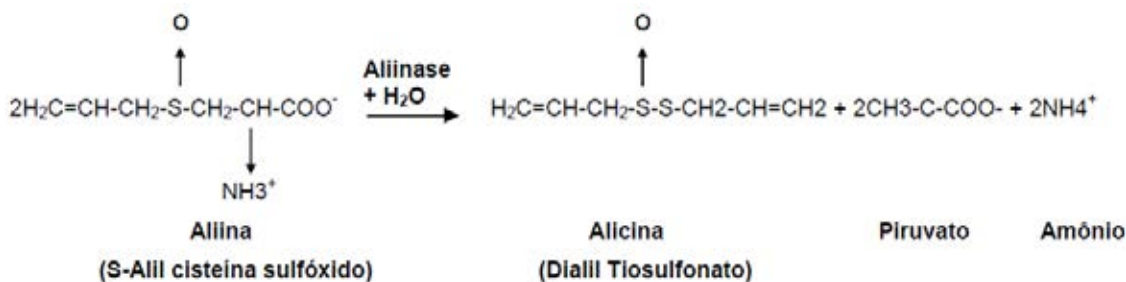


Figura 3. Transformação da aliina em alicina por via enzimática (LI et al., 2007).

Há uma grande variabilidade no conteúdo de alicina e de outros compostos organossulfurados (COS) no alho, em função da cultivar, da composição do solo, das condições climáticas, época de colheita e manuseio pós-colheita (SILVA et al., 2010). Entretanto, seu conteúdo de COS é bem superior a outros produtos considerados fonte desses compostos. O alho fresco possui quase o quádruplo de COS (por grama de peso fresco) do conteúdo encontrado na cebola, brócolis e couve-flor (HOLUB et al., 2002, apud SILVA et al., 2010).

Durante as quatro semanas que antecedem a época da colheita, há um aumento na quantidade de aliina e  $\gamma$ -glutamilcisteínas presentes em bulbilhos de alho. Além disso, durante o processo de cura que ocorre após a colheita, quando as plantas são secas à sombra ou são expostas ao sol por aproximadamente duas semanas, as quantidades de aliina e  $\gamma$ -glutamilcisteínas aumentam cerca de 25 % (HOLUB et al., 2002, apud SILVA et al., 2010).

### 3.1.2. Legislação

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

O alho é classificado em dois grupos, de acordo com a coloração da película do bulbilho, sendo eles Branco (quando a coloração for branca) e Roxo (quando a coloração for roxa). Os grupos são subdivididos em dois subgrupos, de acordo com o número de bulbilhos por bulbo, sendo eles Nobre (o que apresentar de 5 a 20 bulbilhos por bulbo) e Comum (o que apresentar mais de 20 bulbilhos por bulbo). O alho também é designado por classes, de acordo com o maior diâmetro transversal do bulbo (Tabela 2) e tipos, de acordo com a percentagem de bulbos com defeitos graves e/ou gerais contidos na amostra.

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

CLASSES	DIÂMETRO TRANSVERSAL (mm)
7	mais de 56
6	mais de 47 até 56
5	mais de 42 até 47
4	mais de 37 até 42
3	mais de 32 até 37

### 3.2. Alho Negro

O Alho negro vem sendo introduzido gradativamente no cardápio de restaurantes e nas gôndolas de empórios. É amplamente utilizado como ingrediente de produtos alimentícios industrializados, tais como bebidas, doces, sorvetes, pizzas, patês, geléias, na aromatização de azeites e vinagres e no acabamento de pratos como peixes e massas (SHIN et al., 2008).

Apresenta sabor diferenciado em relação ao alho *in natura*, como um sabor doce e azedo, ausentando a ardência (pungência) característica do alho *in natura*. A textura final do produto é semelhante à de uma goma, ou seja, pegajosa (BAE et al., 2014; SHIN et al., 2008)

Durante o seu processamento, há formação de melanoidinas, produto da reação entre o açúcar e os aminoácidos presentes no alho *in natura*, sendo esta responsável pela alteração da coloração característica dos bulbos (Figura 4).



Figura 4. Bulbos de alho negro.

Alho negro pode ser obtido mantendo o alho fresco em temperaturas de 65 a 80 °C e umidade relativa do ar de 70 a 80 %, controladas por 30 a 40 dias sem qualquer tratamento adicional e aditivo (WANG et al., 2010a).

Durante o processo de maturação do alho negro, há um aumento do composto S-alil-L-cisteína (SAC) e da atividade antioxidante (WANG et al., 2010a). Segundo CHOI (2011), durante este processo é possível duplicar a quantidade de antioxidantes encontrados no alho *in natura*. A quantidade do composto S-alil-L-cisteína presente no alho *in natura* é bastante escassa, em torno de 20 a 30 mg/g de SAC (KODERA et al., 2002). No entanto, a quantidade de SAC em alho negro é geralmente cinco a seis vezes maior do que no alho *in natura* (SATO



et al., 2006; WANG et al., 2010a), sendo influenciada pela temperatura e tempo de processamento (PARK et al., 2010). Durante a aplicação do tratamento térmico, pH e teor de umidade sofrem redução, o que contribui para o prolongamento da vida de prateleira do alho negro.

O tamanho estimado do mercado coreano de alho negro foi de cerca de 94 milhões dólares em 2011 e cresceu muito rapidamente nos últimos anos, bem como na América, devido a sua capacidade de promover efeitos benéficos à saúde (BAE et al., 2012). A ausência de um índice de qualidade ou da padronização de um método para produção de alho negro é um obstáculo para o crescimento da indústria desse produto, sendo necessário o estabelecimento de um padrão de qualidade baseado em seus principais compostos bioativos e propriedades funcionais (BAE et al., 2014).

### **3.3. Secagem e difusividade**

Um alimento submetido à secagem ou desidratação tem redução de seu conteúdo de umidade e da atividade de água, o que torna esse processo um importante método de preservação, na medida em que inibe o desenvolvimento de microrganismos e de reações que causam sua deterioração (PARK et al., 2001). Um processo de secagem pode ser dividido em dois períodos principais, um período de taxa de secagem constante e outro de taxa de secagem decrescente. No período de taxa de secagem constante, a água não ligada presente no material é removida, a partir de sua superfície, a uma taxa de evaporação constante. A migração interna da água é suficiente para compensar a evaporação, mantendo a superfície saturada. O calor fornecido pelo ar aquecido deve ser suficiente para garantir a evaporação da água na superfície do produto. No período de taxa decrescente, há uma diminuição da taxa de secagem devido à redução da umidade superficial e, conseqüentemente, com a redução da velocidade de evaporação de água, ocorre um aumento da temperatura do produto. A taxa de migração de água já não é capaz de manter a superfície do produto saturada e, por conseguinte, regiões superficiais ficam secas, ainda que em seu interior possa haver uma expressiva quantidade de água. Se o processo continuar, o conteúdo de umidade do produto atingirá o equilíbrio com as condições do gás circundante (PARK et al., 2001).

Quando o material não apresenta encolhimento, o conteúdo de umidade descrito em função do tempo pode apresentar, no período inicial da secagem, um comportamento linear e, num segundo período, uma funcionalidade exponencial (FIGIEL, 2009).

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

A fabricação de alho negro, por sua vez, é um processo que necessita de aquecimento e resulta em alguma perda de umidade. O processo de obtenção de alho negro a partir do alho *in natura* implica na sua maturação em ambiente aquecido e umidade relativa do ar em torno de 70 % a 80 % (WANG et al., 2010a). Bae et al. (2014) constataram que, durante o processo, ocorreu desidratação e aumento de produtos de escurecimento, S-alil-L-cisteína, fenóis totais e flavonóides totais. A atividade antioxidante também aumentou e foi associada, portanto, às várias substâncias formadas.

Ainda que a estrutura morfológica da pele (casca) do alho ofereça razoável proteção dos bulbilhos (dentes) do alho *in natura* em relação à perda de água para o meio (NUSSINOVITCH & HERSHKO, 1996), as condições de temperatura e umidade relativa promovem uma considerável redução de umidade durante o processo.

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

### 3.4. Cor

Transformações naturais de alimentos frescos ou de mudanças ocorridas durante o processo industrial podem causar alterações na cor do produto. Estas podem ser vantajosas quando proporcionam cor forte e brilhante ao alimento, correlacionando ao visual uma sensação entre frescor e sabor (CHUA et al., 2000, CALVO & DURAN, 1997), ou desvantajosas quando, pela sua exposição a tratamentos térmicos, ocasionam mudanças de cor devido a muitas reações, dentre as quais a degradação de pigmentos, especialmente de carotenóides, reações de escurecimento tal como a reação de Maillard e a oxidação do ácido ascórbico (MASKAN, 2001, BARREIRO et al., 1997). Na fabricação de alho negro o desenvolvimento da cor devido à reação de Maillard é desejável.

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

### 3.5. Isotermas de Sorção

Um dos procedimentos mais importantes na conservação de alimentos é o processo de secagem ou desidratação devido à redução de disponibilidade de água para reações bioquímicas como oxidação, reações enzimáticas, reações de Maillard e crescimento

microbiológico (Figura 5), evitando reações de deterioração que causam sua degradação. A deterioração dos alimentos depende tanto da atividade de água ( $a_w$ ) quanto da natureza das substâncias que os constituem. A atividade de água nos alimentos é uma propriedade termodinâmica que reflete o estado da água e sua disponibilidade para participar de tais reações e processos de degradação e, por essa razão, é um parâmetro muito utilizado para prever a deterioração de produtos alimentícios (MUJUMDAR, 1997; VAN DEN BERG & BRUIN, 1981). Além disso, a atividade de água representa o potencial para a transferência de água entre o alimento e o ambiente ao qual ele está exposto, o que lhe confere um papel fundamental no desenvolvimento de processos de secagem e de embalagens e na determinação da vida de prateleira dos produtos desidratados.

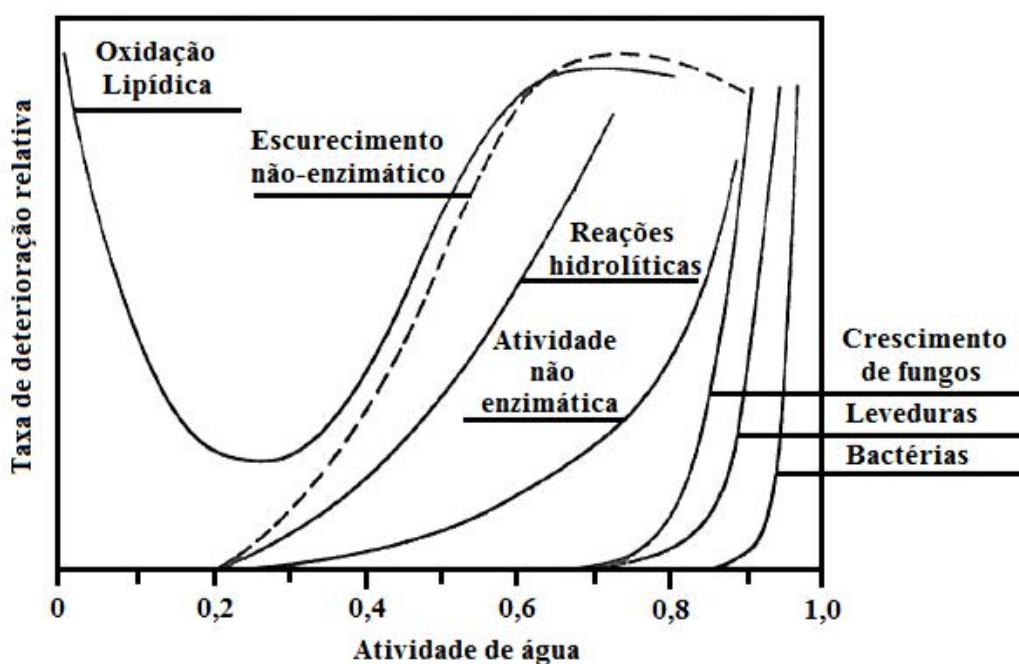


Figura 5. Viabilidade da água para reações bioquímicas e atividade microbiana (VAN DEN BERG & BRUIN, 1978).

A atividade de água é definida pela relação entre a pressão parcial de vapor exercida pela água presente no alimento e a pressão parcial de vapor de água pura, à mesma temperatura (RAHMAN, 1995). Se um alimento estiver em equilíbrio com uma fase gasosa

composta por ar úmido (mistura de ar-água), no equilíbrio a atividade de água do alimento será igual à umidade relativa do ambiente que o cerca:

$$a_w = \left( \frac{p_w}{p_w^0} \right)_T = \frac{UR}{100} \quad (1)$$

onde  $p_w$  é a pressão parcial de vapor da água, na temperatura do sistema,  $p_w^0$  é a pressão parcial de vapor da água pura, na mesma temperatura, e  $UR$  é a umidade relativa do ar.

As isotermas de sorção são descritas pela relação de equilíbrio entre a atividade de água do ambiente e o conteúdo de umidade relativa do alimento, a uma determinada temperatura e pressão constante. As isotermas podem ser de dessorção e de adsorção de água, sendo que, se existir diferença entre as mesmas, esta será definida como histerese (Figura 6) (FORTES & OKOS, 1980, GONELI et al., 2010). Em geral, a histerese encontrada em alimentos apresenta-se como na Figura 6. Portanto, seu conhecimento é de fundamental importância para o processamento e armazenamento de alimentos desidratados, uma vez que, se um alimento desidratado a baixos níveis de umidade posteriormente for umidificado, poderá apresentar atividade de água maior do que aquela que tinha no processo de dessorção.

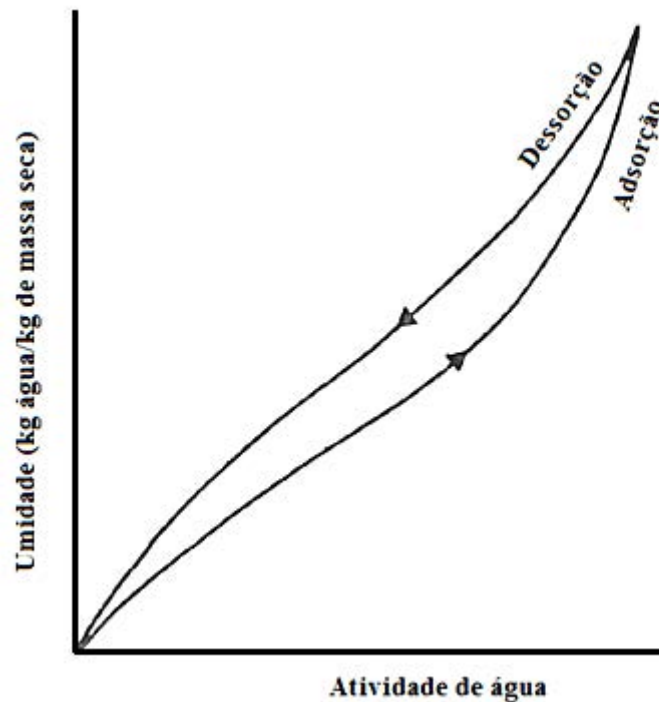


Figura 6. Isoterma esquemática de adsorção e dessorção (RIZVI, 1995).

Segundo Brunauer et al. (1940), existem cinco tipos diferentes de isotermas (Figura 7). O tipo I é conhecido como isoterma de adsorção de Langmuir, o tipo II é uma isoterma sigmoidal ou em forma de S e o tipo III, em forma de J (GÖĞÜŞ et al., 1998). Os tipos II e III estão diretamente relacionados com os tipos IV e V, sendo que somente nos primeiros tipos a adsorção aumenta conforme se aproxima da pressão de vapor de saturação do gás adsorvido ( $p_w^0$ ), enquanto que nos tipos IV e V a adsorção máxima é atingida em um ponto onde a pressão é relativamente mais baixa do que a pressão de vapor de saturação do gás.

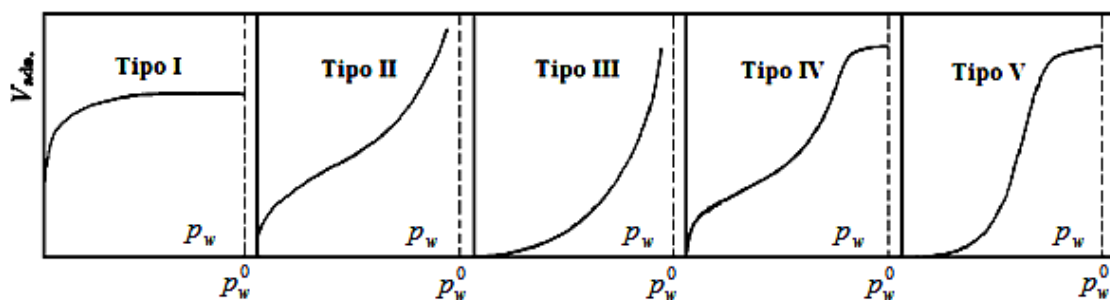


Figura 7. Os cinco tipos de isotermas de adsorção de van der Waals (BRUNAUER et al., 1940).

A Figura 8 representa uma isoterma de sorção sigmoidal, podendo ser dividida em três regiões diferentes. Na primeira região (I), com baixos níveis de umidade ( $a_w$  de 0 a 0,2), a água é fortemente ligada e inviável para reações, com uma entalpia de vaporização consideravelmente maior do que a da água pura. Em muitos aspectos, se comporta essencialmente como parte do sólido e é comumente plausível que estas primeiras moléculas de água são adsorvidas em um filme monomolecular, na superfície das macromoléculas que constituem os alimentos sólidos. Essa água é frequentemente referida como monocamada. Na segunda região (II), a fração de água é menos firmemente ligada do que na primeira e corresponde a um faixa de  $a_w$  em torno de 0,2 a 0,6. A entalpia de vaporização neste intervalo é pouco maior do que a entalpia de vaporização de água pura. Estas moléculas de água estão adsorvidas em camadas adicionais à monocamada, cuja força de ligação decresce conforme a distância da superfície da macromolécula aumenta. Nessa região, a água se encontra predominantemente em pequenos capilares. Na terceira região (III), com  $a_w$  acima de valores em torno 0,6, a água encontra-se retida mecanicamente nos espaços vazios do sistema, em

grandes capilares, sendo relativamente livre para reações e capaz de atuar como solvente de compostos solúveis (VAN DEN BERG & BRUIN, 1981; FORTES & OKOS, 1980).

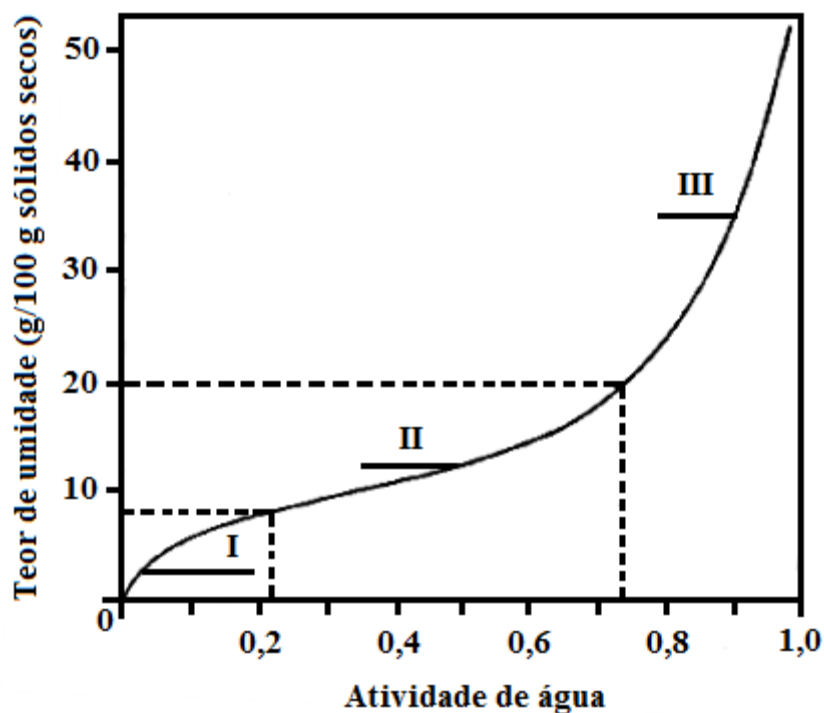


Figura 8. Região de isoterma para materiais higroscópicos (VAN DEN BERG & BRUIN, 1978).

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

### 3.6. Substâncias Antioxidantes

Substâncias antioxidantes protegem o sistema biológico contra os danos causados por processos ou reações que podem causar oxidação excessiva, sendo capazes de retardar ou

inibir a oxidação de substratos oxidáveis. Exemplos de antioxidantes são  $\alpha$ -tocoferol (vitamina E),  $\beta$ -caroteno, ácido ascórbico (vitamina C) e compostos fenólicos como os flavonóides (KRINSKY, 1993; HALLIWELL & GUTTERIDGE, 2007; KAUR & KAPOOR, 2002). As substâncias antioxidantes estabilizam os radicais livres produzidos durante o processo de oxidação, sendo que a atividade antioxidante depende muito do nível, composição e efeito dos compostos bioativos (MACORIS et al., 2012).

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

O vegetal cultivado organicamente é intensamente atacado por insetos, estimulando a síntese de substâncias do metabolismo secundário, no qual apresentam propriedades antioxidantes, que têm o papel de protegê-lo. Dentre as principais substâncias estão os flavonóides, ácidos fenólicos, carotenóides e ácido ascórbico (MACORIS et al., 2012).

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

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

Vários métodos têm sido utilizados para determinar a atividade antioxidante em alimentos, entre os quais 2,2'-Azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS), 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH), método do  $\beta$ -caroteno/ácido linoléico, habilidade de redução férrica do plasma (FRAP) e capacidade de absorção do radical oxigênio (ORAC). Os métodos



mais utilizados são o ABTS e DPPH, os quais são fundamentados na capacidade dos antioxidantes em capturar o radical catiônico do ABTS e o radical DPPH, respectivamente, resultando numa redução da absorbância (MACORIS et al., 2012).

DPPH é um radical livre estável que tem um elétron não emparelhado podendo ser obtido por dissolução do reagente em meio orgânico (RUFINO et al., 2007; SHARMA & BHAT, 2009). A Figura 9 ilustra a reação de oxi-redução, onde a solução DPPH, que apresenta coloração violeta-escura (com pico de absorção a 515 nm). Quando o elétron desemparelhado do nitrogênio se acopla com o elétron cedido por um radical de um antioxidante, ocorre a redução do DPPH e, a cor desaparece. Essa mudança da coloração permite o acompanhamento visual da reação (ALGER, 1997, DENG et al., 2011).

Segundo Deng et al. (2011), o método pela captura do radical livre DPPH utilizado na determinação da atividade antioxidante em alimentos, tem muitas vantagens, quando comparado com outros métodos, como boa estabilidade, sensibilidade, simplicidade e viabilidade.

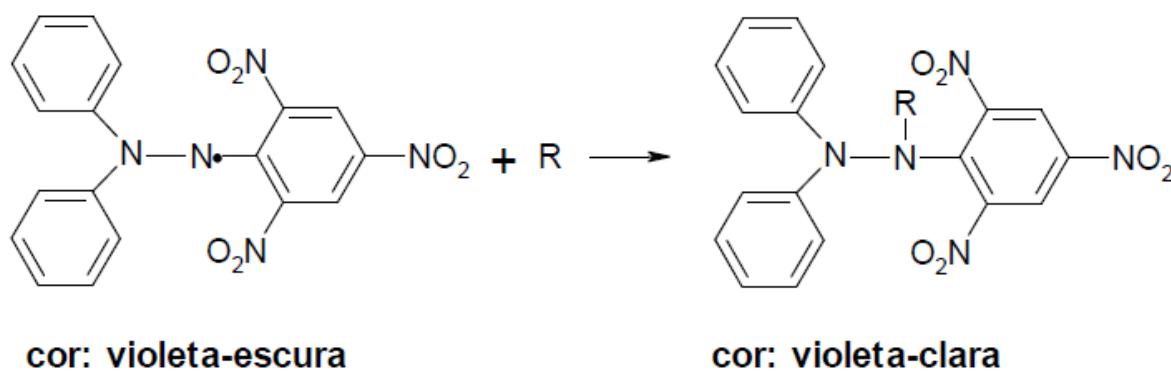


Figura 9. Estabilização do radical livre DPPH (RUFINO et al., 2007).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

#### 4.1.1. Matéria prima

Alhos (*Allium sativum*) frescos selecionados, grupo roxo, subgrupo nobre, classe 7 (diâmetro transversal maior que 56 mm), tipo especial, origem China, safra de 2012 foram adquiridos na CEAGESP (Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais do Estado de São Paulo) de São José do Rio Preto – São Paulo. Os bulbos ficaram armazenados à temperatura ambiente e ventilados, até serem utilizados nos experimentos. As compras foram todas realizadas no ano de 2013, sendo armazenados em torno de três meses. O lote utilizado nos ensaios a 80 °C (embalado em 2012) foi diferente do lote utilizado nos ensaios a 65 °C e 72,5 °C (embalado em 2013).

#### 4.1.2. Recipientes e suportes utilizados no processo de obtenção de alho negro

Foram confeccionados suportes de Cloreto de Polivinila (PVC) para a disposição dos bulbos de alho em recipientes de vidro (Figura 10). Entretanto, o material utilizado não resiste a temperaturas maiores que 60 °C, tornando-se inviável para ser utilizado nos experimentos, que poderiam ser realizados até a temperatura de 80 °C. Além disso, o diâmetro dos recipientes de vidro limitava a três bulbos o número de amostras por recipiente.



Figura 10. Suportes de PVC e disposição dos bulbos de alho.

Foi, também, planejado um recipiente de aço inox (panela de aço com tampa de vidro) para o qual foi construído um suporte com tela de mesmo material e base de vidro para a disposição dos bulbos de alho. Para a vedação da tampa, confeccionou-se uma junta de borracha sintética pela aplicação de cola à base de silicone, resistente a temperaturas de até 204 °C e não tóxica, podendo estar em contato com alimentos. Para seu fechamento hermético, foram empregadas garras metálicas (tipo jacaré). Entretanto, as soluções salinas causaram a corrosão do recipiente, inviabilizando seu uso para o processo (Figura 11).



Figura 11. Suportes e recipientes de aço inox para a disposição dos bulbos de alho.

Foram testados, também, recipientes herméticos de vidro com suportes construídos com o mesmo material, para a disposição dos bulbos de alho. Para a vedação foi utilizada junta de borracha de silicone resistente a altas temperaturas e não tóxica, de maneira similar ao recipiente anterior, sendo que, para o processo de fechamento, foi empregado tensionador metálico e cabo de aço inox (Figura 12). O sistema apresentou capacidade para conter até dez bulbos de alho sobre um suporte de vidro perfurado, colocado acima da solução salina. Portanto, o sistema da Figura 12 foi o utilizado neste trabalho.



Figura 12. Suportes e recipientes herméticos de vidro para a disposição dos bulbos de alho.

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Método de obtenção do alho negro

Foram selecionados bulbos de alho *in natura* com boa aparência e isentos de danificações. Cada ensaio experimental foi realizado em quadruplicata, em quatro recipientes herméticos de vidro contendo sete bulbos de alho para ensaios a temperaturas de 65 °C e 80 °C e dez bulbos de alho para ensaios a temperatura de 72,5 °C. O processo de fabricação de alho negro foi conduzido em estufa de secagem de alimentos (modelo MA 037, marca Marconi, Brasil), em três temperaturas diferentes, utilizando duas soluções salinas saturadas, uma de NaCl e outra de KCl. Três bulbos de cada recipiente eram pesados periodicamente, o diâmetro e a altura de cada bulbo eram medidos e um bulbo escolhido aleatoriamente entre os restantes era retirado para análise de sólidos totais e atividade de água. Isso se repetia a cada pesagem programada, até que os três últimos bulbos alho, que foram pesados durante todo o experimento, estivessem com a umidade próxima do valor final desejado. Para isso, foram realizados diversos experimentos prévios, de forma a pré-estabelecer um período de processo para cada condição.

Os ensaios foram realizados em estufa com recirculação de ar (resolução de  $\pm 0,5$  °C e homogeneidade de  $\pm 2$  °C) para a manutenção da temperatura durante todo o experimento. A temperatura mais baixa de processo foi de 65 °C, cujas umidades relativas correspondiam a 74,71 % (NaCl) e 79,85 % (KCl), sendo que o alho foi avaliado a cada três dias, ao longo de quinze dias (360 horas). O processo a temperatura de 72,5 °C operou com umidades relativas iguais a 75,32 % (NaCl) e 79,33 % (KCl), sendo o alho avaliado todos os dias ao longo de oito dias (192 horas). Na operação à temperatura de 80 °C, as umidades relativas eram iguais 76,29 % (NaCl) e 78,90 % (KCl), e o alho foi avaliado todos os dias ao longo de cinco dias (120 horas). A Tabela 3 mostra um resumo do planejamento dos ensaios.

Tabela 3. Ensaios realizados, UR do ar (%) e tempo de processo.

	<b>Ensaio 1</b>	<b>Ensaio 2</b>	<b>Ensaio 3</b>	<b>Ensaio 4</b>	<b>Ensaio 5</b>	<b>Ensaio 6</b>
<b>T (°C)</b>	65	65	72,5	72,5	80	80
<b>UR (%)</b>	74,71	79,85	75,32	79,33	76,29	78,90
<b>Tempo (dias)</b>	15	15	8	8	5	5

Os bulbos foram dispostos em cada um dos recipientes herméticos de vidro, sendo utilizados quatro recipientes (quatro replicatas) a cada ensaio (Figura 13).



Figura 13. Alhos dispostos em recipientes herméticos de vidro.

#### 4.2.2. Cinética de secagem, Atividade de água e Difusividade

Para determinar a cinética da transferência de água durante a maturação do alho e calcular sua difusividade, foram realizadas pesagens periódicas dos bulbos de alho, mediu-se a altura e largura dos mesmos usando um paquímetro (marca Stainless Hardened, modelo 806178, Estados Unidos) (Figura 14) e, a cada pesagem, um bulbo foi retirado do recipiente para determinação da atividade de água e do teor de sólidos totais dos bulbilhos, desprovidos de casca e em triplicata.

A variação de peso do bulbo contempla a pesagem da casca e da polpa do alho. Portanto, para quantificar a umidade dos bulbilhos sem casca, era necessário realizar a determinação de seus sólidos totais, destruindo a amostra. Para o estabelecimento das condições iniciais, foi determinado o conteúdo de umidade de amostras do alho fresco utilizado no ensaio. As condições de contorno corresponderam às umidades de equilíbrio ( $X_w^{eq}$ ) determinadas neste trabalho, através da construção de isotermas de dessorção de alho negro e de alho *in natura*. Foram tomados valores médios entre as duas determinações.



Figura 14. Determinação das dimensões características dos bulbos de alho.

Ao final do processo, referente a cada ensaio, o alho negro obtido em cada recipiente foi analisado quanto ao conteúdo de proteínas, açúcares, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante.

#### 4.2.2.1. Modelos matemáticos para o cálculo de Difusividade

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

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

considerando as seguintes condições, inicial e de contorno:

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

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

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

onde  $D_{ef}$  é a difusividade efetiva ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\rho_w$  é a concentração mássica de água ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) e  $t$  é o tempo (s).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

onde  $\theta_w$  é o conteúdo de água residual, adimensional;  $\bar{X}_w$  o teor médio de água no tempo t, kg de água·kg de matéria seca<sup>-1</sup>;  $X_w^{eq}$  a unidade de equilíbrio obtido através das isothermas de sorção, kg de água·kg de matéria seca<sup>-1</sup>;  $X_w^0$  o teor de umidade no t=0, kg de água·kg de matéria seca<sup>-1</sup>;  $Fo$  número de Fourier da Equação (12):

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

onde o raio médio ( $r$ ) do bulbo de alho é um raio equivalente, calculado a partir de uma suposta esfera que teria o mesmo volume do bulbo do alho. Para estimar o volume do bulbo, a forma do mesmo foi aproximada para a de um oblato com eixos  $a$  e  $b$  (Figura 15). A partir das medidas experimentais de  $a$  e  $b$ , calculou-se o raio equivalente segundo a equação (13):

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

onde  $V$  é o volume do esferóide,  $a$  representa o comprimento do semi-eixo maior e  $b$ , o comprimento do semi-eixo menor.

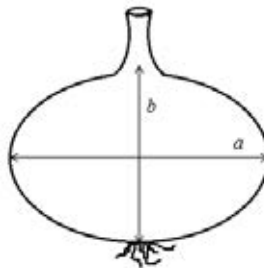


Figura 15. Desenho esquemático de um bulbo de alho como um esferóide oblato e suas dimensões características.

Para a determinação do coeficiente de difusão de acordo com a Equação (11), foi utilizado um software, Prescribed Adsorption – Desorption 2.2 (SILVA & SILVA, 2008), no qual a resolução da equação de difusão considera os 200 primeiros termos da série infinita, sendo atribuído ao coeficiente de difusão um valor inicial próximo de zero (por exemplo,  $1 \times 10^{-20}$ ), e substituídos na solução analítica para calcular o teor de umidade (SILVA & SILVA, 2014). A eficiência do ajuste foi avaliada com base no coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

#### 4.2.2.1.1. Energia de ativação

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



$$D_{ef} = D_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (14)$$

onde  $D_{ef}$  é a difusividade efetiva ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );  $D_0$  a constante equivalente da difusividade quando a temperatura tende ao infinito ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );  $Ea$  a energia de ativação ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $R$  a constante de universal dos gases,  $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  e  $T$  é a temperatura absoluta (K).

### 4.2.3. Isotermas de Sorção

A elaboração das isotermas de sorção para as amostras de alho *in natura* e alho negro foram baseadas no método estático gravimétrico proposto por Jowitt et al. (1987). As umidades relativas foram obtidas com o uso soluções salinas saturadas correspondentes à faixa de atividade de vapor de água de 0,02 a 0,90. Selecionou-se a condição de processo ideal e a partir daí construíram-se isotermas de dessorção, a partir de uma umidade relativa inferior à atividade de água do alho negro processado ( $a_w=0,866$ ). Fatias de alho *in natura* e de alho negro foram pesadas em cápsulas plásticas, perfazendo amostras em torno de 5 gramas, em triplicatas e dispostas sobre suportes em acrílico, de modo a ficarem acima de soluções salinas contidas em recipientes herméticos (Figura 16). Formol comercial (40%) foi utilizado para limpeza dos recipientes e dos suportes em acrílico, a fim de evitar a presença de contaminantes, em específicos fungos. Os sais utilizados foram NaOH, LiCl,  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , NaBr,  $\text{NaNO}_2$ , NaCl, KCl e  $\text{BaCl}_2$ , cujas atividades de água são reportadas por Greenspan (1977), Rizvi (1995) e Lomauro et al. (1985). Os recipientes foram acondicionados em incubadoras BOD a 30 °C (modelo MA 830/A, marca Marconi, Brasil) e 50 °C (modelo TE-391, marca Tecnal, Brasil) (resolução de  $\pm 0,1$  °C e homogeneidade de  $\pm 1$  °C) e estufa com renovação e circulação de ar a 70 °C (modelo MA 037, marca Marconi, Brasil) (resolução de  $\pm 0,5$  °C e homogeneidade de  $\pm 2$  °C). Pesagens periódicas das cápsulas foram realizadas até as amostras entrarem em equilíbrio com o ambiente, com base na mudança do peso que, expresso em base seca, não excedeu 0,1 % ( $0,001 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  sólidos secos) durante um período de 72 horas. Sólidos totais foram analisados após as amostras atingirem o equilíbrio. Modelos matemáticos foram testados para avaliação daquele que melhor se ajusta aos dados experimentais.

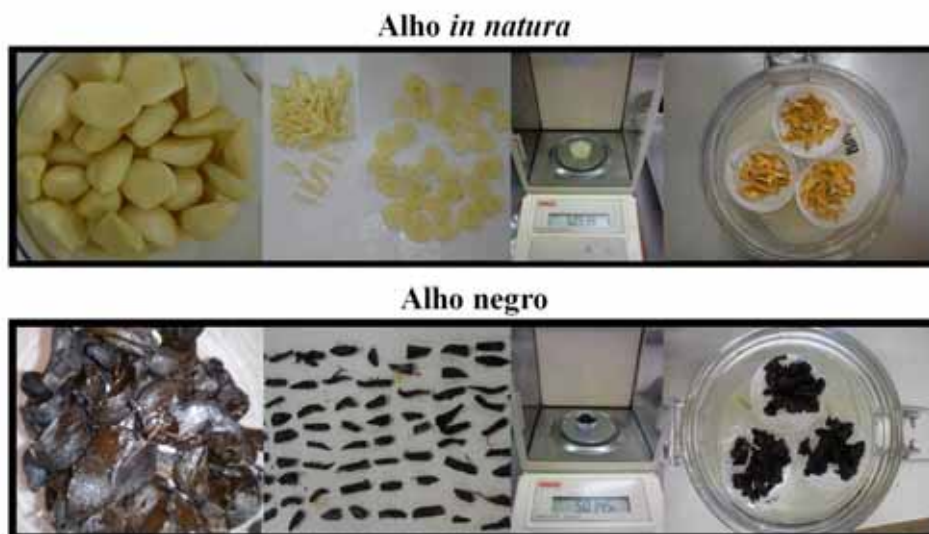


Figura 16. Amostras seccionadas, pesadas e acondicionadas em cápsulas de plástico acondicionadas em recipientes herméticos utilizado para determinação das isotermas.

#### 4.2.3.1. Modelos matemáticos de Isotermas de Sorção

Diversos modelos matemáticos têm sido reportados na literatura para a descrição matemática das isotermas de sorção.

O modelo de BET (Equação 15) destaca-se pelo significado físico de seus parâmetros, pela sua simplicidade na descrição do processo de sorção, além da habilidade de ajustar todas as isotermas de sorção sigmoidais até  $a_w$  0,4 (VAN DEN BERG & BRUIN, 1981).

O modelo da GAB (Equação 16) é uma derivação do modelo de BET, conhecido como o modelo cinético baseado em um filme multicamadas, e mostra habilidade de ajustar isotermas até  $a_w$  0,9 (VAN DEN BERG & BRUIN, 1981).

Os modelos de Halsey (Equação 17) e Oswin (Equação 19) são os mais versáteis em relação às oito equações de dois parâmetros avaliadas por Boquet et al. (1978) com 39 materiais alimentícios. Além disso, o modelo de Henderson (Equação 18) tem encontrado muitas aplicações práticas e é uma das poucas equações que inclui um termo relacionado com a temperatura (VAN DEN BERG & BRUIN, 1981).

O modelo empírico de Peleg (1993) (Equação 20) apresenta 4 parâmetros e geralmente é eficiente ao ser ajustado aos dados experimentais de sorção de alimentos.

Para a descrição matemática das isotermas de sorção, esses seis modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais (Tabela 4).

Tabela 4. Modelos de isotermas de sorção.

Modelo	Equação
BET	$X = \frac{X_m \cdot C \cdot a_w}{(1 - a_w)(1 + (C - 1)a_w)} \quad (15)$
GAB	$X = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w)(1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)} \quad (16)$
Halsey	$X = \left[ \frac{-a}{\ln(a_w)} \right]^{\frac{1}{b}} \quad (17)$
Henderson	$X = \left[ \frac{\ln(1 - a_w)}{a} \right]^{\frac{1}{b}} \quad (18)$
Oswin	$X = a \left[ \frac{a_w}{(1 - a_w)} \right]^b \quad (19)$
Peleg	$X = (a \cdot a_w^b) + (c \cdot a_w^d) \quad (20)$

Onde  $C$ ,  $K$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  são constantes;  $a_w$  é a atividade de água;  $X$  é o conteúdo de umidade em base seca (kg água/kg matéria seca) e  $X_m$  é o conteúdo de umidade da monocamada em base seca (kg água/kg matéria seca).

A eficiência do ajuste foi avaliada com base no coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e no módulo relativo,  $P$ , definido pela Equação 21 (LOMAURO et al., 1985).

$$P(\%) = \frac{100}{n} \sum_1^n \frac{|y^{exp} - y^{calc}|}{y^{exp}} \quad (21)$$

onde  $y^{exp}$  representa o valor experimental,  $y^{calc}$  o valor calculado e o símbolo  $n$  representa o número de observações. O software utilizado foi STATISTICA 7.0 (STATSOFT, 2007), no qual ajusta as funções não lineares, para determinar as constantes das isotermas (Equação 15 a 20). Segundo Lomauro et al. (1985), o módulo do valor de  $P$  abaixo de 10 % é um indicativo de um bom ajuste para fins experimentais.

#### 4.2.4. Métodos Analíticos

##### 4.2.4.1. Sólidos Totais

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



Figura 17. Estufa a vácuo.

##### 4.2.4.2. Atividade de água

A determinação da atividade de água do alho foi realizada em triplicata, em higrômetro elétrico da marca NOVASINA, modelo Aw Sprint, fabricado pela Axair Ltd., Suíça (Figura 18). As medidas foram conduzidas à temperatura de 25 °C, utilizando filtro REDOX para evitar contaminação do sensor do aparelho pelos compostos voláteis presentes no alho.



Figura 18. Medidor de atividade de água.

#### 4.2.4.3. Cor

A determinação da cor foi realizada em quadruplicata, em espectrofotômetro de bancada (modelo ColorFlex45/0, marca Hunterlab, Estados Unidos), usando versão 4.10 do Software Universal com as seguintes configurações: iluminante D65, observador a 10° e leitura dos valores absolutos de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  (Figura 19) (HUNTERLAB, 2007).



Figura 19. Espectrofotômetro de bancada para análise de cor.

O modelo de cor uniforme definido pela CIE usa os valores conhecidos como  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  e o sistema é chamado CIE  $L^*a^*b^*$  (ou CIELAB).  $L^*$  é a dimensão da claridade, onde  $L^*=100$  representa o branco e  $L^*=0$ , o preto. O parâmetro  $a^*$  representa o valor entre o verde ( $-a^*$ ) e o vermelho ( $+a^*$ ), enquanto que o  $b^*$  representa o valor entre o amarelo ( $+b^*$ ) e o azul ( $-b^*$ ). Além dos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  a cor foi avaliada através da cromaticidade, representada por  $C^*$ , e do grau de tonalidade, representado pelo ângulo hue ( $h^*$ ), definidos segundo:

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (22)$$

$$h^* = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (23)$$

#### 4.2.4.4. Proteína

A determinação de proteínas foi realizada em triplicata, com aproximadamente 0,2 g de amostra. A fração protéica foi determinada pelo método de Kjeldahl (A.O.A.C., 1984), onde o nitrogênio protéico encontrado nas amostras foi multiplicado pelo fator de conversão 6,25, para reportar o resultado em porcentagem de proteína (Figura 20).

$$\% \text{ Proteína} = \% \text{ Nitrogênio} \times 6,25 \quad (24)$$

A porcentagem de nitrogênio foi determinada através da Equação 25.

$$\% \text{ Nitrogênio} = \left( \frac{\left( \frac{\text{Volume titulado de HCl (Amostra)}}{\text{Volume titulado de HCl (Branco)}} \right) \times \text{Normalidade do HCl} \times 0,014}{\text{Peso da Amostra}} \right) \times 100 \quad (25)$$

Sendo que a normalidade do ácido clorídrico foi obtida em triplicata através de sua padronização (Equação 26) no qual efetuou a titulação do mesmo utilizando-se uma micro bureta. Em um erlenmyer foi adicionado 0,1 g do indicador alaranjado de metila 2 % e 10 mL de uma solução de carbonato de sódio preparada com 1,06 g de carbonato de sódio seco por 2 horas em mufla a 200 °C e diluído em 1000 mL de água destilada.

$$\text{Normalidade do HCl} = \left( \frac{10}{\text{Volume médio de HCl titulado}} \right) \times 0,02 \text{ N} \quad (26)$$



Figura 20. Equipamento destilador de Kjeldahl.

#### 4.2.4.5. Açúcares Totais e Redutores

A determinação de açúcares redutores e totais foi realizada em triplicata, utilizando metodologia de titulação de óxido-redução, metodologia de Lane e Eynon (AOAC, 1970). Amostras de aproximadamente 8 g de alho *in natura* e 2 g de alho negro, trituradas, foram parcialmente diluídas e neutralizadas com solução de NaOH 0,1 N até pH aproximadamente 7,0 com auxílio de aparelho medidor de pH (modelo TEC-5, marca Tecnal, Brasil). A seguir foram transferidas para balão de 100 mL e clarificadas com volumes iguais de acetato de zinco 1 M e de ferrocianeto de potássio 0,25 M sendo, 5 mL de cada para o alho *in natura* e 10 mL de cada para o alho negro. O volume foi completado e a solução, filtrada. O filtrado foi utilizado para quantificação de açúcares redutores e para preparação da solução de açúcares totais. Em balão 100 mL, 50 mL do filtrado foi submetida à hidrólise ácida pela adição de 5 mL de ácido clorídrico e aquecimento a 68-70 °C, por cinco minutos em banho maria (modelo TE-056, marca Tecnal, Brasil). Após seu resfriamento e neutralização com solução de NaOH 40 %, o volume foi completado. As soluções de açúcares redutores e de açúcares totais foram tituladas com volume conhecido de licor de Fehling, padronizado com solução de glicose. A titulação foi realizada em equipamento para análise de açúcares redutores, Redutec (modelo TE-0861, marca Tecnal, Brasil) (Figura 21).



Figura 21. Equipamento de determinação de açúcares redutores (Redutec).

O conteúdo de açúcares redutores foi expresso em glicose e o de açúcares não-redutores, em sacarose. Os açúcares não redutores foram calculados através da diferença entre o teor de açúcares totais e o teor de açúcares redutores, multiplicada pelo fator de 0,95.

#### **4.2.5. Determinação de Compostos Fenólicos Totais (CFT) e Atividade Antioxidante (AA) pela captura do radical livre DPPH**

##### **4.2.5.1. Extração de compostos bioativos**

O estabelecimento do método de extração de compostos bioativos foi conduzido com base na otimização da extração de compostos fenólicos totais, a partir de testes preliminares.

Nos ensaios preliminares, quatro diferentes soluções aquosas foram testadas para o estabelecimento do melhor método de extração dos compostos fenólicos totais do *alho in natura* e do alho negro: metanol 80 % (primeira e segunda extração); acetona 70 % (primeira e segunda extração); metanol 50 % (primeira extração) + acetona 70 % (segunda extração) e acetona 50 % (primeira extração) + metanol 70 % (segunda extração). O alho negro utilizado neste processo foi processado à temperatura constante de 80 °C, em estufa de secagem de alimentos durante 5 dias, em duplicata, ou seja, em dois recipientes herméticos de vidro com umidade relativa controlada por solução salina saturada de NaCl e em dois recipientes com solução salina saturada de KCl.

Para o alho *in natura* e para o alho negro a solução extratora que apresentou maior eficiência de extração para os compostos fenólicos totais foi metanol 50 % (primeira extração) + acetona 70 % (segunda extração), sendo utilizada nos ensaios para determinação dos compostos fenólicos totais e determinação da atividade antioxidante pela captura do radical livre DPPH.

A partir dos resultados desses testes, o método de extração foi estabelecido, como descrito a seguir:

Pesou-se em torno de 2,5 gramas para o alho *in natura* e 1 grama para o alho negro em tubos de polipropileno de 50 mL utilizando balança analítica (modelo AY200, marca



Shimadzu, Estados Unidos), em seguida as amostras foram homogeneizadas com 10 mL de solução extratora (metanol 50 %) durante 1 minuto a velocidade máxima de 3.800 rpm num agitador de tubos tipo vortex (modelo AP-56, marca Phoenix, Brasil) e permaneceram em equipamento de ultrassom (modelo CE-160, marca CienlaB, Brasil) durante 15 minutos. Os extratos foram centrifugados em centrífuga (modelo Jouan BR4i multifunction, marca Thermo electron corporation, França) a 9.000 rpm durante 20 minutos a 20 °C. Recolheu-se o sobrenadante em balão volumétrico de 50 mL (Figura 22) e realizou-se, de maneira similar, uma segunda extração com acetona (70 %). O extrato foi coletado no mesmo balão e o volume foi completado com solução metanol 50 % + acetona 70 %, preparada numa relação de 1:1.



Figura 22. Extratos de alho *in natura* e alho negro.

#### 4.2.5.2. Compostos Fenólicos Totais (CFT)

O reagente de Folin-Ciocalteu é uma solução composta a partir de molibdato de sódio, tungstato de sódio, ácido fosfórico, ácido clorídrico e sulfato de lítio. A química desses compostos é complexa. Forma-se uma mistura de heteropolifosfotungstato-molibdatos, de coloração amarela que, em meio básico, oxidam facilmente os fenolatos e, ao serem reduzidos, formam compostos de coloração azul (SINGLENTON et al., 1974).

Os compostos fenólicos totais foram determinados pelo método de Folin-Ciocalteu. A metodologia utilizada foi a descrita por Asami et al. (2003).

Alíquotas de 0,2 mL dos extratos foram transferidas para balões volumétricos de 5 mL, seguindo-se adição de 0,06 mL do reagente Folin-Ciocalteu. As soluções foram homogeneizadas e deixadas em repouso por 5 minutos. Em seguida, foram adicionados 2 mL de solução carbonato de sódio 7 %, completou os balões com água destilada e foram novamente homogeneizados e aquecidos a 40 °C durante 30 minutos em banho maria (modelo CE-160, marca CienlaB, Brasil), com ausência de luz. O branco foi preparado de maneira similar às amostras.

A absorvância foi lida a 732 nm, em espectrofotômetro (modelo DU 640, marca Beckman Coulter, Estados Unidos). Os compostos fenólicos totais foram quantificados usando curva de calibração preparada com solução padrão de ácido gálico (APÊNDICE A). Os resultados foram expressos em equivalente de ácido gálico (miligramas de ácido gálico/g de matéria seca). As análises foram realizadas em triplicata (Figura 23).

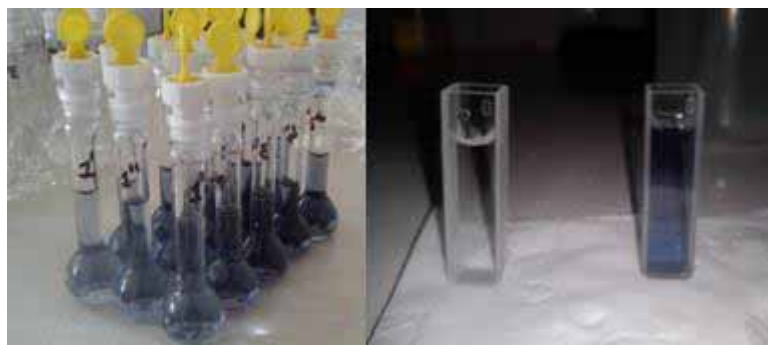


Figura 23. Balões volumétricos e cubetas de vidro utilizados para determinação de compostos fenólicos totais.

#### **4.2.5.3. Determinação da Atividade Antioxidante (AA) pela captura do radical livre DPPH**

O método aqui descrito é baseado na captura do radical livre DPPH (RUFINO et al., 2007a), utilizando, no entanto, uma solução de Trolox para construção da curva padrão (RUFINO et al., 2007b)

A partir dos extratos obtidos, prepararam-se três diluições diferentes em triplicata (100 %, 80 % e 60 %). Em ambiente escuro, transferiu uma alíquota de 100 µL de cada diluição do

extrato para balões de 5 mL, adicionou-se 4,5 mL da solução radical DPPH 0,06 mM (Dissolveu 0,0060 g de DPPH em álcool metílico e completou o volume para 250 mL em um balão volumétrico com álcool metílico, e homogeneizou-se), e o volume foi completado com a solução controle utilizada na extração (50 % Metanol + 70 % Acetona, 1:1) e homogeneizou-se. Utilizou-se álcool metílico, como branco, para calibrar o espectrofotômetro (modelo DU 640, marca Beckman Coulter, Estados Unidos). As leituras (515 nm) foram monitoradas a cada minuto, onde se observou a redução da absorvância até sua estabilização. Com isso foi estabelecido o tempo de 40 minutos. Realizaram-se as leituras da absorvância inicial e final, esta última no tempo estabelecido. A atividade antioxidante por DPPH foi quantificada usando curva de calibração preparada com solução padrão de Trolox 2 mM (6-Hidroxi-2,5,7,8-tetrametilchroman-2-ácido carboxílico) (Dissolveu 0,025 g de Trolox em álcool metílico e completou o volume para 50 mL em um balão volumétrico com álcool metílico, e homogeneizou-se). Uma curva padrão é exemplificada no APÊNDICE B. A partir da curva padrão, foi calculada a redução de absorvância correspondente a 500  $\mu$ M de Trolox. Esse valor foi substituído na função da reta gerada para cada uma das replicatas de amostra, nas três diluições. Portanto, cada amostra apresenta uma diluição correspondente a 500  $\mu$ M de Trolox, com a qual calcula-se a concentração equivalente de Trolox na massa da amostra.

Os resultados foram expressos em  $\mu$ M de Trolox/g de matéria seca. As análises foram realizadas em triplicata (Figura 24).



Figura 24. Balões volumétricos e cubetas de vidro utilizados para determinação da atividade antioxidante.

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

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

$$\Delta C(\%) = \frac{C_f}{C_i} \frac{M_f}{M_i} \times 100 \quad (27)$$

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

#### 4.2.6. Análise sensorial

A validação ética da análise sensorial foi aprovada pelo Comitê de Ética em Pesquisa do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (parecer n. 275.034). O experimento foi realizado no laboratório de análise sensorial do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos do mesmo.

O tratamento selecionado para ser testado sensorialmente foi aquele com bulbos de alho negro obtido pelo processo conduzido a 80 °C e utilizando a solução salina de KCl.

Para o preparo da pasta de alho negro realizou-se a homogeneização dos ingredientes, sendo bulbilhos de alho negro, creme de leite e manteiga. A amostra foi mantida refrigerada para sua conservação.

Foi aplicado um teste afetivo para avaliar a pasta de alho negro em relação aos atributos: aparência, cor, textura, sabor e aceitabilidade global. Foram recrutados 53 provadores, não treinados, dentre os alunos/funcionários/docentes do IBILCE/UNESP. Para expressar sua opinião a respeito da amostra os provadores utilizaram uma escala hedônica estruturada de 9 pontos, com os extremos desgostei muitíssimo (1) e gostei muitíssimo (9)

(FARIA & YOTSUYANAGI, 2008). As amostras foram servidas em copos descartáveis juntamente com bolacha e água em cabines individuais com luz branca (Figura 25). Uma ficha foi entregue ao provador, na qual foram anotadas as avaliações para cada atributo e intenção de compra do produto (ANEXO).



Figura 25. Disposição da amostra de pasta de alho negro.

Para garantir a integridade do produto, análises microbiológicas foram realizadas na pasta de alho negro, de acordo com metodologia de Vanderzant & Slittstoesser (1996), sendo analisadas Coliformes Termotolerantes e *Salmonella*; atendendo os parâmetros da Resolução - RDC nº12, de 2 de janeiro de 2001 da ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, além de Coliformes Totais e *Clostridium sulfito redutor*.

#### **4.2.7. Análise estatística**

Para avaliar os resultados analíticos, aplicou-se análise de variância (ANOVA) aos dados obtidos experimentalmente. A comparação entre todos os resultados, dois a dois, foi realizada com base no teste de Tukey, considerando-se um nível de significância  $p < 0,05$  para comparação das médias. Para tanto, foi utilizado o programa computacional didático livre SISVAR 5.0 (FERREIRA, 2011).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Cinética do processo de secagem durante o envelhecimento do Alho Negro

A cinética de desidratação foi determinada através de pesagens periódicas dos bulbos de alho e da análise de umidade e atividade de água nas amostras. Com a presença da casca, a variação de umidade pode apresentar alguma divergência, uma vez que a determinação de umidade é feita apenas na polpa dos dentes de alho, após a retirada da casca. Portanto, o conteúdo de água e a atividade de água foram determinados no alho negro ao longo do tempo de processo, em uma amostra retirada a cada tempo pré-determinado. Para a determinação do tempo de processo, a cor e o sabor foram monitorados em ensaios preliminares, com o intuito de obter um produto com característica de alho negro. Quando o desenvolvimento da cor e a diminuição da umidade mostraram que o alho já havia adquirido as características de alho negro e que um tratamento mais prolongado tornaria o produto demasiadamente desidratado e com sabor amargo, no caso das temperaturas de 72,5 °C e 80 °C, o processo foi interrompido. Com isso, a cor foi padronizada em  $L^* \cong 10$ , e essa avaliação resultou em números iguais de dias de processamento para cada temperatura, independente na umidade relativa.

O processo de fabricação de alho negro conduzido a 65 °C nas umidades relativas iguais a 74,71 % (NaCl) e 79,85 % (KCl), foi avaliado ao longo de quinze dias (360 horas), enquanto o processo a 72,5 °C nas umidades relativas iguais 75,32 % (NaCl) e 79,33 % (KCl), foi avaliado ao longo de oito dias (192 horas) e, por fim, a 80°C, nas umidades relativas iguais 76,29 % (NaCl) e 78,90 % (KCl), foi avaliado ao longo de cinco dias (120 horas).

Realizou-se a pesagem periódica de três bulbos de alho e mediu-se a altura e largura dos mesmos com paquímetro, além de determinar o teor de sólidos totais dos bulbilhos, em triplicata. As dimensões dos alhos, ao longo do processo, foram aproximadamente constantes, uma vez que a casca do alho não acompanha a retração da polpa. Isso pode ser constatado na Tabela 5 (item 5.2), onde o desvio padrão das medidas de diâmetro e altura é muito baixo. As medidas compreenderam a tomada das dimensões de três bulbos de alho, em quatro replicatas (quatro recipientes), em cada tempo de processo, o que significou de 72 a 108 medidas.

A desidratação do alho, durante o processo, é representada graficamente pela umidade ( $\text{kg água} \cdot \text{kg}^{-1}$  matéria seca) em função do tempo (Figuras 26 e 27), para o processamento a 65 °C. A diminuição do conteúdo de água apresenta funcionalidade linear e grande

homogeneidade entre os recipientes, o que pode ser constatado pela proximidade entre os quatro pontos experimentais. Quando processado nos recipientes contendo NaCl, o alho negro perdeu, em 15 dias, 63 % da quantidade de água inicialmente presente no alho fresco, enquanto que nos recipientes contendo KCl, houve uma redução de 53%. A umidade final, em base úmida, foi  $42,16 \pm 0,80 \text{ kg} \cdot 100 \text{ kg}^{-1}$  de alho negro, quando processado a 74,71 % UR (NaCl) e  $45,60 \pm 0,76 \text{ kg} \cdot 100 \text{ kg}^{-1}$  de alho negro, quando processado a 79,85 % UR (KCl).

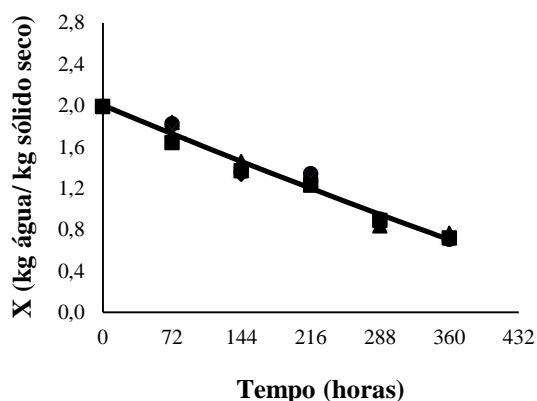


Figura 26. Cinética de secagem do alho negro durante processo a 65 °C e 74,71 % UR (NaCl). Média de três amostras em quatro replicatas: ♦(1), ●(2), ▲(3) e ■(4)

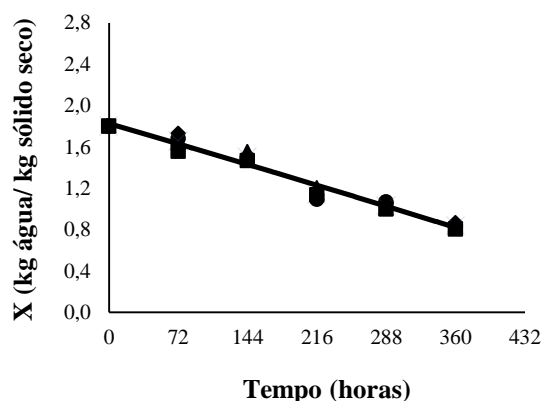


Figura 27. Cinética de secagem do alho negro durante processo a 65 °C e 79,85 % UR (KCl). Média de três amostras em quatro replicatas: ♦(1), ●(2), ▲(3) e ■(4)

A atividade de água foi determinada durante o processo de fabricação do alho negro. A umidade de sorção de equilíbrio em função da atividade de água é apresentada para 65 °C, na Figura 28 (74,71 % UR, NaCl) e 29 (79,85 % UR, KCl), em quatro replicatas. A atividade de água, em recipientes com NaCl, caiu de 0,976 a 0,877 durante o mesmo período, enquanto que nos recipientes com KCl, variou de 0,966 para 0,873. As diferenças observadas nas umidades e atividades de água iniciais, entre os ensaios, se devem à utilização de lotes diferentes de alho ou de diferentes tempos de armazenamento, uma vez que não era possível conduzir experimentos simultaneamente.

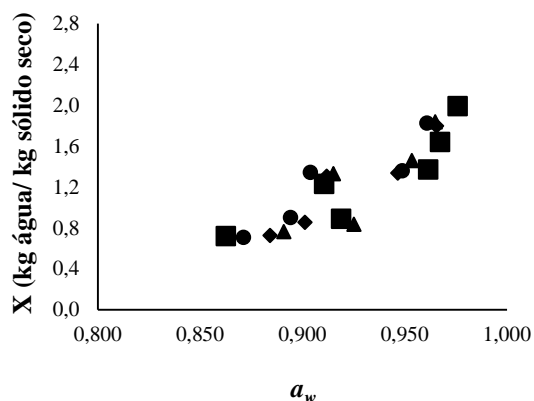


Figura 28. Isoterma de alho determinada durante quinze dias de processo a 65 °C e 74,71 % UR (NaCl). Média de três amostras em quatro replicatas: ♦(1), ● (2), ▲(3) e ■ (4)

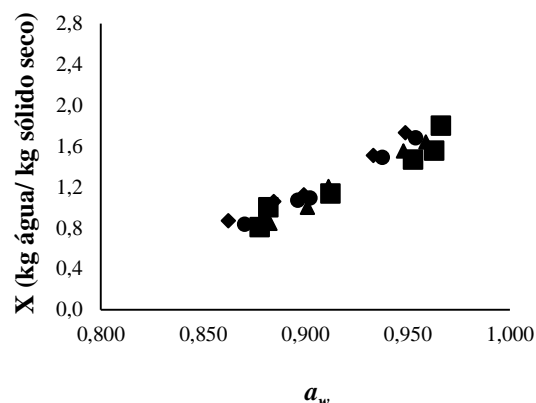


Figura 29. Isoterma de alho determinada durante quinze dias de processo a 65 °C e 79,85 % UR (KCl). Média de três amostras em quatro replicatas: ♦(1), ● (2), ▲(3) e ■ (4)

As Figuras 30 e 31 representam o processamento a 72,5 °C. A diminuição do conteúdo de água também apresenta funcionalidade linear e grande homogeneidade entre os recipientes. Quando processado nos recipientes contendo NaCl, o alho negro perdeu, em 8 dias, de maneira similar ao tratamento anterior, 63 % da quantidade de água inicialmente presente no alho fresco, enquanto que nos recipientes contendo KCl, houve uma redução de 53%. A umidade final, em base úmida, foi  $41,11 \pm 0,70 \text{ kg} \cdot 100 \text{ kg}^{-1}$  de alho negro, quando processado a 75,32 % UR (NaCl) e  $45,31 \pm 0,68 \text{ kg} \cdot 100 \text{ kg}^{-1}$  de alho negro, quando processado a 79,33 % UR (KCl).

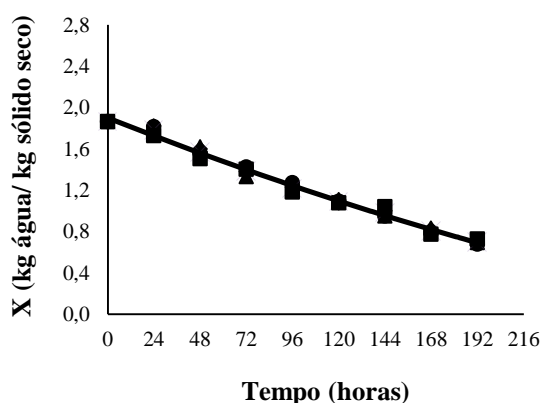


Figura 30. Cinética de secagem do alho negro durante processo a 72,5 °C e 75,32 % UR (NaCl). Média de três amostras em quatro replicatas: ♦(1), ● (2), ▲(3) e ■ (4)

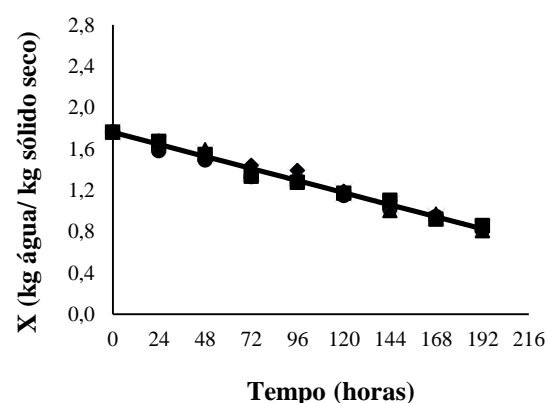


Figura 31. Cinética de secagem do alho negro durante processo a 72,5 °C e 79,33 % UR (KCl). Média de três amostras em quatro replicatas: ♦(1), ● (2), ▲(3) e ■ (4)



A umidade de sorção de equilíbrio em função da atividade de água, para os tratamentos a 72,5 °C, é apresentada na Figura 32 (75,32 % UR, NaCl) e Figura 33 (79,33 % UR, KCl), em quatro replicatas. A atividade de água, em recipientes com NaCl, caiu de 0,977 a 0,874, enquanto que nos recipientes com KCl, variou de 0,979 para 0,903.

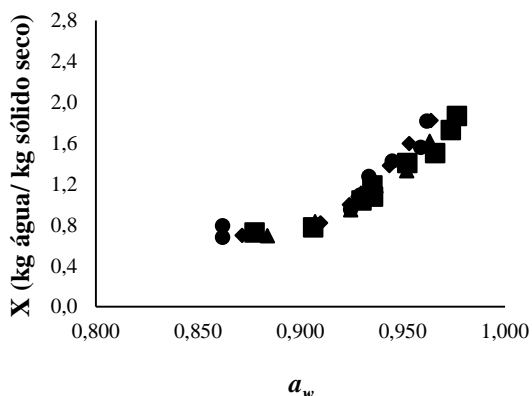


Figura 32. Isoterma de alho determinada durante oito dias de processo a 72,5 °C e 75,32 % UR (NaCl). Média de três amostras em quatro replicatas:  $\blacklozenge$  (1),  $\bullet$  (2),  $\blacktriangle$  (3) e  $\blacksquare$  (4)

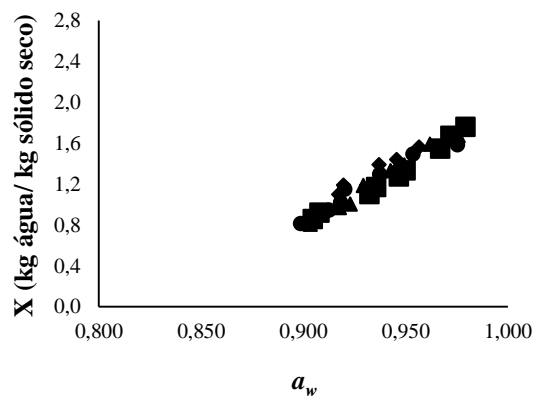


Figura 33. Isoterma de alho determinada durante oito dias de processo a 72,5 °C e 79,33 % UR (KCl). Média de três amostras em quatro replicatas:  $\blacklozenge$  (1),  $\bullet$  (2),  $\blacktriangle$  (3) e  $\blacksquare$  (4)

As Figuras 34 e 35 representam o processamento a 80 °C. A diminuição do conteúdo de água apresentou funcionalidade exponencial e grande homogeneidade entre os recipientes. Quando processado nos recipientes contendo NaCl, o alho negro perdeu, em 5 dias, 71 % da quantidade de água inicialmente presente no alho fresco, enquanto que nos recipientes contendo KCl, houve uma redução de 62%. A umidade final, em base úmida, foi  $42,04 \pm 1,23 \text{ kg} \cdot 100 \text{ kg}^{-1}$  de alho negro, quando processado a 76,29 % UR (NaCl) e  $46,75 \pm 0,26 \text{ kg} \cdot 100 \text{ kg}^{-1}$  de alho negro, quando processado a 78,90 % UR (KCl).

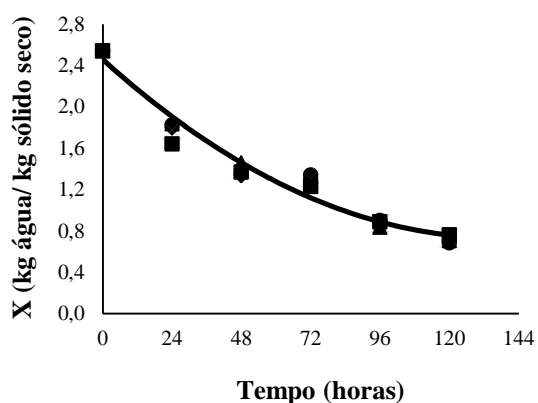


Figura 34. Cinética de secagem do alho negro durante processo a 80 °C e 76,29 % UR (NaCl). Média de três amostras em quatro replicatas:  $\blacklozenge$ (1),  $\bullet$ (2),  $\blacktriangle$ (3) e  $\blacksquare$ (4)

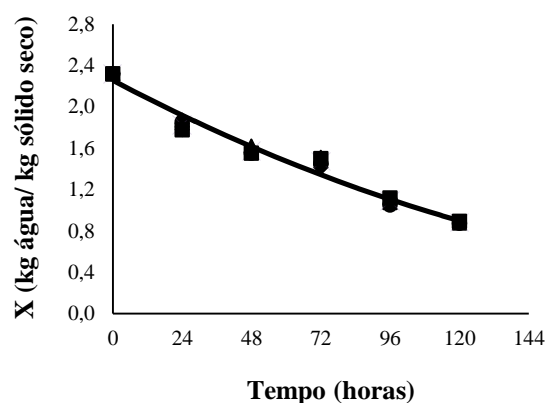


Figura 35. Cinética de secagem do alho negro durante processo a 80 °C e 78,90 % UR (KCl). Média de três amostras em quatro replicatas:  $\blacklozenge$ (1),  $\bullet$ (2),  $\blacktriangle$ (3) e  $\blacksquare$ (4)

A atividade de água, em recipientes com NaCl, caiu de 0,972 a 0,895, enquanto que nos recipientes com KCl, variou de 0,964 para 0,901. A umidade de sorção de equilíbrio, em função da atividade de água, é apresentada na Figura 36 e 37, em quatro replicatas. Essas isotermas de desorção de alho a 80 °C representam a evolução da variação da atividade de água conforme o material se transforma, uma vez que durante o processo há a ocorrência de diversas reações.

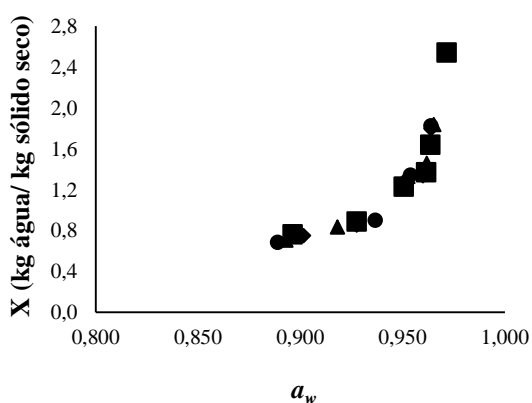


Figura 36. Isoterma de alho determinada durante cinco dias de processo a 80 °C e 76,29 % UR (NaCl). Média de três amostras em quatro replicatas:  $\blacklozenge$ (1),  $\bullet$ (2),  $\blacktriangle$ (3) e  $\blacksquare$ (4)

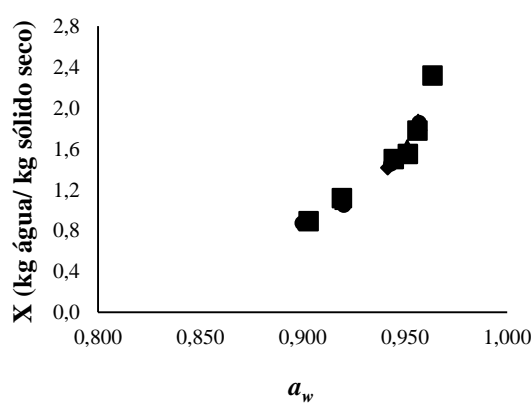


Figura 37. Isoterma de alho determinada durante cinco dias de processo a 80 °C e 78,90 % UR (KCl). Média de três amostras em quatro replicatas:  $\blacklozenge$ (1),  $\bullet$ (2),  $\blacktriangle$ (3) e  $\blacksquare$ (4)

Constata-se, portanto, que o alho negro sofreu considerável redução em seu conteúdo de água, durante o processo de envelhecimento nas condições utilizadas neste trabalho. Além disso, a pequena diferença de umidade relativa proporcionada pelos dois sais utilizados no

processamento causou diferenças importantes na cinética de desidratação, que foi avaliada através da difusão da água, para efeito de comparação. Entretanto, nas temperaturas mais baixas, 65 e 72,5 °C, o comportamento da curva de secagem não foi exponencial, sendo, portanto, mal descrito pelo modelo de difusão. A 80 °C, uma função exponencial da umidade (base seca) em função do tempo pôde ser observada, fazendo da equação de difusão um modelo eficiente para representar o processo.

## 5.2. Difusividade

Para determinação da difusividade de acordo com o modelo de difusão, a solução analítica da equação de Fick, integrada para esferas (Equação 11) foi ajustada aos dados experimentais de umidade. Com os valores de umidade obtidos da cinética de secagem, foram calculados os valores médios do conteúdo de água residual ( $\theta_w$ ), em base seca, para cada um dos tratamentos. Para tanto, as umidades de equilíbrio foram obtidas das isotermas de alho determinadas neste trabalho, a 50, 60 e 70 °C, com base no ajuste do modelo de BET aos dados experimentais. Este foi escolhido por ser um modelo teórico que representou razoavelmente bem as curvas de sorção. O modelo de GAB apresentou ajuste superior na maioria dos casos, porém, foi inadequado para representar bem a isoterma a 50 °C, do alho negro. De posse das curvas de sorção, as umidades de equilíbrio foram interpoladas (para 65 °C) e extrapoladas (para 72,5 °C e 80 °C). Foram, então, tomados os valores médios obtidos nas isotermas de alho *in natura* e de alho negro.

A dimensão característica do bulbo de alho, utilizada na Equação 11, foi um raio médio calculado de acordo com a Equação 13, a partir das medidas de diâmetro e altura dos bulbos (Tabela 5).

Tabela 5. Valores médios das dimensões dos bulbos de alho seguidos pelos desvios padrão e raio médio, segundo Equação 13.

<b>Temperatura/sais</b>	<b>Diâmetro (cm)</b>	<b>Altura (cm)</b>	<b>Raio (cm)</b>
65 °C/NaCl	6,26 ± 0,04	4,31 ± 0,03	2,76
65 °C/KCl	6,05 ± 0,02	4,15 ± 0,01	2,67
72,5 °C/NaCl	6,08 ± 0,04	4,55 ± 0,02	2,76
72,5 °C/KCl	6,08 ± 0,04	4,40 ± 0,01	2,73
80 °C/NaCl	6,01 ± 0,04	4,45 ± 0,04	2,72
80 °C/KCl	5,85 ± 0,07	4,25 ± 0,07	2,63

Os gráficos representados pelas Figuras 38, 39 e 40 comparam o conteúdo médio de umidade, em base seca ( $\bar{X}_w$ ), medido e calculado de acordo com a Equação 11. Verificou-se o decréscimo do conteúdo de água em todos os ensaios.

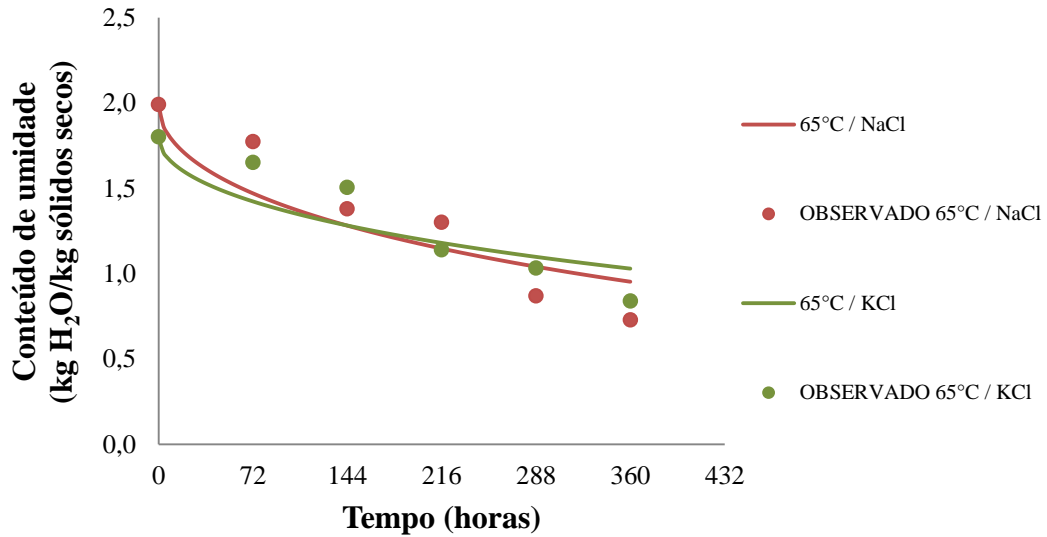


Figura 38. Comparação entre conteúdo de umidade (em base seca) observado e calculado segundo Equação 11, para processos a 65 °C/NaCl e 65 °C/KCl, durante 360 h.

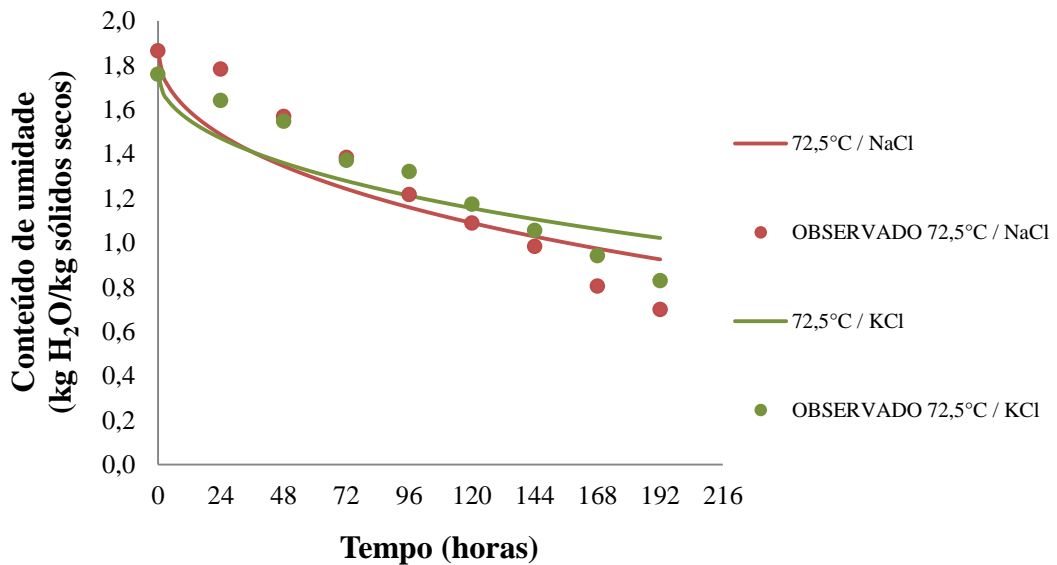


Figura 39. Comparação entre conteúdo de umidade (em base seca) observado e calculado segundo Equação 11, para processos a 72,5 °C/NaCl e 72,5 °C/KCl, durante 192 h.

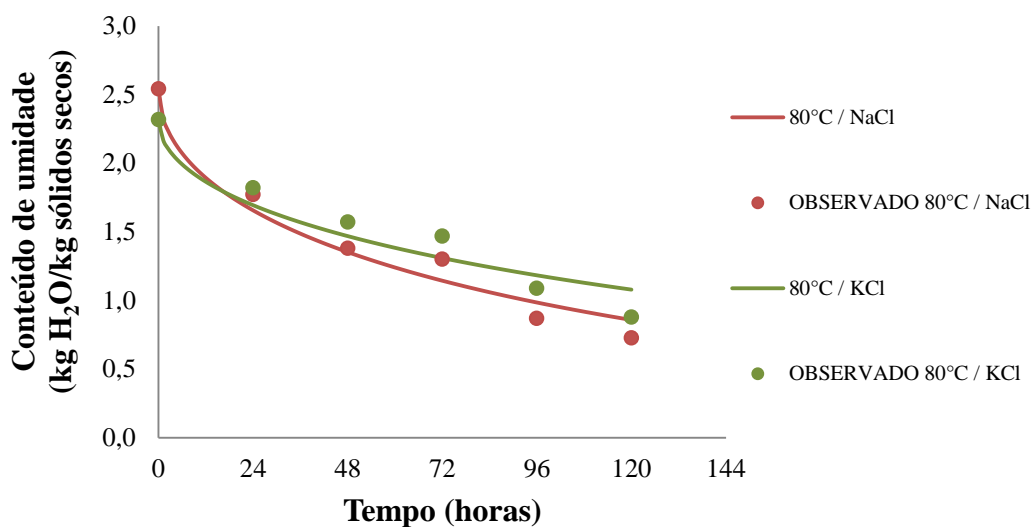


Figura 40. Comparação entre conteúdo de umidade (em base seca) observado e calculado segundo Equação 11, para processos a 80 °C/NaCl e 80 °C/KCl, durante 120 h.

A solução analítica da equação de Fick (Equação 11), ajustada aos dados experimentais, resultou nos coeficientes efetivos de difusão de água determinados separadamente com a umidade do alho medida em cada recipiente (Tabela 6) e determinados a partir das médias das umidades medidas nos quatro recipientes (Tabela 7). Ao comparar os valores dos coeficientes de difusão obtidos pela média dos recipientes com o valor obtido pelo cálculo através das médias das umidades, observa-se que os valores são praticamente iguais (Tabela 6 e 7), o que demonstra a excelente reprodutibilidade dos resultados experimentais conduzidos nos diferentes recipientes.

Observa-se que para as diferentes temperaturas 65, 72,5 e 80 °C houve o decréscimo do coeficiente efetivo de difusão referente aos bulbos expostos à umidade relativa mais alta, proporcionada pelo KCl. Porém, ao comparar os coeficientes de difusão nas diferentes temperaturas de processo, observa-se considerável aumento entre as temperaturas de 65 e 80 °C, crescendo de  $2,43 \times 10^{-11}$  para  $1,27 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , quando envelhecido em ambiente condicionado por NaCl e de  $1,52 \times 10^{-11}$  a  $6,92 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , com KCl (Tabela 6). Os coeficientes de determinação para o ajuste ( $R^2$ ) apresentam valores  $\geq 0,95$  para 80 °C, NaCl, e  $\geq 0,91$  para 80 °C, NaCl, mostrando que a equação de difusão foi capaz de representar o processo de desidratação durante o envelhecimento do alho. A 72,5 °C, o ajuste do modelo aos dados experimentais foi considerado aceitável, pois apresentou  $R^2 \geq 0,85$ . Na temperatura

de 65 °C, o modelo de difusão não foi considerado adequado, uma vez que os ajustes aos dados experimentais apresentaram ( $R^2$ ) abaixo de 0,85 (LOMAURO et al., 1985).

Tabela 6. Coeficientes efetivos de difusão de água em alho, determinado em cada recipiente e seus respectivos  $R^2$ ; médias e desvio padrão das quatro determinações.

Temperatura /sais	80 °C /NaCl		80 °C /KCl		72,5 °C /NaCl		72,5 °C /KCl		65 °C /NaCl		65 °C /KCl	
	$D_{ef} \times 10^{-10}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$R^2$	$D_{ef} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$R^2$	$D_{ef} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$R^2$	$D_{ef} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$R^2$	$D_{ef} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$R^2$	$D_{ef} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$R^2$
Recipiente 1	1,27	0,97	7,16	0,95	4,05	0,87	2,53	0,95	2,48	0,85	1,41	0,81
Recipiente 2	1,25	0,96	7,12	0,93	4,13	0,86	3,10	0,91	2,34	0,83	1,52	0,83
Recipiente 3	1,22	0,95	6,59	0,91	4,24	0,88	2,74	0,85	2,23	0,82	1,44	0,81
Recipiente 4	1,33	0,99	6,82	0,94	4,25	0,89	2,80	0,89	2,67	0,91	1,73	0,87
Média ±	1,27 ±		6,92 ±		4,17 ±		2,79 ±		2,43 ±		1,52 ±	
Desvio Padrão	0,05		0,27		0,10		0,24		0,19		0,14	

Onde  $D_{ef}$  é o Coeficiente efetivo de difusão (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>).

Tabela 7. Coeficientes efetivos de difusão obtidos a partir das médias das umidades de todas as replicatas (quatro recipientes) e respectivos  $R^2$

80 °C /NaCl		80 °C KCl		72,5 °C NaCl		72,5 °C /KCl		65 °C /NaCl		65 °C /KCl	
$D_{ef} \times 10^{-10}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$R^2$	$D_{ef} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$R^2$	$D_{ef} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$R^2$	$D_{ef} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$R^2$	$D_{ef} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$R^2$	$D_{ef} \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$R^2$
1,27	0,97	6,92	0,93	4,18	0,88	2,79	0,88	2,43	0,86	1,52	0,84

Onde  $D_{ef}$  é o Coeficiente efetivo de difusão (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>).

Grande influência da temperatura sobre a difusividade de água no alho também foi observada por Sharma & Prasad (2004). Os autores secaram dentes de alho fresco da variedade *Mainpuri* utilizando a técnica de secagem convectiva com microondas e,

empregando uma potência de 10 – 40 W, temperatura do ar de 40, 50, 60 e 70 °C e velocidade de ar de 1 - 2 m·s<sup>-1</sup>. Obtiveram valores de difusividade entre 1,29×10<sup>-10</sup> a 31,68×10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>, sendo que a temperatura influenciou fortemente a difusividade, aumentando de 6-7 vezes com o aumento da temperatura do ar de 40 a 70 °C, na menor potência (10 W). Por outro lado, conforme a potência foi aumentada, a influência da temperatura decresceu.

Pezzutti e Crapiste encontraram valores de difusividade efetiva na faixa de 1,54 a 3,45×10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> no início da secagem, o que denominam de “zona úmida”, e os coeficientes caíram para 0,24 a 0,58×10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> quando a umidade era mais baixa “zona seca”. Madamba et al. (1996a) também desidrataram fatias de alho (2 - 4 mm) e encontraram difusividades efetivas similares, variando entre 2 e 4,2×10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> entre 50 e 90 °C.

Babetto et al. (2011) estudaram a secagem de fatias de alho em um secador de convecção forçada, entre 25 e 50 °C, e observaram que, além da espessura, o tipo de corte afetou significativamente a cinética de secagem de alho. Isso pode ser explicado através da circulação de umidade no alimento durante o processo de secagem, que se deve a uma combinação de diferentes mecanismos, principalmente difusão de líquido, fluxo capilar e difusão de vapor, que por sua vez dependem da microestrutura do tecido, de seus poros, da direção de suas fibras e vasos condutores.

Portanto, conclui-se que as difusividades efetivas obtidas para o alho englobam a resistência externa, refletindo valores um pouco mais baixos do que a difusividade esperada para o material.

Numa tentativa de estimar a resistência externa, considerou-se a equação de difusão com condição de contorno com resistência externa, através do número de Biot (CREMASCO, 1998). Para solucionar o problema foi utilizado um programa que estima a difusividade e o coeficiente de transferência de massa, através de algoritmo que testa números de Biot de massa até a solução convergir. O programa é o “Convective Adsorption - Desorption, Version 2.5” (SILVA & SILVA, 2008-2011). Entretanto, esse método de resolução não obteve sucesso, provavelmente porque o processo de desidratação não é bem representado pelo modelo de difusão. Os números de Biot resultaram relativamente altos (entre 13 e 31), o que promoveu pouca variação nos coeficientes de difusão em relação àqueles determinados sem o número de Biot de massa.

### 5.2.1. Energia de Ativação

A energia de ativação calculada para os processos conduzidos em recipientes contendo NaCl foi de 109,17 kJ·mol<sup>-1</sup>, valor maior do que encontrado em recipientes contendo KCl de 100,19 kJ·mol<sup>-1</sup> (Tabela 8). Os valores quantificados nos processos foram relativamente maiores do que os obtidos em secagem convectiva pelos autores Sacilik & Unal (2005), que obtiveram 23,48 kJ·mol<sup>-1</sup>, e Madamba et al. (1996), que encontraram 17,79 kJ·mol<sup>-1</sup>, ou ainda Pezzutti e Crapiste (1997), sendo 27,85 kJ·mol<sup>-1</sup> para altas umidades e 16,92 kJ·mol<sup>-1</sup> para baixas umidades. Sharma & Prasad (2004) também obtiveram valores bem menores de energia de ativação, de 9,67 a 4,08 kJ·mol<sup>-1</sup>, ao empregar potência de 10 a 40 W e uma velocidade de ar de 1 m·s<sup>-1</sup>, e de 10,50 a 6,56 kJ·mol<sup>-1</sup>, empregando uma potência de 10 a 40 W e uma velocidade de ar de 2 m·s<sup>-1</sup>.

Tabela 8. Energia de ativação determinada em cada recipiente com respectivo  $R^2$  médias e desvio padrão das quatro determinações.

Recipientes	Recipientes contendo NaCl			Recipientes contendo KCl		
	Ea (kJ·mol <sup>-1</sup> )	D <sub>0</sub> (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Ea (kJ·mol <sup>-1</sup> )	D <sub>0</sub> (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Recipiente 1	107,81	1,00×10 <sup>6</sup>	0,94	107,40	5,05×10 <sup>5</sup>	0,97
Recipiente 2	110,37	2,39×10 <sup>6</sup>	0,96	102,14	8,90×10 <sup>4</sup>	0,99
Recipiente 3	112,42	4,82×10 <sup>6</sup>	0,98	100,54	4,67×10 <sup>4</sup>	0,98
Recipiente 4	106,06	5,74×10 <sup>5</sup>	0,94	90,67	1,63×10 <sup>3</sup>	0,96
Média ± Desvio Padrão	109,17 ± 2,80	2,19×10 <sup>6</sup> ± 1,91×10 <sup>6</sup>		100,19 ± 6,99	1,61×10 <sup>5</sup> ± 2,33×10 <sup>5</sup>	

Ea=Energia de Ativação; D<sub>0</sub>=Constante equivalente da difusividade.



### 5.3. Isotermas de Sorção

O equilíbrio higroscópico das amostras de alho *in natura* e alho negro obtido através do processo conduzido à temperatura de 80 °C e 78,90 % UR (KCl), foi alcançado em aproximadamente 1 mês e meio a 30, 50 e 70 °C. Vale ressaltar que as amostras expostas à temperatura de 70 °C e aos sais que proporcionam as maiores umidades relativas, foram os últimos ao alcançarem o equilíbrio, possivelmente devido à ocorrência de reações, uma vez que as condições de processo para obtenção de alho negro são similares ao método de construção de isotermas de sorção em temperaturas e umidades relativas elevadas. Foram testados seis modelos matemáticos para descrever as isotermas de sorção: BET, Halsey, Oswin, Peleg, GAB e Henderson. Os valores de umidade relativa estabelecidas por soluções salinas saturadas foram os reportados por Greenspan (1977), Rizvi (1995) e Lomauro et al. (1985) (Tabela 9).

Tabela 9. Atividade de água ( $a_w$ ) de soluções saturadas de sais, correspondente às temperaturas de 30, 50 e 70 °C.

Sais e base	Atividade de água ( $a_w$ ) à 30 °C	Atividade de água ( $a_w$ ) à 50 °C	Atividade de água ( $a_w$ ) à 70 °C
NaOH	0,0758	0,0494	0,0229
LiCl	0,1128	0,1110	0,1075
KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	0,2161	0,1890	0,1620
MgCl <sub>2</sub>	0,3244	0,3054	0,2777
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,4317	0,4270	0,4160
NaBr	0,5603	0,5093	0,4970
NaNO <sub>2</sub>	0,6330	0,5880	0,5440
NaCl	0,7509	0,7443	0,7506
KCl	0,8362	0,8120	0,7949
BaCl <sub>2</sub>	0,9000	0,8850	0,8700

Para os dados de Alho *in natura*, os melhores ajustes foram obtidos através dos modelos de Oswin, Peleg, GAB e Henderson, uma vez que os valores de  $R^2$  foram superiores a 0,98. Entretanto, o modelo de GAB foi o único dentre os modelos que obteve os melhores valores de  $P$  para todas as temperaturas ( $P \leq 17,43$ ) (Tabela 10). Já para o alho negro, os melhores ajustes foram obtidos através dos modelos de Peleg e GAB ( $R^2 \geq 0,98$ ), porém, os valores de  $P$  para a temperatura de 70 °C foram 28,79 e 23,93, mais altos que os encontrados através do ajuste da equação de BET e de Oswin (Tabela 10).

Babetto et al. (2011) identificaram a melhor equação para representar o conteúdo de umidade de equilíbrio de fatias de alho, dentre equações escritas em função da umidade relativa e da temperatura do sólido, sendo selecionada a equação de Halsey modificado, com base em medidas de não linearidade, para testar a consistência dos parâmetros de ajuste.

Segundo Lomauro et al. (1985), o módulo do valor de  $P$  abaixo de 10 % é um indicativo de um bom ajuste para fins experimentais. No entanto, foram obtidos valores maiores de  $P$ , justificados pelos baixos valores de umidade relativa, uma vez que o cálculo de  $P$  baseia-se no resíduo relativo (Equação 23), que amplifica os desvios, quando o teor de umidade é muito baixo. Além do mais os cálculos foram feitos a partir das médias das triplicatas, o que gera erros maiores do que o ajuste direto da função a todos os dados experimentais.

Cabe destacar que o ajuste da equação de GAB às umidades de equilíbrio determinadas a 50 °C, para o alho negro, resultou no valor de umidade da monocamada igual a 17,67 %, bem acima daqueles obtidos para esse mesmo alho, nas outras temperaturas, bem como para o alho *in natura*. Esse resultado mostra que, apesar do ajuste ser eficiente, o valor de  $C$  não preenche os requisitos para que a equação apresente forma sigmoideal e que a monocamada seja estimada com um erro de, no máximo, 15,5 % (LEWIKI, 1997). Segundo o autor, para que o erro na estimativa de  $X_m$  seja menor que 15,5 %, os parâmetros devem estar dentro das seguintes faixas:  $0,24 < K \leq 1$  e  $5,67 \leq C \leq \infty$ . Apenas a isoterma do alho negro determinada a 30 °C apresentou um ajuste da equação de GAB condizente com uma isoterma do tipo II (BRUNAUER et al., 1940) e com uma estimativa de  $X_m$  que não difere mais que 15,5 % do verdadeiro valor do conteúdo de água da monocamada. Entretanto, se valores iniciais forem inseridos com  $C$  absoluto muito grande (maior que 7.200), a solução encontrada reduz o valor da monocamada para 0,0421 e o valor de  $K$  passa a 1,0134, com  $R^2$  igual a 0,9498.

Tabela 10. Constantes dos modelos BET, Halsey, Oswin, Peleg, GAB e Henderson, determinados a 30, 50 e 70 °C; correspondente  $R^2$  e  $P(\%)$ .

Amostra	Modelo	T (°C)	R <sup>2</sup>	P (%)	Parâmetros						
					a	b	c	d	K	C	X <sub>m</sub>
Alho <i>in natura</i>	BET	30	0,9760	8,18	-	-	-	-	-	10,9094	0,0456
		50	0,9674	28,00	-	-	-	-	-	8,6178	0,0386
		70	0,9864	34,97	-	-	-	-	-	2,7157	0,0420
	GAB	30	0,9899	17,43	-	-	-	-	0,9349	1,8125	0,0746
		50	0,9988	6,87	-	-	-	-	0,8615	1,3502	0,0880
		70	0,9948	15,77	-	-	-	-	0,9069	0,8765	0,0805
	Halsey	30	0,9836	12,25	0,0398	1,1805	-	-	-	-	-
		50	0,9772	49,25	0,0301	1,2214	-	-	-	-	-
		70	0,9809	64,68	0,0415	1,0173	-	-	-	-	-
	Henderson	30	0,9850	27,06	4,3446	0,7315	-	-	-	-	-
		50	0,9988	9,82	6,0301	0,8519	-	-	-	-	-
		70	0,9951	8,50	4,8574	0,7004	-	-	-	-	-
	Oswin	30	0,9939	12,53	0,0892	0,7178	-	-	-	-	-
		50	0,9928	19,83	0,0795	0,6690	-	-	-	-	-
		70	0,9915	33,41	0,0639	0,8122	-	-	-	-	-
	Peleg	30	0,9970	4,20	0,0904	0,5317	0,5666	5,4207	-	-	-
		50	0,9846	31,46	0,6567	2,3118	-0,2812	2,3120	-	-	-
		70	0,9968	19,75	0,3165	2,2631	2,8802	27,4148	-	-	-
Alho Negro	BET	30	0,9492	13,74	-	-	-	-	-	5852216,7839	0,0476
		50	0,9826	23,66	-	-	-	-	-	3,6305	0,0505
		70	0,9890	19,39	-	-	-	-	-	0,7020	0,0502
	GAB	30	0,9824	11,82	-	-	-	-	0,9825	1519630,2882	0,0601
		50	0,9990	13,29	-	-	-	-	0,8399	0,4729	0,1767
		70	0,9975	23,93	-	-	-	-	1,0536	3,4212	0,0282
	Halsey	30	0,9750	15,94	0,0319	1,4429	-	-	-	-	-
		50	0,9813	41,36	0,0477	1,0751	-	-	-	-	-
		70	0,9942	54,95	0,0572	0,7901	-	-	-	-	-
	Henderson	30	0,9298	28,35	5,2916	0,9412	-	-	-	-	-
		50	0,9985	17,80	4,1333	0,7049	-	-	-	-	-
		70	0,9742	47,19	3,5619	0,4807	-	-	-	-	-
	Oswin	30	0,9595	21,57	0,1204	0,5766	-	-	-	-	-
		50	0,9923	21,15	0,0841	0,7768	-	-	-	-	-
		70	0,9900	21,75	0,0407	1,0851	-	-	-	-	-
	Peleg	30	0,9994	1,78	0,0587	-0,1005	0,5650	4,1477	-	-	-
		50	0,9986	14,90	0,1677	1,3233	0,5103	5,7185	-	-	-
		70	0,9976	28,79	0,2316	2,1335	6,4293	26,6087	-	-	-

Os valores de umidade de equilíbrio determinados experimentalmente, nas temperaturas de 30, 50 e 70 °C, foram comparados com os valores calculados de acordo com a equação de GAB (Equação 18) para o alho *in natura* (Figura 41) e para o alho negro (Figura 42).

As curvas de sorção mostraram que, para uma mesma atividade de água, os valores de conteúdo de umidade de equilíbrio diminuem com o aumento da temperatura. O mesmo foi observado por Pezzutti e Crapiste (1997), que construíram isotermas de dessorção e adsorção de alho a diferentes temperaturas (25, 45 e 65 °C). Para as isotermas de adsorção, o alho foi previamente desidratado em estufa a vácuo, a 50 °C. Notaram que o conteúdo de umidade de equilíbrio, na adsorção, o efeito da temperatura foi negligenciável, enquanto que na dessorção, numa ampla faixa de atividades de água, até aproximadamente 0,9, diminuiu com o aumento da temperatura. As curvas obtidas pelos autores estão de acordo com a composição química do alho, que contém elevada quantidade de carboidratos. Elas mostram que em atividades de água baixas ou intermediárias a água está fisicamente adsorvida sobre compostos poliméricos, enquanto que a altas atividades, a dissolução de açúcar torna-se importante, o que foi constatado pelo rápido aumento do conteúdo de água nas amostras. Além disso, observaram que em atividades de água muito elevadas, as umidades de equilíbrio a 45 °C foram similares ou inferiores às umidades a 65 °C, o que também é característico de materiais com elevado conteúdo de açúcar. Esse comportamento foi constatado no presente trabalho, para os dados de alho *in natura* a 50 e 70 °C (Figura 41), o que está coerente com a pesquisa reportada Pezzutti e Crapiste.

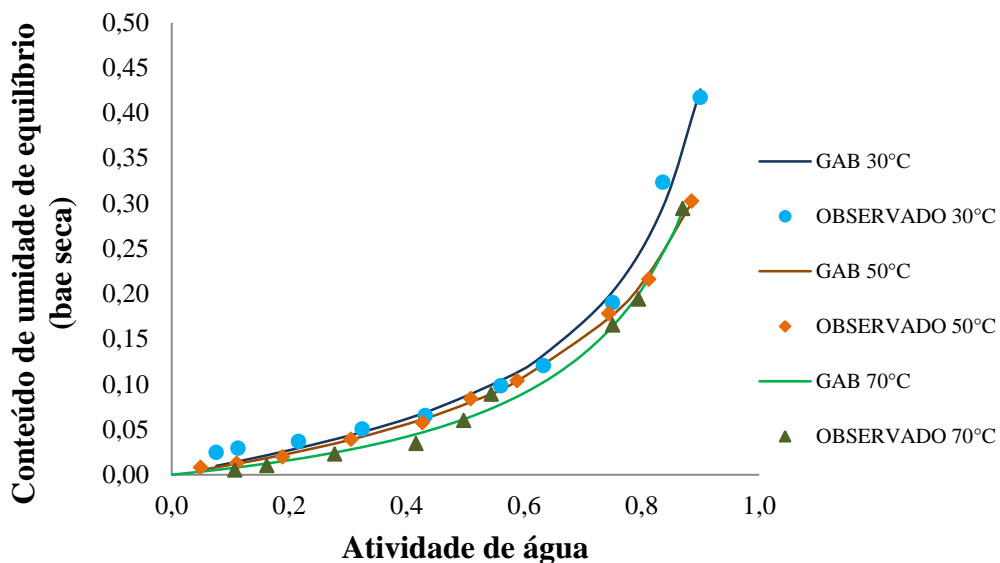


Figura 41. Conteúdo de umidade de equilíbrio (base seca) observado e calculado de acordo com modelo de GAB para alho *in natura*, nas temperaturas de 30, 50 e 70 °C.

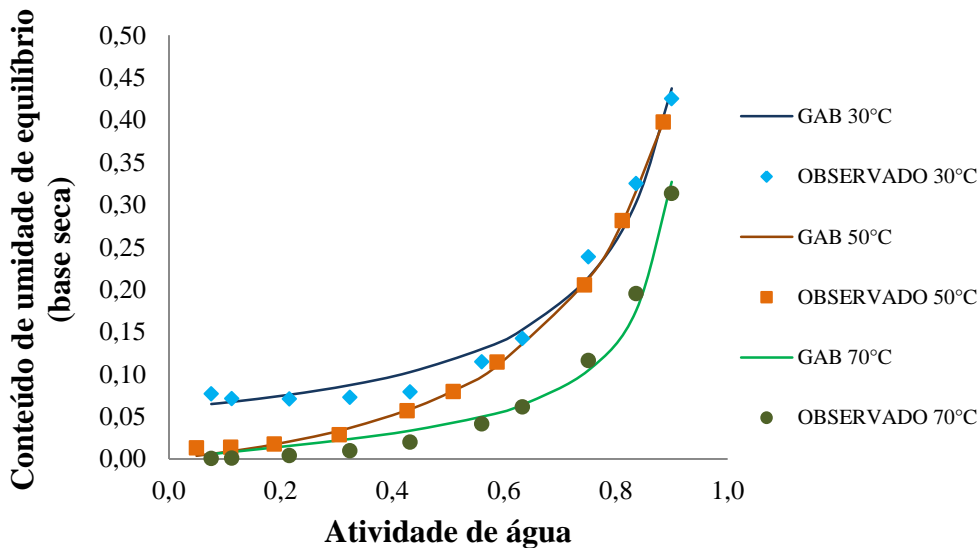


Figura 42. Conteúdo de umidade de equilíbrio (base seca) observado e calculado de acordo com modelo de GAB para alho negro, nas temperaturas de 30, 50 e 70 °C.

Por outro lado, isotermas de alho negro em elevadas atividades de água mostraram um encontro das curvas determinadas a 30 e 50 °C, enquanto que a curva a 70 °C ficou mais

distante, ainda que com tendência a se juntar às demais (Figura 42). Isso sugere que o comportamento da isoterma de alho negro, a 50 °C, quando comparado com a isoterma de 30 °C, estaria relacionado a uma maior solubilização dos açúcares em altas umidades, aumentando assim a umidade de equilíbrio em comparação com a curva a 30 °C, mas o mesmo comportamento não foi claramente observado a 70 °C. Além disso, os valores dos menores conteúdos de umidade de equilíbrio da isoterma a 30 °C são bastante elevados.

Esses comportamentos são diversos daquele encontrado nas isotermas de alho *in natura* e sugere que as reações ocorridas durante o processo de obtenção de alho negro interferem diretamente na associação da água, como mostram as Figuras 43, 44 e 45.

Em umidades mais baixas, observa-se que para a temperatura de 30 °C, o conteúdo de umidade de equilíbrio do alho negro é maior do que no alho *in natura*, enquanto que para atividades de água acima de 0,8, as curvas se sobrepõem (Figura 43). Entretanto, a 50 °C, nas umidades mais baixas, as curvas são muito próximas, sendo que em atividade de água acima de 0,6, as curvas se separam e o alho negro apresenta maiores conteúdos de água no equilíbrio do que o alho *in natura* (Figura 44).

A formação de açúcares redutores, e eventual aumento de açúcares totais encontrado no alho negro, durante o processo de envelhecimento, no presente trabalho (item 5.4, adiante), poderia explicar os maiores valores de umidade de equilíbrio das amostras, quando comparado com o alho *in natura*, uma vez que os açúcares possuem a capacidade de reter uma maior quantidade de água (MOLINA FILHO et al., 2011) e que açúcares redutores também retêm maior quantidade de água que a sacarose (SERENO et al., 2001), que também está presente no alho (GALANTE, 2008).

A 70 °C, a baixas umidades, a capacidade de sorção de água no alho negro é maior que no alho *in natura*. Em umidades intermediárias esse comportamento se inverte, para depois, nas umidades mais altas, as umidades de equilíbrio do alho negro e *in natura* tenderem a convergir para valores próximos. Provavelmente o alho *in natura* sofreu envelhecimento a 70 °C, durante a determinação da isoterma em umidades relativas altas, de maneira parecida ao alho negro preparado em solução de KCl a 80 °C (UR=78,90%), exibindo, portanto, alguma convergência no comportamento a partir de atividade de água 0,8 (Figura 45).

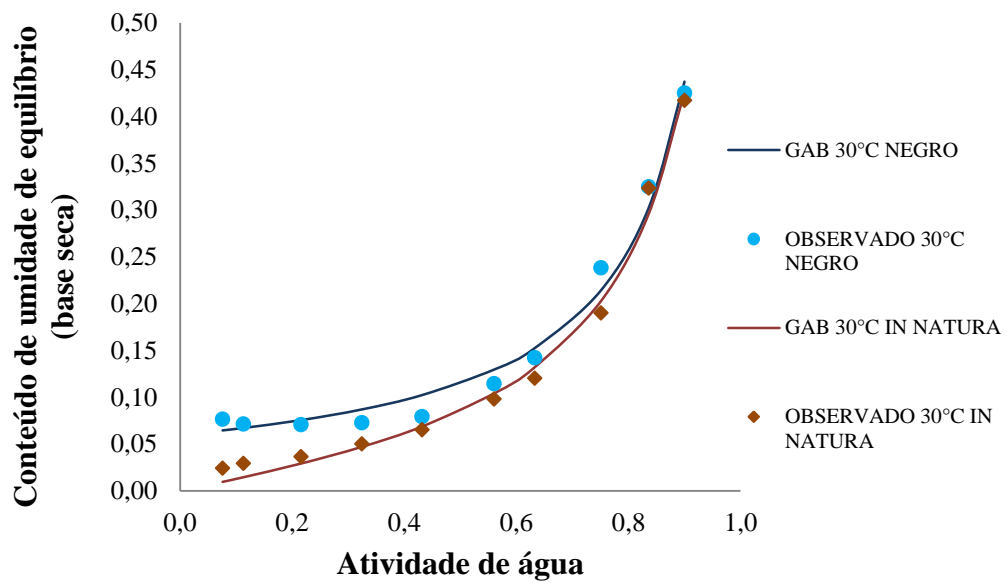


Figura 43. Conteúdo de umidade de equilíbrio (base seca) observado e calculado de acordo com modelo de GAB para alho *in natura* e alho negro a 30 °C.

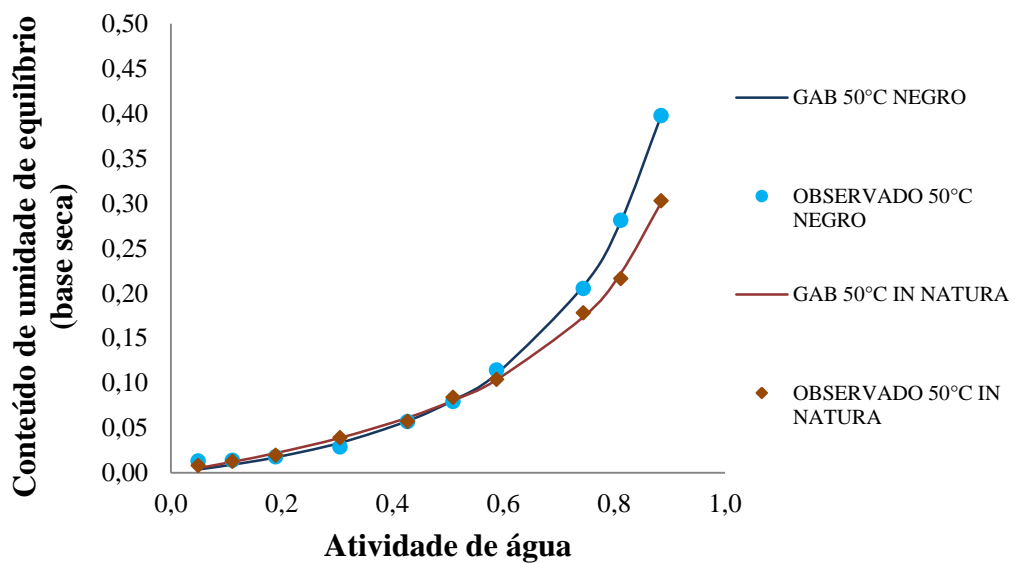


Figura 44. Conteúdo de umidade de equilíbrio (base seca) observado e calculado de acordo com modelo de GAB para alho *in natura* e alho negro a 50 °C.

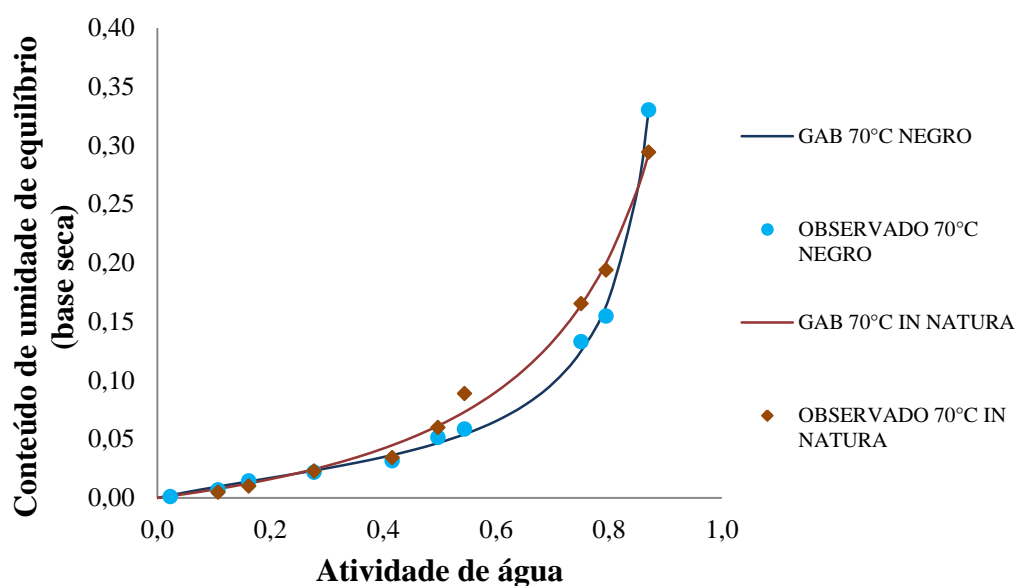


Figura 45. Conteúdo de umidade de equilíbrio (base seca) observado e calculado de acordo com modelo de GAB para alho *in natura* e alho negro a 70 °C.

#### 5.4. Proteína

O alho negro apresentou maior teor de proteína que o alho fresco, devido à perda de água durante o processo. Entretanto, procedendo-se à análise do conteúdo de proteína em relação à matéria seca, constata-se que nos ensaios conduzidos a 65 °C (NaCl), 65 °C (KCl) e 80 °C (NaCl), o valor no alho *in natura* diferiu significativamente daquele encontrado no alho negro proveniente dos quatro recipientes (Tabela 11). Em relação ao processo conduzido a 65 °C, a retenção da proteína calculada resultou em aproximadamente 79,07 % (NaCl) e 89,34 % (KCl) (Tabela 12), demonstrando uma perda desse composto durante o processo, o que poderia estar relacionado a possíveis reações envolvendo as proteínas, como geração de compostos nitrogenados voláteis (PORTE et al., 2007, SHIBAO & BASTOS, 2011). O mesmo foi observado para o processo conduzido a 80 °C, no qual a retenção resultou em 77,23 % (NaCl). Entretanto, no processo conduzido 80 °C utilizando solução salina de KCl, bem como nos processos conduzidos a 72,5 °C, a retenção foi superior a 100 %. Como não é esperado que haja elevação de Nitrogênio durante o processamento, o mais provável é que essas variações sejam resultado de erros analíticos associados a diferenças entre as amostras, uma vez que os desvios-padrão entre as repetições realizadas em amostras do mesmo



recipiente são baixos, mas entre as amostras de todos os recipientes são maiores (Média, Tabela 11). Observando-se os desvios-padrão associados às médias de cada ensaio (Tabela 11), constata-se, com exceção do ensaio a 72,5 °C (KCl) que a variação entre as amostras tomadas de todos os recipientes não ultrapassa 10 % do valor médio. No caso das amostras processadas a 72,5 °C (KCl), reconhece-se que os recipientes 2 e 3, que apresentaram retenção em torno de 150 % (Tabela 12), tiveram algum erro experimental relevante.

Segundo Galante (2008), que estudou extração de inulina de alho em água, o teor de proteínas extraídas em diferentes temperaturas, e analisadas por método colorimétrico com leitura espectrofotométrica, mostrou aumento de seu conteúdo com o aumento da temperatura de extração. A autora caracterizou esses extratos e obteve 0,01 g de proteína·100 g<sup>-1</sup> de alho extraídos a 25 °C, 0,12 g de proteína·100 g<sup>-1</sup> de alho extraídos a 45 °C, 0,09 g de proteína·100 g<sup>-1</sup> de alho extraídos a 60 °C, 0,15 g de proteína·100 g<sup>-1</sup> de alho extraídos a 75 °C e 0,13 g de proteína·100 g<sup>-1</sup> de alho extraídos a 90 °C, valores relativamente maiores do que os obtidos neste trabalho, exceto os encontrados a 25 °C. Entretanto, o teor de proteína de alho *in natura* reportado na tabela da TACO – Tabela Brasileira de Composição dos Alimentos (2011), de 7 g de proteína em 100 g de alho fresco, está de acordo com os valores encontrados neste trabalho (Tabela 11 e 12).

Tabela 11. Conteúdo de proteína em alho *in natura* e alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl, à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C.

Temperatura /sais	Conteúdo de Proteína (g·100g <sup>-1</sup> de matéria seca)					
	65 °C/NaCl	65 °C/KCl	72,5 °C/NaCl	72,5 °C/ KCl	80 °C/NaCl	80 °C/KCl
Alho <i>in natura</i>	18,68 <sup>a</sup> ± 1,04	16,36 <sup>d</sup> ± 0,08	22,86 <sup>b</sup> ± 0,43	19,85 <sup>a</sup> ± 0,21	26,36 <sup>d</sup> ± 0,43	19,85 <sup>a</sup> ± 0,06
Alho negro recipiente 1	15,07 <sup>b</sup> ± 0,06	13,98 <sup>a</sup> ± 0,25	22,93 <sup>b</sup> ± 0,82	20,93 <sup>ab</sup> ± 0,96	20,47 <sup>b</sup> ± 0,64	20,72 <sup>a</sup> ± 0,60
Alho negro recipiente 2	14,19 <sup>b</sup> ± 0,02	15,21 <sup>c</sup> ± 0,40	24,96 <sup>c</sup> ± 0,48	29,21 <sup>c</sup> ± 0,85	23,28 <sup>c</sup> ± 0,47	20,97 <sup>a</sup> ± 0,09
Alho negro recipiente 3	15,12 <sup>b</sup> ± 0,15	14,34 <sup>ab</sup> ± 0,16	25,08 <sup>c</sup> ± 0,23	29,79 <sup>c</sup> ± 0,28	18,49 <sup>a</sup> ± 0,85	20,79 <sup>a</sup> ± 0,22
Alho negro recipiente 4	14,70 <sup>b</sup> ± 0,60	14,93 <sup>bc</sup> ± 0,17	21,00 <sup>a</sup> ± 0,33	21,78 <sup>b</sup> ± 0,39	19,19 <sup>ab</sup> ± 0,45	22,33 <sup>b</sup> ± 0,83
Alho Negro Média ±	14,77 ± 0,43	14,61 ± 0,56	23,49 ± 1,93	25,43 ± 4,72	20,36 ± 2,11	21,20 ± 0,76
Desvio Padrão						

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

Tabela 12. Retenção de proteína em alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl, à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C.

Temperatura /sais	Retenção de Proteína					
	(%)					
	65 °C /NaCl	65 °C /KCl	72,5 °C /NaCl	72,5 °C /KCl	80 °C /NaCl	80 °C /KCl
Alho negro recipiente 1	80,66	85,45	100,30	105,44	77,65	104,39
Alho negro recipiente 2	75,98	92,96	109,19	147,18	88,32	105,66
Alho negro recipiente 3	80,95	87,66	109,72	150,10	70,15	104,75
Alho negro recipiente 4	78,68	91,28	91,87	109,74	72,80	112,53

Na Tabela 13 comparam-se os teores de proteína encontrados nos alhos negros obtidos neste trabalho com três marcas de alho negro disponíveis no mercado. As marcas comerciais foram analisadas em triplicatas, tomadas de uma mesma embalagem, no qual, dois bulbos de alhos negros foram macerados e homogeneizados para a retirada das amostras, enquanto que a replicata dos recipientes foi utilizada na análise estatística.

Os teores de proteínas referentes aos alhos processados a 65 °C (NaCl), 65 °C (KCl), aos alho negro da Marca C não diferiram significativamente entre si. O alho negro da Marca A foi similar em conteúdo de proteína aos obtidos nos processos conduzidos a 80 °C (NaCl), 80 °C (KCl). Os teores de proteína de alho negro da Marca B não diferiram significativamente de alhos negros obtidos no processo a 65 °C (NaCl), 65 °C (KCl) e 80 °C (NaCl), evidenciando que os alhos negros obtidos experimentalmente são similares aos encontrados comercialmente (Tabela 13).

Tabela 13. Comparação entre médias seguidas pelo desvio padrão do conteúdo de proteína em alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C, com alho negro de diferentes marcas.

	<b>Conteúdo de Proteína</b> (g·100g <sup>-1</sup> de matéria seca)
<b>65 °C - NaCl</b>	14,77 <sup>a</sup> ± 0,43
<b>65 °C - KCl</b>	14,61 <sup>a</sup> ± 0,56
<b>72,5 °C - NaCl</b>	23,49 <sup>de</sup> ± 1,93
<b>72,5 °C - KCl</b>	25,43 <sup>e</sup> ± 4,72
<b>80 °C - NaCl</b>	20,36 <sup>bcd</sup> ± 2,11
<b>80 °C - KCl</b>	21,20 <sup>cd</sup> ± 0,76
<b>Marca A</b>	19,10 <sup>bc</sup> ± 0,48
<b>Marca B</b>	17,14 <sup>ab</sup> ± 0,16
<b>Marca C</b>	15,26 <sup>a</sup> ± 0,34

### 5.5 Açúcares

O conteúdo de açúcares redutores é maior nos alhos obtidos pelos processos conduzidos com solução salina de KCl do que com NaCl, possivelmente devido à maior umidade relativa proporcionada pela primeira solução. Entretanto, o conteúdo de açúcares não redutores é maior nos alhos processados nos recipientes com solução salina de NaCl. O cálculo de variação de açúcares totais, segundo Equação 27, mostra que houve aumento da quantidade desses compostos durante o processamento, com exceção do processo conduzido a 65 °C (NaCl), onde esse efeito não foi observado (Tabela 14, 15, 16, 17 e 18).

Os açúcares não redutores originalmente presentes no alho *in natura* foram, em boa parte, hidrolisados, sendo transformados em açúcares redutores. O pH, inicialmente em torno de 6, sofre redução durante o processo, o que poderia propiciar a hidrólise (APÊNDICE C). Ao final do processo, o pH estava entre 4,71 conduzido a 65 °C (NaCl), 4,20 a 65 °C (KCl), 5,01 a 72,5 °C (NaCl), 4,71 a 72,5 °C (KCl), 4,75 a 80 °C (NaCl) e 4,45 a 80 °C (KCl), mostrando uma diminuição importante e valores menores para o processamento em ambiente condicionado pelo KCl. Como não foram detectados açúcares redutores no alho *in natura* e, ao longo do processo, os açúcares não redutores foram hidrolisados parcialmente, mas não em

sua totalidade, supõe-se que o alho não apresente enzima invertase com alta atividade. Portanto, o mais provável é que a formação de açúcares redutores teria ocorrido via hidrólise ácida, e não enzimática. Um eventual aumento no conteúdo de açúcares poderia ser esperado, uma vez que o alho contém oligossacarídeos (inulina), que também podem ser hidrolisados em condições ácidas (DALONSO et al., 2009). A quebra da sacarose gera duas moléculas de açúcar, uma molécula de glicose e uma de frutose, sendo que a primeira tem poder edulcorante menor que a sacarose enquanto que a segunda tem poder maior. Por sua vez, a reação de Maillard consome moléculas de açúcar (WANG et al., 2010a). Portanto, várias reações podem estar envolvidas neste processo (Tabela 14, 17 e 18).

O sabor adocicado que se desenvolve no alho negro está associado ao elevado conteúdo de açúcar presente no alho, uma vez que há uma concentração de açúcares devido à desidratação e que, em geral, seus níveis originais são mantidos ou até aumentados, em alguns casos (Tabela 16).

Tabela 14. Conteúdo de açúcares redutores em alho *in natura* e alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C.

<b>Conteúdo de Açúcares Redutores</b>						
<b>(g·100g<sup>-1</sup> de matéria seca)</b>						
<b>Temperatura /sais</b>	<b>65 °C/NaCl</b>	<b>65 °C/KCl</b>	<b>72,5 °C/NaCl</b>	<b>72,5 °C/KCl</b>	<b>80 °C/NaCl</b>	<b>80 °C/KCl</b>
Alho <i>in natura</i>	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Alho negro recipiente 1	21,04 <sup>c</sup> ± 0,40	33,95 <sup>c</sup> ± 0,94	16,17 <sup>b</sup> ± 0,18	26,99 <sup>b</sup> ± 0,27	40,36 <sup>c</sup> ± 0,45	43,27 <sup>a</sup> ± 0,49
Alho negro recipiente 2	22,68 <sup>d</sup> ± 0,40	32,02 <sup>bc</sup> ± 0,82	16,91 <sup>c</sup> ± 0,22	26,96 <sup>b</sup> ± 0,23	31,46 <sup>a</sup> ± 0,24	47,92 <sup>b</sup> ± 1,01
Alho negro recipiente 3	19,00 <sup>b</sup> ± 0,64	30,63 <sup>ab</sup> ± 0,71	14,49 <sup>a</sup> ± 0,19	25,43 <sup>a</sup> ± 0,63	32,74 <sup>b</sup> ± 0,28	43,84 <sup>a</sup> ± 1,67
Alho negro recipiente 4	17,65 <sup>a</sup> ± 0,22	29,05 <sup>a</sup> ± 1,13	20,85 <sup>d</sup> ± 0,36	27,36 <sup>b</sup> ± 0,53	32,81 <sup>b</sup> ± 0,25	41,27 <sup>a</sup> ± 0,43

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

Nd = não detectado

Tabela 15. Conteúdo de açúcares totais em alho *in natura* e alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C.

<b>Conteúdo de Açúcares Totais</b>						
<b>(g·100g<sup>-1</sup> de matéria seca)</b>						
<b>Temperatura /sais</b>	<b>65 °C/NaCl</b>	<b>65 °C/KCl</b>	<b>72,5 °C/NaCl</b>	<b>72,5 °C/KCl</b>	<b>80 °C/NaCl</b>	<b>80 °C/KCl</b>
Alho <i>in natura</i>	53,68 <sup>ab</sup> ± 1,98	50,48 <sup>a</sup> ± 0,48	55,32 <sup>a</sup> ± 1,23	51,81 <sup>a</sup> ± 1,01	64,01 <sup>b</sup> ± 2,98	60,71 <sup>a</sup> ± 3,91
Alho negro recipiente 1	53,39 <sup>ab</sup> ± 1,72	62,98 <sup>c</sup> ± 1,14	57,98 <sup>a</sup> ± 2,23	61,79 <sup>bc</sup> ± 4,45	71,43 <sup>c</sup> ± 2,06	61,96 <sup>a</sup> ± 0,17
Alho negro recipiente 2	55,84 <sup>b</sup> ± 0,67	59,99 <sup>bc</sup> ± 2,35	62,40 <sup>bc</sup> ± 0,97	59,23 <sup>b</sup> ± 2,66	58,31 <sup>a</sup> ± 0,25	61,51 <sup>a</sup> ± 0,88
Alho negro recipiente 3	51,53 <sup>a</sup> ± 1,23	57,18 <sup>b</sup> ± 1,50	58,53 <sup>ab</sup> ± 1,10	66,36 <sup>c</sup> ± 2,42	62,93 <sup>b</sup> ± 0,54	59,07 <sup>a</sup> ± 0,83
Alho negro recipiente 4	52,34 <sup>ab</sup> ± 0,70	56,11 <sup>b</sup> ± 1,38	62,74 <sup>c</sup> ± 1,65	60,84 <sup>bc</sup> ± 0,68	63,38 <sup>b</sup> ± 0,72	61,42 <sup>a</sup> ± 0,45

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

Tabela 16. Variação de açúcares totais em alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C.

<b>Variação de Açúcares Totais</b>						
<b>(%)</b>						
<b>Temperatura /sais</b>	<b>65 °C/NaCl</b>	<b>65 °C/KCl</b>	<b>72,5 °C/NaCl</b>	<b>72,5 °C/KCl</b>	<b>80 °C/NaCl</b>	<b>80 °C/KCl</b>
Alho negro recipiente 1	104,03	118,83	112,80	114,32	91,09	101,32
Alho negro recipiente 2	96,00	113,28	105,81	128,09	98,30	97,29
Alho negro recipiente 3	97,50	111,15	113,43	117,44	99,02	101,16
Alho negro recipiente 4	99,46	124,75	104,82	119,28	111,59	102,05

Tabela 17. Conteúdo de açúcares não redutores em alho *in natura* e alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C.

<b>Conteúdo de Açúcares Não Redutores</b>						
<b>(g·100g<sup>-1</sup> de matéria seca)</b>						
<b>Temperatura /sais</b>	<b>65 °C/NaCl</b>	<b>65 °C/KCl</b>	<b>72,5 °C/NaCl</b>	<b>72,5 °C/KCl</b>	<b>80 °C/NaCl</b>	<b>80 °C/KCl</b>
Alho <i>in natura</i>	53,68 <sup>b</sup> ± 1,98	50,48 <sup>c</sup> ± 0,48	55,32 <sup>c</sup> ± 1,23	51,81 <sup>c</sup> ± 1,01	64,01 <sup>c</sup> ± 2,98	60,71 <sup>d</sup> ± 3,91
Alho negro recipiente 1	32,35 <sup>a</sup> ± 1,33	29,03 <sup>b</sup> ± 0,25	41,81 <sup>a</sup> ± 2,05	34,80 <sup>ab</sup> ± 4,20	31,07 <sup>b</sup> ± 1,66	18,69 <sup>bc</sup> ± 0,32
Alho negro recipiente 2	33,16 <sup>a</sup> ± 0,28	27,97 <sup>ab</sup> ± 1,53	45,49 <sup>b</sup> ± 0,76	32,27 <sup>a</sup> ± 2,47	26,85 <sup>a</sup> ± 0,11	13,59 <sup>a</sup> ± 0,13
Alho negro recipiente 3	32,53 <sup>a</sup> ± 0,68	26,56 <sup>a</sup> ± 0,80	44,04 <sup>ab</sup> ± 0,92	40,93 <sup>b</sup> ± 1,83	30,18 <sup>ab</sup> ± 0,25	15,22 <sup>ab</sup> ± 0,89
Alho negro recipiente 4	34,68 <sup>a</sup> ± 0,49	27,05 <sup>ab</sup> ± 0,25	41,89 <sup>a</sup> ± 1,30	33,48 <sup>a</sup> ± 0,18	30,57 <sup>ab</sup> ± 0,47	20,15 <sup>c</sup> ± 0,21

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

Tabela 18. Variação de açúcares não redutores em alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C.

<b>Variação de Açúcares Não Redutores</b>						
<b>(%)</b>						
<b>Temperatura /sais</b>	<b>65 °C/NaCl</b>	<b>65 °C/KCl</b>	<b>72,5 °C/NaCl</b>	<b>72,5 °C/KCl</b>	<b>80 °C/NaCl</b>	<b>80 °C/KCl</b>
Alho negro recipiente 1	61,78	55,41	82,23	62,29	41,94	22,38
Alho negro recipiente 2	60,61	52,61	79,61	79,01	47,15	25,08
Alho negro recipiente 3	64,61	53,59	75,73	64,62	47,76	33,19
Alho negro recipiente 4	60,26	57,51	75,59	67,17	48,53	30,79

Na Tabela 19 mostra uma comparação do conteúdo de açúcar encontrado no alho negro, neste trabalho, com marcas comerciais, de maneira similar à realizada com o conteúdo de proteína. Os teores de açúcares totais em alho negro obtidos nos processos conduzidos a 65

°C (KCl), 72,5 °C (NaCl), 72,5 °C (KCl), 80 °C (NaCl), 80 °C (KCl), alho negro da Marca B e Marca C não diferem significativamente entre si. O mesmo ocorre nos processos conduzidos a 65 °C (NaCl), alho negro da Marca B. Já os teores de açúcares redutores de alho negro da Marca A, B e C não diferem significativamente de alhos negros obtidos no processo a 80°C (KCl). O mesmo pode ser observado nos teores de açúcares não redutores, onde os alhos negros das Marcas B e C não diferem de alhos negros obtidos no processo a 80 °C (KCl). Isso indica que os alhos negros obtidos experimentalmente são similares aos encontrados comercialmente (Tabela 19).

Tabela 19. Comparação entre médias seguidas pelo desvio padrão do conteúdo de açúcares redutores, totais e não redutores em alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C, com alho negro de diferentes marcas.

	<b>Açúcares Redutores</b> (g·100g <sup>-1</sup> de matéria seca)	<b>Açúcares Totais</b> (g·100g <sup>-1</sup> de matéria seca)	<b>Açúcares Não Redutores</b> (g·100g <sup>-1</sup> de matéria seca)
<b>65 °C - NaCl</b>	20,09 <sup>a</sup> ± 2,22	53,28 <sup>a</sup> ± 1,87	33,18 <sup>cd</sup> ± 1,06
<b>65 °C - KCl</b>	31,41 <sup>c</sup> ± 2,08	59,06 <sup>b</sup> ± 3,08	27,65 <sup>b</sup> ± 1,09
<b>72,5 °C - NaCl</b>	17,10 <sup>a</sup> ± 2,69	60,41 <sup>b</sup> ± 2,51	43,31 <sup>e</sup> ± 1,78
<b>72,5 °C - KCl</b>	26,69 <sup>b</sup> ± 0,86	62,06 <sup>b</sup> ± 3,06	35,37 <sup>d</sup> ± 3,85
<b>80 °C - NaCl</b>	34,34 <sup>c</sup> ± 4,06	64,01 <sup>b</sup> ± 5,45	29,67 <sup>bc</sup> ± 1,91
<b>80 °C - KCl</b>	44,08 <sup>d</sup> ± 2,79	60,99 <sup>b</sup> ± 1,30	16,91 <sup>a</sup> ± 3,03
<b>Marca A</b>	42,00 <sup>d</sup> ± 0,99	101,32 <sup>c</sup> ± 2,36	59,32 <sup>f</sup> ± 1,37
<b>Marca B</b>	43,50 <sup>d</sup> ± 2,29	58,86 <sup>ab</sup> ± 1,92	15,37 <sup>a</sup> ± 1,03
<b>Marca C</b>	43,36 <sup>d</sup> ± 1,14	61,31 <sup>b</sup> ± 1,86	17,95 <sup>a</sup> ± 0,91

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

## 5.6. Cor

Todos os tratamentos térmicos para fabricação de alho negro utilizados no presente trabalho promoveram o escurecimento do alho devido à redução do parâmetro  $L^*$  (claridade). Dentro dos parâmetros de cor, especificamente o parâmetro  $L^*$  foi um dos critérios utilizados para definir os dias de tratamento em cada condição. Curiosamente, a semelhança entre as cores foi mais dependente do número de dias de processo a uma determinada temperatura, do que da umidade final do alho negro. Por essa razão, ainda que cada sal proporcionasse uma umidade relativa diferente nos recipientes acondicionados à mesma temperatura, foram os dias de processamento os responsáveis pelo ponto de coloração desejado, isto é,  $L^* \cong 10$ .

O tratamento térmico a 65 °C contribuiu para o escurecimento do alho em quinze dias (360 horas). O parâmetro  $L^*$  variou de 67,44 para o alho *in natura* até 9,74 para o alho negro proveniente de recipientes contendo solução saturada de NaCl (Figura 46, Tabela 20).

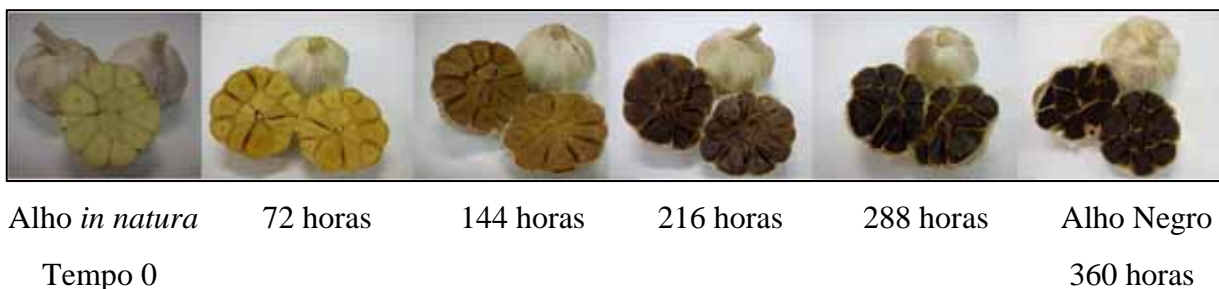


Figura 46. Evolução do escurecimento para processo conduzido a 65 °C (NaCl).

Também se constatou redução do parâmetro  $b^*$ , de 40,73 para o alho *in natura* até 8,27 para o alho negro, proporcionando amostras menos amareladas. Entretanto, o parâmetro  $a^*$  exibiu comportamento diverso dos demais, aumentando de 3,27 para o alho *in natura* a 12,18 em 144 horas, para depois começar a cair, atingindo 5,39 no quinquagésimo dia. O ângulo Hue ( $h^*$ ) demonstrou uma tendência do amarelo para o alaranjado. Houve a redução do valor da cromaticidade ( $C^*$ ), que representa a intensidade de cor, cuja variação foi de cores mais vívidas para cores mais neutras (Tabela 20). Constata-se que as variações dos parâmetros  $L^*$  e  $b^*$ , do ângulo Hue e da cromaticidade, medidos a cada três dias, foram todas significativas. O parâmetro  $a^*$ , por apresentar um máximo, não diferiu significativamente em todas as análises.



Tabela 20. Característica física do alho *in natura* e alho negro (recipientes com NaCl a 65 °C).

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h^*$
Alho <i>in natura</i>	67,44 <sup>c</sup> ± 0,02	3,27 <sup>a</sup> ± 0,04	40,73 <sup>c</sup> ± 0,32	40,86 <sup>e</sup> ± 0,32	85,42 <sup>c</sup> ± 0,02
72 horas	54,52 <sup>d</sup> ± 1,48	10,35 <sup>cd</sup> ± 0,39	37,34 <sup>de</sup> ± 0,45	38,75 <sup>de</sup> ± 0,46	74,50 <sup>d</sup> ± 0,55
144 horas	42,63 <sup>c</sup> ± 1,21	12,18 <sup>d</sup> ± 0,08	32,85 <sup>d</sup> ± 0,94	35,04 <sup>d</sup> ± 0,89	69,66 <sup>c</sup> ± 0,52
216 horas	27,96 <sup>b</sup> ± 4,48	11,55 <sup>d</sup> ± 0,76	23,73 <sup>c</sup> ± 3,69	26,40 <sup>c</sup> ± 3,64	63,82 <sup>b</sup> ± 2,19
288 horas	14,75 <sup>a</sup> ± 3,55	8,84 <sup>c</sup> ± 1,24	14,46 <sup>b</sup> ± 2,47	16,95 <sup>b</sup> ± 2,75	58,45 <sup>a</sup> ± 1,01
360 horas	9,74 <sup>a</sup> ± 0,55	5,39 <sup>b</sup> ± 1,34	8,27 <sup>a</sup> ± 2,13	9,87 <sup>a</sup> ± 2,52	56,83 <sup>a</sup> ± 0,57

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

O alho negro proveniente de recipientes contendo solução saturada de KCl apresentou mesmo comportamento do que obtido em recipientes contendo NaCl, onde houve redução significativa do parâmetro  $L^*$  (claridade) a cada três dias, sendo que em quinze dias (360 horas) este variou de 68,60 para o alho *in natura* até 9,74 para o alho negro (Figura 47, Tabela 21).

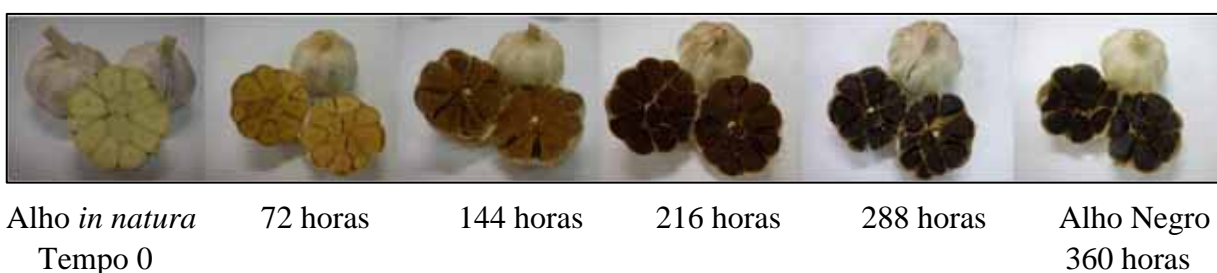


Figura 47. Evolução do escurecimento para processo conduzido a 65 °C (KCl).

Também constatou-se redução do parâmetro  $b^*$ , de 39,62 para o alho *in natura* até 9,43 para o alho negro, proporcionando amostras menos amareladas, bem como o mesmo comportamento diverso do parâmetro  $a^*$ , que aumentou de 2,77 para o alho *in natura* a 12,03 em 144 horas, para depois começar a cair, atingindo 6,57 no quinquagésimo dia. O ângulo Hue ( $h^*$ ) também demonstrou uma tendência do amarelo para o alaranjado e houve redução

do valor da cromaticidade ( $C^*$ ), ambos com alterações significativas entre as medidas tomadas a cada três dias (Tabela 21).

Tabela 21. Característica física do alho *in natura* e alho negro (recipientes com KCl a 65 °C).

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h^*$
Alho <i>in natura</i>	68,60 <sup>f</sup> ± 0,04	2,77 <sup>a</sup> ± 0,03	39,62 <sup>e</sup> ± 0,04	39,71 <sup>e</sup> ± 0,04	86,01 <sup>e</sup> ± 0,04
72 horas	54,97 <sup>e</sup> ± 1,80	10,21 <sup>d</sup> ± 0,33	36,86 <sup>e</sup> ± 1,08	38,26 <sup>e</sup> ± 1,10	74,51 <sup>d</sup> ± 0,81
144 horas	40,48 <sup>d</sup> ± 3,97	12,03 <sup>e</sup> ± 0,20	31,25 <sup>d</sup> ± 1,80	33,50 <sup>d</sup> ± 1,62	68,91 <sup>c</sup> ± 1,38
216 horas	21,19 <sup>c</sup> ± 2,53	10,56 <sup>de</sup> ± 0,73	20,31 <sup>c</sup> ± 2,21	22,90 <sup>c</sup> ± 2,30	62,47 <sup>b</sup> ± 1,02
288 horas	14,92 <sup>b</sup> ± 1,87	8,65 <sup>c</sup> ± 1,20	13,89 <sup>b</sup> ± 3,00	16,37 <sup>b</sup> ± 3,18	57,80 <sup>a</sup> ± 2,02
360 horas	9,74 <sup>a</sup> ± 0,60	6,57 <sup>b</sup> ± 0,70	9,43 <sup>a</sup> ± 1,16	11,49 <sup>a</sup> ± 1,34	55,10 <sup>a</sup> ± 1,16

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

O tratamento térmico a 72,5 °C, por sua vez, contribuiu para uma taxa mais elevada de escurecimento devido à redução do parâmetro  $L^*$  (claridade), sendo que em oito dias (196 horas) o alho negro atingiu o valor aproximado de 10. Portanto, com a mudança de temperatura de processo de 65 °C para 72,5 °C, o tempo diminuiu de 15 para 8 dias.

O parâmetro  $L^*$ , medido diariamente durante os oito dias, variou de 67,19 para o alho *in natura* até 9,82 para o alho negro proveniente de recipientes contendo solução saturada de NaCl (Figura 48, Tabela 22). Nos dois primeiros dias, no quinto e no sexto e nos dois últimos dias, as diferenças entre esses pares de medidas não foram significativas.



Alho *in natura* 24 horas 48 horas 72 horas 96 horas 120 horas 144 horas 168 horas Alho Negro  
Tempo 0 192 horas

Figura 48. Evolução do escurecimento para processo conduzido a 72,5 °C (NaCl).

A evolução dos parâmetros  $b^*$  e  $a^*$  seguiu mesmo comportamento que a 65 °C, isto é, constatou-se redução do parâmetro  $b^*$ , de 42,80 para o alho *in natura* até 8,87 para o alho

negro, enquanto o parâmetro  $a^*$  exibiu o comportamento diverso de crescimento inicial, aumentando de 2,44 para o alho *in natura* a 11,29 em 96 horas, para depois cair, atingindo 5,56 no oitavo dia. O ângulo Hue ( $h^*$ ) demonstrou uma tendência do amarelo para o alaranjado e houve a redução do valor da cromaticidade ( $C^*$ ) (Tabela 22). Alguns valores diários de  $b^*$ ,  $C^*$  e  $h^*$  não foram significativamente diferentes de seus antecessores, demonstrando que nem todas as mudanças de cor foram significativamente detectadas a cada dia, na temperatura de 72,5 °C.

Tabela 22. Característica física do alho *in natura* e alho negro (recipientes com NaCl a 72,5 °C).

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h^*$
Alho <i>in natura</i>	67,19 <sup>f</sup> ± 0,03	2,44 <sup>a</sup> ± 0,05	42,80 <sup>g</sup> ± 0,15	42,87 <sup>f</sup> ± 0,15	86,74 <sup>g</sup> ± 0,06
24 horas	64,09 <sup>f</sup> ± 0,97	7,37 <sup>c</sup> ± 0,51	35,22 <sup>f</sup> ± 0,62	35,98 <sup>e</sup> ± 0,62	78,19 <sup>f</sup> ± 0,83
48 horas	53,01 <sup>e</sup> ± 3,16	10,30 <sup>d</sup> ± 0,46	34,03 <sup>ef</sup> ± 1,65	35,56 <sup>e</sup> ± 1,57	73,14 <sup>e</sup> ± 1,10
72 horas	44,55 <sup>d</sup> ± 1,00	11,21 <sup>d</sup> ± 0,35	31,48 <sup>e</sup> ± 0,66	33,42 <sup>e</sup> ± 0,70	70,41 <sup>d</sup> ± 0,45
96 horas	34,56 <sup>c</sup> ± 4,90	11,29 <sup>d</sup> ± 0,48	26,77 <sup>d</sup> ± 3,13	29,07 <sup>d</sup> ± 3,06	66,99 <sup>c</sup> ± 1,70
120 horas	26,50 <sup>b</sup> ± 1,51	10,87 <sup>d</sup> ± 0,44	22,56 <sup>c</sup> ± 1,83	25,04 <sup>c</sup> ± 1,84	64,23 <sup>b</sup> ± 0,97
144 horas	23,18 <sup>b</sup> ± 1,07	10,67 <sup>d</sup> ± 0,18	21,06 <sup>c</sup> ± 0,43	23,61 <sup>c</sup> ± 0,45	63,12 <sup>b</sup> ± 0,30
168 horas	13,62 <sup>a</sup> ± 1,45	7,71 <sup>c</sup> ± 1,09	12,71 <sup>b</sup> ± 2,18	14,86 <sup>b</sup> ± 2,42	58,65 <sup>a</sup> ± 1,02
196 horas	9,82 <sup>a</sup> ± 0,40	5,56 <sup>b</sup> ± 0,21	8,87 <sup>a</sup> ± 0,68	10,47 <sup>a</sup> ± 0,66	57,88 <sup>a</sup> ± 1,47

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

O mesmo ocorreu com o alho negro processado a 72,5 °C proveniente de recipientes contendo solução saturada de KCl, onde houve redução do parâmetro  $L^*$  (claridade) em oito dias (196 horas), de 67,80 para o alho *in natura* até 10,92 para o alho negro, sendo que este último foi ligeiramente superior ao correspondente valor encontrado com solução de NaCl (Figura 49, Tabela 23). A cada dois dias o valor de  $L^*$  não diferiu significativamente, com exceção do terceiro dia.



Alho *in natura* 24 horas 48 horas 72 horas 96 horas 120 horas 144 horas 168 horas Alho Negro  
Tempo 0 192 horas

Figura 49. Evolução do escurecimento para processo conduzido a 72,5 °C (KCl).

Também constatou-se redução do parâmetro  $b^*$ , de 39,85 para o alho *in natura* até 10,94 para o alho negro, valor ligeiramente superior ao correspondente  $b^*$  para processos com NaCl. O parâmetro  $a^*$ , que aumentou de 3,15 para o alho *in natura* a 11,44 em 72 horas, para depois cair até 7,62 no oitavo dia, também foi superior ao valor encontrado com NaCl. O comportamento do ângulo Hue ( $h^*$ ) e da cromaticidade ( $C^*$ ) também foi similar aos anteriores (Tabela 23).

Tabela 23. Característica física do alho *in natura* e alho negro (recipientes com KCl a 72,5 °C).

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h^*$
Alho <i>in natura</i>	67,80 <sup>e</sup> ± 0,17	3,15 <sup>a</sup> ± 0,08	39,85 <sup>f</sup> ± 0,15	39,98 <sup>e</sup> ± 0,16	85,49 <sup>g</sup> ± 0,11
24 horas	63,14 <sup>e</sup> ± 2,07	7,57 <sup>b</sup> ± 0,73	35,29 <sup>e</sup> ± 1,21	36,09 <sup>d</sup> ± 1,32	77,92 <sup>f</sup> ± 0,77
48 horas	52,98 <sup>d</sup> ± 3,73	9,82 <sup>c</sup> ± 0,87	33,06 <sup>e</sup> ± 0,66	34,50 <sup>d</sup> ± 0,66	73,46 <sup>e</sup> ± 1,46
72 horas	38,69 <sup>c</sup> ± 4,36	11,44 <sup>d</sup> ± 0,18	29,30 <sup>d</sup> ± 1,84	31,45 <sup>c</sup> ± 1,70	68,62 <sup>d</sup> ± 1,34
96 horas	33,45 <sup>c</sup> ± 2,48	11,26 <sup>d</sup> ± 0,40	26,34 <sup>c</sup> ± 1,47	28,65 <sup>c</sup> ± 1,50	66,83 <sup>d</sup> ± 0,54
120 horas	23,06 <sup>b</sup> ± 1,91	10,41 <sup>cd</sup> ± 0,58	20,21 <sup>b</sup> ± 1,95	22,74 <sup>b</sup> ± 1,98	62,68 <sup>c</sup> ± 1,07
144 horas	20,09 <sup>b</sup> ± 1,66	9,89 <sup>c</sup> ± 0,31	19,11 <sup>b</sup> ± 1,01	21,52 <sup>b</sup> ± 1,02	62,60 <sup>c</sup> ± 0,71
168 horas	12,47 <sup>a</sup> ± 0,34	8,03 <sup>b</sup> ± 0,18	12,76 <sup>a</sup> ± 0,53	15,08 <sup>a</sup> ± 0,50	57,81 <sup>b</sup> ± 0,89
196 horas	10,92 <sup>a</sup> ± 0,28	7,62 <sup>b</sup> ± 0,30	10,94 <sup>a</sup> ± 0,81	13,33 <sup>a</sup> ± 0,83	55,10 <sup>a</sup> ± 0,95

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



O alho negro processado a 80 °C, proveniente de recipientes contendo solução saturada de KCl, apresentou valores muito similares aos encontrados no tratamento à mesma temperatura, com NaCl, o parâmetro L\*, em cinco dias (120 horas), variou de 68,92 para o alho *in natura* até 9,67 para o alho negro (Figura 51, Tabela 25). Entretanto, L\* não diferiu significativamente entre o quarto e o quinto dia.



Figura 51. Evolução do escurecimento para processo conduzido a 80 °C (KCl).

O parâmetro b\* diminuiu de 34,91 para o alho *in natura* até 10,03 para o alho negro, e o parâmetro a\* aumentou de 2,25 para o alho *in natura* a 10,91 em 48 horas, e depois diminuiu até atingir 6,57 no quinto dia. O comportamento do ângulo Hue (h\*) e da cromaticidade (C\*) foi similar a todos os ensaios (Tabela 25).

Tabela 25. Característica física do alho *in natura* e alho negro (recipientes com KCl a 80 °C).

	L*	a*	b*	C*	h*
Alho <i>in natura</i>	68,92 <sup>e</sup> ± 0,11	2,25 <sup>a</sup> ± 0,05	34,91 <sup>f</sup> ± 0,09	34,99 <sup>e</sup> ± 0,09	86,31 <sup>f</sup> ± 0,09
24 horas	47,49 <sup>d</sup> ± 2,24	10,47 <sup>d</sup> ± 0,47	31,58 <sup>e</sup> ± 0,43	33,27 <sup>e</sup> ± 0,43	71,66 <sup>e</sup> ± 0,80
48 horas	31,71 <sup>c</sup> ± 2,73	10,91 <sup>d</sup> ± 0,20	25,59 <sup>d</sup> ± 1,37	27,82 <sup>d</sup> ± 1,34	66,87 <sup>d</sup> ± 0,74
72 horas	20,50 <sup>b</sup> ± 1,30	9,51 <sup>d</sup> ± 0,35	18,75 <sup>c</sup> ± 1,50	21,03 <sup>c</sup> ± 1,49	63,04 <sup>c</sup> ± 1,08
96 horas	13,19 <sup>a</sup> ± 0,76	7,70 <sup>c</sup> ± 0,54	13,58 <sup>b</sup> ± 1,32	15,61 <sup>b</sup> ± 1,40	60,40 <sup>b</sup> ± 1,03
120 horas	9,67 <sup>a</sup> ± 0,52	6,57 <sup>b</sup> ± 0,40	10,03 <sup>a</sup> ± 1,01	11,99 <sup>a</sup> ± 1,03	56,68 <sup>a</sup> ± 1,59

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

Ao avaliar o efeito sobre a cor pode-se notar que o tratamento térmico que proporcionou amostras secas mais escuras (menores valores de L\*), menos amareladas (menores valores de b\* e do ângulo Hue) e com perda de vivacidade (C\* tendendo a cores neutras), quando comparadas às amostras de alho *in natura*.

O processo conduzido a 80 °C provou ser bastante acelerado em relação às temperaturas de 65 °C e 72,5 °C, provocando rápida diminuição de umidade e desenvolvimento da cor escura, com diminuição significativa do parâmetro L\*, ao nível de 5 %, nos quatro primeiros dias de processo.

Segundo Sacilik & Unal (2005), o valor do parâmetro L\* foi de 69,53, a\* de - 4,52, b\* de 16,98 e do ângulo Hue de 104,88 para alho *in natura*, caracterizando um alho de tonalidade esverdeada. Esses valores são diferentes dos encontrados neste trabalho, com exceção do parâmetro L\*. Já para fatias de alho desidratado, os autores obtiveram valores de 64,48 para o parâmetro L\*, 2,91 para a\*, 23,39 para b\* e 82,86 para o ângulo Hue, valores mais próximos aos encontrados no presente trabalho, para alho *in natura*.

Kim et al. (2012), obtiveram o valor do parâmetro L\* de 39,65 para extrato de alho *in natura* e 24,70 para extrato de alho negro, enquanto que o parâmetro b\* variou de 10,86 no extrato de alho *in natura* para 1,47 no extrato de alho negro, e o parâmetro a\*, de -0,53 no extrato de alho *in natura* para 4,35 no extrato de alho negro. Constata-se que o extrato de alho apresenta as mesmas tendências observadas no presente trabalho.

Na Tabela 26 é possível comparar as médias dos parâmetros de cor obtidas para todos os alhos negros deste trabalho entre si e com alhos negros adquiridos no comércio. Constata-se uma grande semelhança de cor entre os alhos obtidos através dos diversos tratamentos.

Em relação ao parâmetro L\*, apenas o tratamento a 72,5 °C (KCl) apresentou diferença significativa dos demais, ligeiramente mais claro. Ao mesmo tempo ele resultou semelhante ao alho negro da Marca B. Os alhos das Marcas A e C são significativamente mais escuros que os deste trabalho e da Marca B. Por outro lado, o alho desse mesmo tratamento apresentou a maior intensidade de cor C\*, isto é, com cores mais vívidas, ainda que não tenha diferido significativamente dos ensaios a 65 °C (KCl) e a 80 °C (KCl). Também foi semelhante à Marca B neste quesito.

O ângulo Hue (h\*) mostrou uma tonalidade de amarelo alaranjado em todos os ensaios e nos alhos negros das Marcas B e C, não diferindo significativamente entre si a nível de 5 % (Tabela 26).

Tabela 26. Médias seguidas pelo desvio padrão das características físicas do alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C comparados com alhos negro de diferentes marcas.

	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	<i>C*</i>	<i>h*</i>
<b>65 °C/NaCl</b>	9,74 <sup>c</sup> ± 0,55	5,39 <sup>b</sup> ± 1,34	8,27 <sup>b</sup> ± 2,13	9,87 <sup>b</sup> ± 2,52	56,83 <sup>b</sup> ± 0,57
<b>65 °C/KCl</b>	9,74 <sup>c</sup> ± 0,60	6,57 <sup>bc</sup> ± 0,70	9,43 <sup>bc</sup> ± 1,16	11,49 <sup>bc</sup> ± 1,34	55,10 <sup>b</sup> ± 1,16
<b>72,5 °C/NaCl</b>	9,82 <sup>c</sup> ± 0,40	5,56 <sup>b</sup> ± 0,21	8,87 <sup>bc</sup> ± 0,68	10,47 <sup>b</sup> ± 0,66	57,88 <sup>b</sup> ± 1,47
<b>72,5 °C/KCl</b>	10,92 <sup>d</sup> ± 0,28	7,62 <sup>cd</sup> ± 0,30	10,94 <sup>cd</sup> ± 0,81	13,33 <sup>cd</sup> ± 0,83	55,10 <sup>b</sup> ± 0,95
<b>80 °C/NaCl</b>	9,76 <sup>c</sup> ± 0,75	6,13 <sup>b</sup> ± 0,36	9,19 <sup>bc</sup> ± 0,42	11,05 <sup>bc</sup> ± 0,50	56,29 <sup>b</sup> ± 1,22
<b>80 °C/KCl</b>	9,67 <sup>c</sup> ± 0,52	6,57 <sup>bc</sup> ± 0,40	10,03 <sup>bcd</sup> ± 1,01	11,99 <sup>bc</sup> ± 1,03	56,68 <sup>b</sup> ± 1,59
<b>Marca A</b>	7,50 <sup>b</sup> ± 0,07	6,69 <sup>bc</sup> ± 0,10	7,92 <sup>b</sup> ± 0,15	10,37 <sup>b</sup> ± 0,09	49,81 <sup>a</sup> ± 0,84
<b>Marca B</b>	11,16 <sup>d</sup> ± 0,07	8,24 <sup>d</sup> ± 0,12	12,30 <sup>d</sup> ± 0,18	14,81 <sup>d</sup> ± 0,13	56,18 <sup>b</sup> ± 0,63
<b>Marca C</b>	3,99 <sup>a</sup> ± 0,11	1,60 <sup>a</sup> ± 0,11	2,34 <sup>a</sup> ± 0,20	2,84 <sup>a</sup> ± 0,20	55,56 <sup>b</sup> ± 2,41

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

### 5.7. Compostos Fenólicos Totais

Em ensaios preliminares, quatro diferentes soluções aquosas foram testadas para o estabelecimento do melhor método de extração dos compostos fenólicos totais em *alho in natura* e alho negro. O conteúdo de compostos fenólicos variou de 1,52 a 1,89 mg de ácido gálico·g<sup>-1</sup> de alho *in natura* (69,2 g água·100 g<sup>-1</sup>) e de 5,61 a 7,07 mg de ácido gálico·g<sup>-1</sup> de alho negro (29,5 g água·100 g<sup>-1</sup>). Para o alho *in natura*, as soluções de extração acetona 70 % (primeira e segunda extração) e metanol 50 % (primeira extração) + acetona 70 % (segunda extração) apresentaram o maior conteúdo de compostos fenólicos totais e não diferiram significativamente (*p* > 0,05) entre si (Tabela 27). Para o alho negro, as soluções extratoras que apresentaram o maior conteúdo de compostos fenólicos totais foram metanol 50 % (primeira extração) + acetona 70 % (segunda extração) e acetona 50 % (primeira extração) + metanol 70 % (segunda extração), e que não apresentaram diferença significativa entre si (*p* >



0,05). Portanto, foi selecionado o método que apresentou maior eficiência de extração compostos fenólicos totais nos dois materiais, alho *in natura* e alho negro, que foi metanol 50 % (primeira extração) + acetona 70 % (segunda extração).

Tabela 27. Conteúdo de compostos fenólicos totais (mg GAE·g<sup>-1</sup>) em alho *in natura* e alho negro alho negro processado a 80 °C, 76,29 % UR ( NaCl) durante cinco dias.

Solução extratora	CFT	CFT
	Alho <i>in natura</i> (mg GAE·g <sup>-1</sup> matéria seca)	Alho Negro (mg GAE·g <sup>-1</sup> matéria seca)
80 % Metanol	1,52 <sup>b</sup> ± 0,06	5,61 <sup>c</sup> ± 0,00
70 % Acetona	1,89 <sup>a</sup> ± 0,04	6,54 <sup>b</sup> ± 0,09
50 % Metanol + 70 % Acetona	1,86 <sup>a</sup> ± 0,05	7,07 <sup>a</sup> ± 0,05
50 % Acetona + 70 % Metanol	1,65 <sup>b</sup> ± 0,01	6,90 <sup>a</sup> ± 0,10

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

Na Tabela 28 são reportados os conteúdos de compostos fenólicos totais (CFT) medidos nos alhos negros obtidos em cada condição de processo, nos quatro recipientes. Constata-se que o conteúdo inicial de CFT variou entre os experimentos. Para o processo conduzido a 65 °C em recipientes contendo NaCl, CFT variou, em 15 dias, de 3,21 mg de ácido gálico (GAE)·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho *in natura* até uma faixa de 4,45 a 5,20 mg GAE·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho negro, o que dependeu do recipiente e mostrou alguma variabilidade entre os mesmos. A Tabela 30 apresenta o valor médio e o desvio padrão dos quatro recipientes de cada condição experimental, neste caso 4,90 ± 0,35 mg GAE·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho negro.

Alhos provenientes de tratamentos a 65 °C, KCl, apresentaram CFT igual a 2,63 mg GAE/g de matéria seca de alho *in natura*, conteúdo que variou de 5,04 a 6,07 mg GAE·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho negro, com média igual a 5,65 e desvio padrão de 0,47 mg GAE·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho negro (Tabela 30). Em quinze dias de processo conduzidos nos recipientes que continham NaCl, o alho *in natura* (66,57 g água·100 g<sup>-1</sup>) teve seu teor de água reduzido a 42,16 g·100 g<sup>-1</sup> de alho negro, enquanto que nos em recipientes contendo KCl, o alho *in natura* (64,30 g água·100 g<sup>-1</sup>) teve seu teor de água reduzido a 45,60 g·100 g<sup>-1</sup> de alho negro.

O processo conduzido a 72,5 °C apresentou CFT de 3,06 mg GAE·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho *in natura*, que variou em oito dias até 4,72-6,16 mg GAE·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho negro, para alhos proveniente de recipientes contendo NaCl e de 2,52 mg GAE·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho *in natura*, que variou a 5,48-7,07 mg GAE·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho negro, para alho proveniente de recipientes contendo KCl (Tabela 28). Nestes casos as variações entre os recipientes superaram 10 % da média dos CFT, sendo 5,43 ± 0,64 mg GAE·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho negro para os tratamentos com NaCl e 6,25 ± 0,79 mg GAE·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho negro para os tratamentos com KCl.

Em oito dias de processo em recipientes que continham NaCl, o alho *in natura* (65,09 g água·100 g<sup>-1</sup>) teve seu teor de água reduzido a 41,11 g·100 g<sup>-1</sup> de alho negro, enquanto que em recipientes contendo KCl, o alho *in natura* (63,77 g água·100 g<sup>-1</sup>) teve seu teor de água reduzido a 45,31 g·100 g<sup>-1</sup> de alho negro.

O processo conduzido a 80 °C apresentou CFT de 4,64 mg GAE·g<sup>-1</sup> de massa seca de alho *in natura* e em 5 dias variou até 7,83-8,52 mg GAE·g<sup>-1</sup> de massa seca de alho negro, para alhos provenientes de recipientes contendo NaCl e de 4,63 mg GAE·g<sup>-1</sup> de massa seca de alho *in natura* e variou até 9,18-10,25 mg GAE·g<sup>-1</sup> de alho negro, para alhos provenientes de recipientes contendo KCl (Tabela 28). As variações entre os recipientes foi baixa, o que se constata pela média e desvio padrão igual a 8,32 ± 0,33 mg GAE·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho negro para os tratamentos com NaCl e 9,53 ± 0,48 mg GAE·g<sup>-1</sup> matéria de matéria seca de alho negro para os tratamentos com KCl.

Em cinco dias de processo em cujos recipientes continham NaCl, o alho *in natura* (71,77 g água·100 g<sup>-1</sup>) teve seu teor de água reduzido a 42,04 g·100 g<sup>-1</sup> de alho negro, já em recipientes contendo KCl, o alho *in natura* (69,85 g água·100 g<sup>-1</sup>) teve seu teor de água reduzido a 46,75 g·100 g<sup>-1</sup> de alho negro.

O aumento do conteúdo de compostos fenólicos totais no alho negro se deve não somente a perda de água, mas também a formação de compostos fenólicos como mostra a Tabela 29.

Tabela 28. Conteúdo de compostos fenólicos totais em alho *in natura* e alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C.

<b>Conteúdo de Compostos Fenólicos Totais (CFT)</b>						
(mg GAE·g <sup>-1</sup> matéria seca de alho)						
<b>Temperatura /sais</b>	<b>65 °C /NaCl</b>	<b>65 °C /KCl</b>	<b>72,5 °C /NaCl</b>	<b>72,5 °C /KCl</b>	<b>80 °C /NaCl</b>	<b>80 °C /KCl</b>
Alho <i>in natura</i>	3,21 <sup>a</sup> ± 0,02	2,63 <sup>a</sup> ± 0,02	3,06 <sup>a</sup> ± 0,07	2,52 <sup>a</sup> ± 0,06	4,64 <sup>a</sup> ± 0,04	4,63 <sup>a</sup> ± 0,08
Alho negro recipiente 1	4,80 <sup>c</sup> ± 0,08	5,96 <sup>d</sup> ± 0,04	4,72 <sup>b</sup> ± 0,08	5,69 <sup>c</sup> ± 0,05	8,51 <sup>b</sup> ± 0,49	9,34 <sup>b</sup> ± 0,13
Alho negro recipiente 2	5,20 <sup>d</sup> ± 0,19	5,54 <sup>c</sup> ± 0,10	6,16 <sup>e</sup> ± 0,19	7,07 <sup>e</sup> ± 0,04	8,52 <sup>b</sup> ± 0,12	10,25 <sup>c</sup> ± 0,02
Alho negro recipiente 3	4,45 <sup>b</sup> ± 0,05	5,04 <sup>b</sup> ± 0,18	5,73 <sup>d</sup> ± 0,06	5,48 <sup>b</sup> ± 0,02	7,83 <sup>b</sup> ± 0,14	9,38 <sup>b</sup> ± 0,21
Alho negro recipiente 4	5,14 <sup>d</sup> ± 0,15	6,07 <sup>d</sup> ± 0,03	5,11 <sup>c</sup> ± 0,19	6,77 <sup>d</sup> ± 0,02	8,42 <sup>b</sup> ± 0,35	9,18 <sup>b</sup> ± 0,24

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

Tabela 29. Variação de compostos fenólicos totais em alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl, às temperaturas de 65, 72,5 e 80 °C.

<b>Variação de Compostos Fenólicos Totais</b>						
$\Delta C(\%)$						
<b>Temperatura /sais</b>	<b>65 °C /NaCl</b>	<b>65 °C /KCl</b>	<b>72,5 °C /NaCl</b>	<b>72,5 °C /KCl</b>	<b>80 °C /NaCl</b>	<b>80 °C /KCl</b>
Alho negro recipiente 1	149,69	226,57	154,37	226,10	183,36	201,55
Alho negro recipiente 2	162,09	210,60	201,63	280,98	183,63	221,14
Alho negro recipiente 3	138,61	191,74	187,43	217,73	168,80	202,37
Alho negro recipiente 4	160,36	230,63	167,10	268,89	181,40	198,06

O conteúdo de compostos fenólicos totais obtidos nos alhos negros das Marcas A, B e C, utilizando a mesma extração conduzida nos ensaios deste trabalho, foi de 6,33, 7,96 e 10,29 mg GAE·g<sup>-1</sup> de alho negro seco, respectivamente, cujo teor de água foi de 48,24 g·100 g<sup>-1</sup> de alho negro para Marca A, 56,82 g·100 g<sup>-1</sup> de alho negro para Marca B e 33,61 g·100 g<sup>-1</sup> de alho negro para Marca C. Ao comparar os alhos negros das Marcas comerciais A, B e C com os obtidos experimentalmente, constatou-se grande semelhança entre os mesmos (Tabela 30).

Tabela 30. Médias seguidas pelo desvio padrão do conteúdo de compostos fenólicos totais em alhos negros processado em recipientes contendo NaCl e KCl, às temperaturas de 65, 72,5 e 80 °C, em alhos negros de diferentes marcas e variação média de CFT ( $\Delta C$ ).

	<b>Conteúdo Compostos Fenólicos Totais</b>	$\Delta C$
	(mg GAE·g <sup>-1</sup> matéria seca de alho)	%
<b>65 °C/NaCl</b>	4,90 <sup>a</sup> ± 0,35	152,69 <sup>a</sup>
<b>65 °C/KCl</b>	5,65 <sup>b</sup> ± 0,47	214,89 <sup>bc</sup>
<b>72,5 °C/NaCl</b>	5,43 <sup>ab</sup> ± 0,64	177,63 <sup>ab</sup>
<b>72,5 °C/KCl</b>	6,25 <sup>b</sup> ± 0,79	248,43 <sup>c</sup>
<b>80 °C/NaCl</b>	8,32 <sup>c</sup> ± 0,33	179,3 <sup>ab</sup>
<b>80 °C/KCl</b>	9,53 <sup>d</sup> ± 0,48	205,78 <sup>b</sup>
<b>Marca A</b>	6,33 <sup>b</sup> ± 0,14	-
<b>Marca B</b>	7,96 <sup>c</sup> ± 0,10	-
<b>Marca C</b>	10,29 <sup>d</sup> ± 0,40	-

O cálculo de variação de compostos fenólicos segundo a Equação 27 mostrou um conteúdo médio superior ao conteúdo original presente no alho *in natura*, o que demonstra formação de CFT (Tabela 30).

A influência da umidade relativa foi evidenciada pelo fato de que os maiores aumentos no conteúdo de CFT foram encontrados sempre em alhos provenientes de recipientes com KCl, isto é, com as maiores umidades relativas, resultando mais que o dobro do conteúdo original (Tabela 30). Portanto, apesar da diferença de umidade relativa ser pequena entre os sais utilizados, os resultados sugerem que a maior umidade relativa propicia a formação de compostos fenólicos totais.

A influência da temperatura também é evidenciada em ambas as umidades relativas para cada temperatura, com formação de CFT máxima à temperatura de 72,5 °C.

Entretanto, a umidade inicial dos alhos foi um pouco diferente entre os experimentos, que foram conduzidos com bulbos de uma mesma safra, porém com lotes diferentes de alho. Como a variação é calculada sobre o conteúdo original (Equação 24), também foi avaliada a quantidade de CFT, sobre 1 g de matéria seca, descontando o conteúdo original, também em matéria seca, isto é, a diferença entre o CFT no alho negro e CFT no alho *in natura*, em mg GAE·g<sup>-1</sup> massa seca de alho.

A Tabela 31 confirma a influência da umidade relativa maior na formação dos CFT, porém, a influência da temperatura mostra a superioridade da temperatura de 80 °C sobre as demais.

Tabela 31. Diferença entre conteúdo de CFT em alho negro e CFT no correspondente alho *in natura*, em mg GAE·g<sup>-1</sup> de massa seca, para cada ensaio em recipientes contendo NaCl e KCl às temperaturas de 65, 72,5 e 80 °C.

<b>Diferença de Compostos Fenólicos Totais entre alho negro e <i>in natura</i></b>						
(mg GAE·g <sup>-1</sup> matéria seca de alho)						
<b>Temperatura /sais</b>	<b>65 °C /NaCl</b>	<b>65 °C /KCl</b>	<b>72,5 °C /NaCl</b>	<b>72,5 °C /KCl</b>	<b>80 °C /NaCl</b>	<b>80 °C /KCl</b>
Alho negro recipiente 1	1,59	3,33	1,66	3,17	3,87	4,70
Alho negro recipiente 2	1,99	2,91	3,11	4,56	3,88	5,61
Alho negro recipiente 3	1,24	2,41	2,67	2,96	3,19	4,74
Alho negro recipiente 4	1,94	3,44	2,05	4,25	3,78	4,54

Kim et al. (2013), que também estão estudando a produção de alho negro, relataram que houve aumento considerável dos compostos fenólicos, mesmo com períodos menores de processamento. Por exemplo, quando o alho negro foi produzido a 75 °C e umidade relativa 70 % por 48 horas, os autores constataram aumento do conteúdo de compostos fenólicos de 0,106 mg GAE·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho *in natura* para 0,697 mg GAE·g<sup>-1</sup> de matéria seca em alho negro, realizando a extração com solução aquosa 70 % de metanol aquecida a 70 °C. Entretanto, o conteúdo de fenólicos totais medido pelos autores é muito inferior ao encontrado no presente trabalho, o que pode estar associado ao método de extração e/ou à variedade do alho.

Bozin et al. (2008) obtiveram 0,05 mg GAE·g<sup>-1</sup> de alho *in natura* utilizando uma extração com solução a 80 % de metanol por 76 horas em temperatura ambiente, sendo essa quantidade também muito inferior aos conteúdos encontrados neste trabalho, possivelmente devido ao método de extração e/ou à variedade do alho.

Noda et. al. (2013), estudando processos térmicos aplicados a alho com o intuito de aumentar a capacidade antioxidante do alho, baseados em explosão a vapor, compararam seus

produtos com alho negro e mediram CFT na matéria prima e em todos os produtos. Os autores encontraram conteúdo de CFT igual a 2,6 mg equivalente de catequina·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho *in natura* e, para alho negro obtido a 60 °C por 30 dias, encontraram 13,7 mg equivalente de catequina·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho negro. A conversão desses valores em mg de catequina (PM=290,26 g·mol<sup>-1</sup>) para mg de ácido gálico (PM=170,12 g·mol<sup>-1</sup>) resultou em valores similares aos obtidos neste trabalho, demonstrando a correspondência entre processos longos a temperaturas menores e processos mais curtos em temperaturas maiores.

Kim et al. (2012a) fabricaram extratos de alho fresco e alho negro adquirido no mercado. Ao analisarem CFT, obtiveram 3,65 mg GAE·100 g<sup>-1</sup> de massa seca de extrato de alho *in natura* liofilizado e 22,17 mg GAE·100 g<sup>-1</sup> de massa seca de extrato de alho negro liofilizado. Os autores conduziram um processo de extração no qual os alhos *in natura* e alhos negro foram embebidos em solução 70:30 etanol/água (v/v) de solução durante 24 horas a 40 °C. O processo de imersão foi repetido três vezes. O extrato foi recolhido por filtração, concentrado em vácuo em evaporador rotativo e liofilizado. O rendimento do alho fresco foi 20,55 % e do alho negro, 38,92 %. Entretanto, não há informação sobre a umidade das matérias primas. Aparentemente as quantidades de CFT no extrato liofilizado de alho *in natura* são similares às encontradas na massa seca do alho cru e integral utilizado neste trabalho. O valor encontrado no extrato de alho negro liofilizado, por sua vez, é superior aos valores encontrados na massa seca do alho negro e integral, neste trabalho.

### **5.8. Atividade Antioxidante (AA) pela captura do radical livre DPPH**

Medidas da atividade antioxidante em alho *in natura* e alho negro corroboraram a hipótese de que esse processamento eleva não somente o conteúdo de compostos fenólicos, mas realmente melhora o conteúdo nutricional do alho em relação a compostos antioxidantes.

Para o processo conduzido a 65 °C a atividade antioxidante (AA) pela captura do radical livre DPPH utilizando uma extração de metanol 50 % (primeira extração) + acetona 70 % (segunda extração), expressa em conteúdo de Trolox foi de 6,30 µM de Trolox·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho *in natura* e variou até uma faixa de 12,03 a 14,98 µM de Trolox·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho negro, para alhos proveniente de recipientes contendo NaCl. Nos recipientes contendo KCl, inicialmente a AA era 6,07 µM de Trolox·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho *in natura* e variou de 12,96 a 18,44 µM de Trolox·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho negro, para

alho proveniente de recipientes contendo KCl (Tabela 32). Constata-se variabilidade alta entre os recipientes, o que pode ser constatado na Tabela 34.

Já para o processo conduzido a 72,5 °C a atividade antioxidante foi de 6,02 µM de Trolox·g<sup>-1</sup> de massa seca de alho *in natura* e variou até 12,58-16,06 µM de Trolox·g<sup>-1</sup> de massa seca de alho negro, para alhos provenientes de recipientes contendo NaCl. Para alho proveniente de recipientes contendo KCl, foi de 5,71 µM de Trolox·g<sup>-1</sup> de massa seca de alho *in natura* até 14,50-19,81 µM de Trolox·g<sup>-1</sup> de alho negro seco, (Tabela 32).

O processo conduzido a 80 °C apresentou os maiores valores de AA, 10,66 µM de Trolox·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho *in natura* e 19,99-26,95 µM de Trolox·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho negro, para alhos proveniente de recipientes contendo NaCl. Nos recipientes com KCl os valores aumentaram em relação ao anterior, de 11,13 µM de Trolox·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho *in natura* até 22,80-33,56 µM de Trolox·g<sup>-1</sup> de matéria seca de alho negro, (Tabela 32).

Como ocorrido com CFT, o aumento da atividade antioxidante no alho negro se deve não somente à perda de água, mas também à formação de compostos antioxidantes, como mostra a Tabela 33.

Tabela 32. Atividade antioxidante pela captura do radical livre DPPH em alho *in natura* e alho negro processado em recipientes contendo NaCl e KCl às temperaturas de 65, 72,5 e 80 °C.

<b>Atividade Antioxidante pela captura do radical livre DPPH</b>						
<b>(µM de Trolox·g<sup>-1</sup> de matéria seca)</b>						
<b>Temperatura /sais</b>	<b>65 °C/NaCl</b>	<b>65 °C/KCl</b>	<b>72,5 °C/NaCl</b>	<b>72,5 °C/KCl</b>	<b>80 °C/NaCl</b>	<b>80 °C/KCl</b>
Alho <i>in natura</i>	6,30 <sup>a</sup> ± 0,06	6,07 <sup>a</sup> ± 0,06	6,02 <sup>a</sup> ± 0,08	5,71 <sup>a</sup> ± 0,10	10,66 <sup>a</sup> ± 0,06	11,13 <sup>a</sup> ± 0,02
Alho negro recipiente 1	12,75 <sup>bc</sup> ± 0,30	18,44 <sup>c</sup> ± 0,21	12,58 <sup>b</sup> ± 0,27	14,93 <sup>b</sup> ± 0,06	19,99 <sup>b</sup> ± 0,20	25,83 <sup>c</sup> ± 0,41
Alho negro recipiente 2	13,99 <sup>cd</sup> ± 0,33	16,28 <sup>c</sup> ± 0,72	16,06 <sup>c</sup> ± 0,53	19,81 <sup>c</sup> ± 0,57	26,95 <sup>d</sup> ± 0,35	33,56 <sup>d</sup> ± 0,17
Alho negro recipiente 3	12,03 <sup>b</sup> ± 0,30	12,96 <sup>b</sup> ± 0,38	13,78 <sup>b</sup> ± 0,27	14,50 <sup>b</sup> ± 0,06	21,67 <sup>c</sup> ± 0,34	27,42 <sup>c</sup> ± 0,37
Alho negro recipiente 4	14,98 <sup>d</sup> ± 0,27	17,87 <sup>c</sup> ± 0,56	15,93 <sup>c</sup> ± 0,54	18,77 <sup>c</sup> ± 0,11	22,29 <sup>c</sup> ± 0,45	22,80 <sup>b</sup> ± 0,67

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

Tabela 33. Variação da atividade antioxidante pela captura do radical livre DPPH durante o processamento de alho negro em recipientes contendo NaCl e KCl, à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C.

<b>Variação da Atividade Antioxidante pela captura do radical livre DPPH</b>						
$\Delta C(\%)$						
<b>Temperatura /sais</b>	<b>65 °C /NaCl</b>	<b>65 °C /KCl</b>	<b>72,5 °C /NaCl</b>	<b>72,5 °C /KCl</b>	<b>80 °C /NaCl</b>	<b>80 °C /KCl</b>
Alho negro recipiente 1	202,49	303,89	209,10	261,37	187,57	232,16
Alho negro recipiente 2	222,26	268,37	266,97	346,84	252,89	301,68
Alho negro recipiente 3	191,02	213,59	229,01	253,88	203,33	246,49
Alho negro recipiente 4	237,91	294,62	264,86	328,64	209,20	204,93

Tabela 34. Médias seguidas pelo desvio padrão de AA pela captura do radical livre DPPH em alhos negros processado em recipientes contendo NaCl e KCl, às temperaturas de 65, 72,5 e 80 °C, em alhos negros de diferentes marcas e variação média de AA ( $\Delta C$ ).

	<b>Atividade Antioxidante</b>	$\Delta C$
	( $\mu\text{M de Trolox} \cdot \text{g}^{-1}$ de matéria seca)	%
<b>65°C - NaCl</b>	13,44 <sup>a</sup> $\pm$ 1,31	213,42 <sup>a</sup>
<b>65°C - KCl</b>	16,39 <sup>ab</sup> $\pm$ 2,46	270,12 <sup>ab</sup>
<b>72,5°C - NaCl</b>	14,59 <sup>a</sup> $\pm$ 1,70	242,49 <sup>ab</sup>
<b>72,5°C - KCl</b>	17,00 <sup>abc</sup> $\pm$ 2,68	297,68 <sup>b</sup>
<b>80°C - NaCl</b>	22,72 <sup>cd</sup> $\pm$ 2,98	213,25 <sup>a</sup>
<b>80°C - KCl</b>	27,40 <sup>d</sup> $\pm$ 4,53	246,32 <sup>ab</sup>
<b>Marca A</b>	12,31 <sup>a</sup> $\pm$ 0,42	-
<b>Marca B</b>	13,03 <sup>a</sup> $\pm$ 0,60	-
<b>Marca C</b>	21,44 <sup>bcd</sup> $\pm$ 0,62	-



O cálculo de variação da atividade antioxidante segundo a Equação 27 mostrou aumentos consideráveis em relação à AA inicial encontrada no alho *in natura*, sempre acima de 200 %, o que significa que a AA mais que dobrou com o processamento (Tabela 34). As menores variações correspondem aos tratamentos nas menores umidades relativas, proporcionadas por NaCl, e as médias dos recipientes não diferem significativamente entre si nesses tratamentos. Os alhos negros provenientes de recipientes contendo KCl também não diferiram significativamente entre si (Tabela 34) e, apesar de mostrarem aumento de AA superior à encontrada nos alhos processados com NaCl, não houve diferença significativa entre os dois sais.

Da mesma forma que se procedeu com CFT, devido às umidades iniciais dos alhos serem um pouco diferente entre os experimentos e a variação ser calculada sobre o conteúdo original (Equação 24), também foi avaliada a diferença entre AA no alho negro e AA no alho *in natura*, em  $\mu\text{M}$  de Trolox $\cdot\text{g}^{-1}$  de matéria seca de alho, que significa descontar a AA original encontrada no alho cru (Tabela 35). Esses resultados evidenciam a superioridade do tratamento conduzido a 80 °C, com umidade relativa proporcionada pela solução saturada de KCl.

Tabela 35. Diferença entre AA em alho negro e AA no correspondente alho *in natura*, em  $\mu\text{M}$  de Trolox $\cdot\text{g}^{-1}$  de matéria seca, para cada ensaio em recipientes contendo NaCl e KCl às temperaturas de 65, 72,5 e 80 °C.

<b>Diferença de Atividade Antioxidante entre alho negro e <i>in natura</i></b>						
<b>(<math>\mu\text{M}</math> de Trolox<math>\cdot\text{g}^{-1}</math> de matéria seca)</b>						
<b>Temperatura /sais</b>	<b>65 °C /NaCl</b>	<b>65 °C /KCl</b>	<b>72,5 °C /NaCl</b>	<b>72,5 °C /KCl</b>	<b>80 °C /NaCl</b>	<b>80 °C /KCl</b>
Alho negro recipiente 1	6,45	12,37	6,56	9,22	9,33	14,70
Alho negro recipiente 2	7,70	10,21	10,04	14,10	16,29	22,44
Alho negro recipiente 3	5,73	6,89	7,76	8,79	11,01	16,30
Alho negro recipiente 4	8,68	11,81	9,92	13,06	11,64	11,67

A atividade antioxidante obtida nos alhos negros das Marcas A, B e C, utilizando a mesma extração dos ensaios foi de 12,31, 13,03 e 21,44  $\mu\text{M}$  de Trolox $\cdot\text{g}^{-1}$  de alho negro seco

respectivamente. Ao comparar os alhos negros da Marca A, B e C com os obtidos experimentalmente, constatou-se que os mesmos são similares aos encontrados comercialmente (Tabela 34).

Portanto, apesar da diferença de umidade relativa ser pequena entre os sais utilizados, os resultados sugeriram que a maior umidade relativa propiciou mais a formação de compostos que apresentam atividade antioxidante.

### 5.9. Análise sensorial de pasta de alho negro

A análise sensorial foi realizada com 53 provadores entre 19 e 58 anos, na qual 64 % eram do sexo feminino. A amostra de pasta de alho negro apresentou boa aceitação sensorial com médias entre 6,85 a 7,60, o que representou percentual acima de 76 % em relação à nota máxima (9,0). As médias e desvios padrão referentes aos atributos aparência, textura, sabor e aceitabilidade global estão apresentadas na Tabela 36.

Alguns dos provadores sugeriram que intensificasse o sabor (forte, picante) característico de alho, porém o alho negro é um produto totalmente diferente com sabor levemente adocicado e um toque madeirado, ausentando pungência característica do alho *in natura*.

Tabela 36. Média e desvio padrão dos atributos sensoriais atribuídos à amostra de pasta de alho negro.

Atributos	Médias ± Desvio
Aparência	7,02 ± 1,34
Cor	6,85 ± 1,39
Textura	7,60 ± 0,88
Sabor	6,89 ± 1,51
Aceitabilidade global	6,96 ± 1,26

Em relação ao teste de intenção de compra (Figura 52), os resultados demonstraram que 39,62 % dos provadores provavelmente comprariam e 13,21 % certamente comprariam evidenciando que o produto apresentou uma boa aceitabilidade, uma vez que a soma da aceitação com a indiferença foi maior que a rejeição pela amostra.

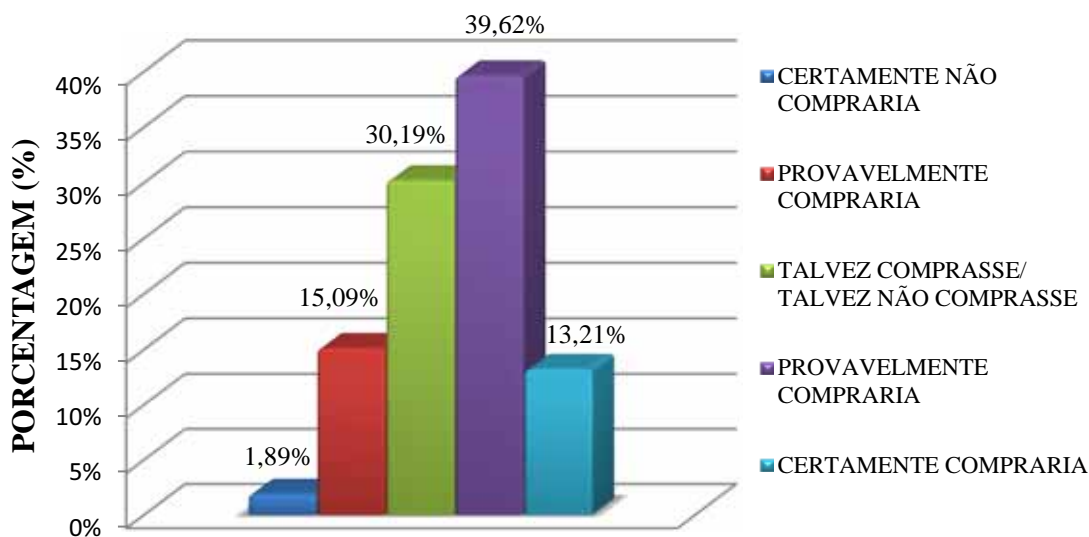


Figura 52. Intenção de compra da amostra de pasta de alho negro.

Para garantir a integridade do produto, análises microbiológicas foram realizadas e, de acordo com os parâmetros analisados para o atendimento da resolução - RDC nº12 (ANVISA), os resultados reportados para a amostra de pasta de alho negro atendem os limites estabelecidos (Tabela 37).

Tabela 37. Resultado da análise microbiológica de pasta de alho negro.

Análises	Resultado	Unidade	VMP
Coliformes Termotolerantes	Ausência (< 3)	NMP	$1 \times 10^2$
<i>Salmonella</i>	Ausência	P-A/25g	Ausência
Coliformes Totais	Ausência (< 3)	NMP	NR
<i>Clostridium sulfito redutor</i>	Ausência (< $1 \times 10^3$ )	UFC/g	NR

UFC: Unidade Formadora de Colônias, P-A/25g: Presença ou ausência em 25g, NMP: Número mais provável, VMP: Valor máximo permitido, NR: Não regulamentado.

## 6. CONCLUSÕES

Com relação às umidades relativas das etapas de processamento, os tratamentos conduzidos nas maiores umidades relativas, proporcionadas pela solução saturada de KCl, resultaram em alhos negros com maior quantidade de compostos fenólicos totais e maior atividade antioxidante, em comparação com as soluções de NaCl.

Com relação ao estado difusional, a equação de difusão foi capaz de representar bem o processo de desidratação durante o envelhecimento do alho a 80 °C, enquanto que a 72,5 °C o ajuste foi razoável e a 65 °C não foi adequado. Coeficientes efetivos de difusão variaram de  $2,43 \times 10^{-11}$  a  $1,27 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , entre as temperaturas de 65 e 80 °C, quando o alho foi envelhecido em ambiente condicionado por solução saturada de NaCl, e de  $1,52 \times 10^{-11}$  a  $6,92 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , entre as mesmas temperaturas, com solução saturada de KCl.

Com relação ao equilíbrio, o modelo de GAB ajustou-se bem aos dados de umidade de equilíbrio de alho *in natura* e de alho negro, determinados a 30, 50 e 70 °C, porém, para alho negro o modelo de GAB na mostrou significado físico pelo ajuste a 50 °C.

Com relação à composição de proteínas, constatou-se diminuição da concentração de proteínas no alho negro, em alguns tratamentos, possivelmente associada a reações envolvendo compostos nitrogenados.

Com relação à composição de açúcares, houve alteração de mesma durante o processo, devido à hidrólise de açúcares não redutores. O pH do alho diminuiu de aproximadamente 6,0 para valores entre 4,2-5,0 ao final do processo.

Com relação ao desenvolvimento da cor, as elevadas temperaturas de processo combinadas às umidades relativas proporcionadas por soluções saturadas de NaCl e KCl promoveram rápida diminuição do conteúdo de água e, ao mesmo tempo, desenvolvimento da cor escura do alho negro, verificada pelo abaixamento do parâmetro  $L^*$ , pela diminuição da tonalidade (ângulo Hue) e diminuição da cromaticidade ( $C^*$ ), o que permitiu a fabricação do alho negro em 5 dias a 80 °C, em 8 dias a 72,5 °C e em 15 dias a 65 °C.

Com relação à atividade antioxidante do alho negro, constatou-se aumento do conteúdo de seus compostos fenólicos totais e de sua atividade antioxidante em relação ao

alho *in natura*, não somente devido à perda de água, mas também pela formação desses compostos.

Com relação ao conteúdo de compostos fenólicos totais e substâncias com atividade antioxidante, foi constatado aumento em relação ao conteúdo original do alho *in natura*, mais pronunciado no processo conduzido a 72,5 °C (KCl), seguido daquele a 65 °C (KCl), porém, os maiores conteúdos no produto final foram encontrados nos alhos processados a 80 °C (KCl). Portanto, o processo conduzido a 80 °C, com solução salina de KCl (78,9 % UR), foi selecionado por apresentar elevado conteúdo de compostos fenólicos totais e antioxidantes em curto tempo de processo (5 dias).

Com relação à comparação com produtos comerciais, os alhos negros obtidos experimentalmente mostraram grande similaridade em relação às características físicas e químicas dos alhos negros de três marcas comerciais.

Com relação à análise sensorial, a pasta de alho negro apresentou uma boa aceitabilidade, com avaliações acima de 76 % da nota máxima e intenções de compra de 39,6 % dos provadores, que provavelmente comprariam, e de 13,21 %, que certamente comprariam.

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

Ampliar a faixa de umidade relativa para avaliar seu efeito sobre a qualidade do alho negro produzido.

Avaliar a cinética da formação de compostos fenólicos e de atividade antioxidante nas melhores condições de processo.

Avaliar a formação de S-alil-L-cisteína como função do processo de fabricação do alho negro.

Avaliar a formação de melanoidinas e relacionar com o conteúdo de CFT.

Avaliar a cinética de perda de umidade na produção de alho negro através de outros modelos que possam representar adequadamente o processo.

Avaliar economicamente uma unidade produtora de alho negro.

## REFERÊNCIAS

- ALGER, M. S. M. **Polymer Science Dictionary**, Chapman & Hall, London, 2 Ed., p.152, 1997.
- A.O.A.C. **Official Methods of Analysis, Association of Official Analytical Chemists**. 11th ed. Arlington: Association of Official Analytical Chemists, 1970.
- A.O.A.C. **Official Methods of Analysis, Association of Official Analytical Chemists**. 14th ed. Washington D.C.: Association of Official Analytical Chemists, 1984.
- AMAGASE, H.; PETESCH, B.L.; MATSUURA, H.; KASUGA, S.; ITAKURA, Y. Intake of garlic and its bioactive components. **Journal of Nutrition**, v.131, n.3, p. 955S-962S, 2001.
- ASAMI, D. K.; HONG, Y.-J.; BARRETT, D. M.; MITCHELL, A. E. Comparison of the Total Phenolic and Ascorbic Acid Content of Freeze-Dried and Air Dried Marionberry, Strawberry, and Corn Grown Using Conventional, Organic, and Sustainable Agricultural Practices. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51 p. 1237-1241, 2003.
- BABETTO, A. C; FREIRE, F. B.; BARROZO, M. A. S.; FREIRE, J. T. Drying of garlic slices: Kinetics and nonlinearity measures for selecting the best equilibrium moisture content equation. **Journal of Food Engineering**, v. 107, p. 347–352, 2011.
- BAE, S. E.; CHO, S.Y.; WON, Y. D.; LEE, S. H.; PARK, H.J. A comparative study of the different analytical methods for analysis of S-allyl cysteine in black garlic by HPLC. **LWT – Food Science and Technology**, v. 46, p. 532-535, 2012.
- BAE, S.E., CHO, S.Y., WON, Y.D., LEE, S.H., PARK, H.J. Changes in S-allyl cysteine contents and physicochemical properties of black garlic during heat treatment. **LWT – Food Science and Technology**, v. 55, p. 397-402, 2014.
- BALLARD, T. S.; MALLIKARJUNAN, P.; ZHOU, K.; O’KEEFE, S. F. Optimizing the extraction of phenolic antioxidants from peanut skins using response surface methodology. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n 8, p. 3064-3072, 2009.
- BARREIRO, J.A.; MILANO, M; SANDOVAL, A.J. Kinetics of color change of double concentrated tomato paste during thermal treatment. **Journal of Food Engineering**, v.33, p. 359–37, 1997.
- BAUMGARTNER, S. et al. Characterisation of the high-molecular weight fructan isolated from garlic (*Allium sativum* L.). **Carbohydrate Research**, v. 328, n. 2, p. 177-183, 2000.
- BHAGYALAKSHMI, N.; THIMMARAJU, R.; VENKATACHALAM, L.; MURTHY, K.; SREEDHAR, R. Nutraceutical applications of garlic and the intervention of biotechnology. **Crit. Food Science and Nutrition**, v.45, p.607–621, 2005.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E. E LIGHTFOOT, E. N. (2001). **Transport Phenomena**, 2nd ed. New York, John Wiley and Sons.

BOQUET, R., CHIRIFE, J., IGLESIAS, H.A. (1978). Equations for fitting water sorption isotherms of foods .2. evaluation of various 2-parameter models. **Journal of Food Technology**, v. 13, n.4, p. 319-327, 1978.

BOZIN, B.; MIMICA-DUKIC, N.; SAMOJLIK, I.; GORAN, A.; IGIC, R. Phenolics as antioxidants in garlic (*Allium sativum* L., Alliaceae). **Food Chemistry**, v. 111 p. 925-929, 2008.

BRASIL. Instrução Normativa nº12, de 2 janeiro de 2001. **A Agência Nacional de Vigilância Sanitária determina regulamento técnico sobre os padrões microbiológicos para alimentos**. Diário Oficial da União, Brasília, 2 de jan. de 2001. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/e-legis.htm>>. Acesso em: 22 de mai. 2011.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v.62, p. 1723-1732, 1940.

CALVO, C., & DURÁN, L. (1997). Propriedades Físicas II – Ópticas y Colo. In: J. M. AGUILERA, Temas em Tecnologia de Alimentos (pp. 261-288). Mexico: Instituto Politécnico Nacional.

CHEN, Y. -Q.; PAN, W. H. T.; LIU, J. -H.; CHEN, M. -M.; LIU, C. -M.; YEH, M. -Y.; TSAI, S. -K.; YOUNG, M. S.; ZHANG, X. -M.; CHAO, H. -M. The Effects and Underlying Mechanisms of S-Allyl L-Cysteine Treatment of the Retina After Ischemia/Reperfusion. **Journal of Ocular Pharmacology and Therapeutics**, v. 28, p. 110-117, 2012.

CHOI, K.R.; LEE, Y.J. Fermented black garlic preparation, involves aging raw garlic for uniformly adjusting moisture content of garlic followed by fermenting garlic, and naturally drying it. KR2008097689-A; KR904307-B1, 2009.

CHOI, L. **Black Garlic, the new way to enjoy garlic**. 2011. Disponível em: <http://translate.google.com.br/translate?hl=pt-BR&sl=en&tl=pt&u=http%3A%2F%2Fblackgarliclove.com%2F>. Acesso em: 9 fev. 2011.

CHU, Q. J.; LEE, D. T.W.; TSAO, S.W.; WANG, X. H.; &WONG, Y. C. S-allylcysteine, a water-soluble garlic derivative, suppresses the growth of a human androgenindependent prostate cancer xenograft, CWR22R, under in vivo conditions. **Food Science and Technology**, v. 46, p. 532-535, 2007.

CHUA, K. J., MUJUMDAR, A. J., CHOU, S. K., & HAWLADER, M. N. Convective Drying of Banana, Guava and Potato Pieces: Effect of Cyclical Variations of Air Temperature on Drying Kinetics and Color Change. **Drying Technology**, v.18, p. 907-936, 2000.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Alho. **Conjuntura Mensal**. Período: Janeiro de 2013.

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

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



DALONSO, N.; IGNOWSKI, E.; MONTEIRO, C. M. A.; GELSLEICHTER, M.; WAGNER, T. M.; SILVEIRA, M. L. L.; SILVA, D.A.K. Extração e caracterização de carboidratos presentes no alho (*Allium sativum* L.): proposta de metodologia alternativa. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p.793-797, 2009.

DENG, J.; CHENG, W.; YANG, G. A novel antioxidant activity index (AAU) for natural products using the DPPH assay. **Food Chemistry**, v.125, p.1430–1435, 2011.

DOMÍNGUEZ, I. L.; AZUARA, E.; VERNON-CARTER, E. J.; BERISTEIN, C. I. Thermodynamic analysis of the effect of water activity on the stability of macadamia nut. **Journal of Food Engineering**. v. 81, p. 566-571, 2007.

DORMAN, H. J. D.; KOSAR, M.; KAHLOS, K.; HOLM, Y.; HILTUNEN, R. Antioxidant properties and composition of aqueous extracts from *Mentha* species, Hybrids, Varieties, and Cultivars. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 16, p. 4563-4569, 2003.

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

FARIA, E. V.; YOTSUYANAGI, K. **Técnicas de Análise Sensorial**. 2. ed. - Campinas: ITAL, 2008. 120p.

FIGIEL, A. Drying kinetics and quality of vacuum-microwave dehydrated garlic cloves and slices. **Journal of Food Engineering**, v. 94, p. 98-104, 2009.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia (UFPA)**, v. 35, n.6, p. 1039-1042, 2011. FRANZONI, M.P. Atividade antioxidante de extratos aquosos de sementes de variedades do gênero *Vitis* (uva) provenientes de resíduos de vinificação. 2005. Dissertação – Universidade Caxias do Sul, Caxias do Sul. 2005.

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

FRANZONI, M.P. **Atividade antioxidante de extratos aquosos de sementes de variedades do gênero *Vitis* (uva) provenientes de resíduos de vinificação**. 2005. Dissertação – Universidade Caxias do Sul, Caxias do Sul. 2005.

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

GALANTE, R. M. **Extração de Inulina do alho (*Allium sativum* L. var. Chonan) e simulação dos processos em batelada e em leite fixo**. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, 2009.

GÖĞÜŞ, F.; MASKAN, M.; KAYA, A. Sorption isotherms of turkish delight. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.22, p.345-357, 1998.

GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; GOMES, C.F.; BOTELHO, F.M. Water sorption isotherms and thermodynamic properties of pearl millet grain. **International Journal of Food Science and Technology**, Chicago, 45, 828-838, 2010.

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

GUO, B.; GUO, C.; JI, Y.; LI, Z.; LIU, Y.; MA, Z.; SHI, J.; YANG, H.; ZHANG, X. **Preparing fermented black garlic comprises mechanically peeling and cleaning garlic, placing in an airtight fermentation container, continuously fermenting at variable temperatures, maintaining humidity and constant speed, and ripening.** CN102224917-A, 2011.

HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J.M.C. Free radicals in biology and medicine. **Oxford University Press**, p. 851, 2007.

HAN, C. -H.; LIU, J.-C.; CHEN, K.-H.; et al. LIN, Y.-S.; CHEN, C. -T.; FAN, C. -T.; LEE, H. -L.; LIU, D. -Z.; HOU, W. -C. Antihypertensive activities of processed garlic on spontaneously hypertensive rats and hypertensive humans. **Botanical Studies**, v. 52, p. 277-283, 2011.

HOLUB, B.J.; NAGPURKAR, A.; ARNOTT, K.; DAVIS, J-P.; PESCHELL, J. Organosulfur compounds from garlic. In: MARGUER, M. L. & SHI, J. **Functional foods: biochemical and processing aspects**, v. 2, cap.7, p.213-238, 2002.

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

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

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

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

JOWITT, R.; ESCHER. F.; HOLLSTOM, H.F.T.; MEFFERT, W.E.L.; SPIESS. **Physical properties of foods: COST 90**. London: Elsevier, 1987.

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

KIM, J. -M; CHANG, H. J.; KIM, W. -K; CHANG, N.; CHUN, H. S. Structure-activity relationship of neuroprotective and reactive oxygen species scavenging activities for allium organosulfur compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 6547-6553, 2006.

KIM, J. -S.; KANGA, O.-J.; GWEONB, O.-C. Comparison of phenolic acids and flavonoids in black garlic at different thermal processing steps. **Journal of Functional Foods**, v.5 p. 8 0-8 6, 2013.

KIM, N. Y.; PARK, M. H.; JANG, E. Y.; LEE, J. H. Volatile Distribution in Garlic (*Allium sativum* L.) by Solid Phase Microextraction (SPME) with Different Processing Conditions. **Food Science Biotechnology**, v. 20, 775-782, 2011.

KIM, J. H.; NAM, S. H.; RICO, C. W.; KANG, M. Y. A comparative study on the antioxidative and anti-allergic activities of fresh and aged black garlic extracts. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, p. 1176-1182, 2012a.

KIM, S. H.; JUNG, E. Y.; KANG, D.H.; CHANG, U. J.; HONG, Y.-H.; SUCH, H. J. Physical stability, antioxidative properties, and photoprotective effects of a functionalized formulation containing black garlic extract. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 117 p. 104-110, 2012b.

KIM, J. H.; NAM, S. H.; RICO, C. W.; KANG, M. Y. A comparative study on the antioxidative and anti-allergic activities of fresh and aged black garlic extracts. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, p. 1176-1182, 2012.

KODERA, M.Y.; SUZUKI, A.; IMADA, O.; KASUGA, S.; SUMIOKA, I.; KANEZAWA, A.; TARU, N.; FUJIKAWA, M.; NAGAE, S.; MASAMOTO, K.; MAESHIGE, K.; ONO, K. Physical, chemical and biological properties of S-allylcysteine, an amino acid derived from garlic. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 622-632, 2002.

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

LEE, Y-M.; GWEON, O-C.; SEO, Y-J.; IM, J.; KANG, M-J.; KIM, M-J.; KIM, J-I. Antioxidant effect of garlic and aged black garlic in animal model of type 2 diabetes mellitus. **Nutrition Research and Practice**. v. 3, p. 156-161, 2009.

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

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

LIMA, V. L. A. G.; MELO, E. A.; MACIEL, M. I. S.; SILVA, G. S. B., LIMA, D. E. S. Fenólicos totais e atividade antioxidante do extrato aquoso de broto de feijão-mungo (*Vigna radiata* L.). **Revista de Nutrição**, v.17, n.1, p. 53-57, 2004.

LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations part I: Fruit, vegetable and meat products. **Food Science and Technology**, v. 18, n. 2, p. 111-117, 1985.

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

LUCINI, M. A. **Alho. Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina - 2010-2011. Parte I: Desempenho da Produção Vegetal**. Publicações Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina – Epagri e Centro de Socioeconomia e Planejamento Agrícola - Epagri/Cepa. Santa Catarina. 2011.

MACORIS, M. S.; RENATA DE M.; JANZANTTI, N. S. The influence of ripening stage and cultivation system on the total antioxidant activity and total phenolic compounds of yellow passion fruit pulp. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, p. 1886-1891, 2012.

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

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Enthalpy-Entropy Compensation Models for Sorption and Browning of Garlic. **Journal of Food Engineering**, v.28, p.109-119, 1996b.

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

MAYOR; L.; MOREIRA; R.; CHENLO; F.; SERENO, A.M. Water sorption isotherms of fresh and partially osmotic dehydrated pumpkin parenchyma and seeds at several temperatures. **European Food Research Technology**, v.220, n.2, p. 163-167, 2005.

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

MOLINA FILHO, L.; GONÇALVES, A. K. R.; MAURO, M. A.; FRASCARELI, E. C. Moisture sorption isotherms of fresh and blanched pumpkin (*Cucurbita moschata*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v.31, ed.3, p.714-722, 2011.

MORIHARA, N.; USHIJIMA, M.; KASHIMOTO, N.; SUMIOKA, I.; NISHIHAMA, T.; HAYAMA, M.; TAKEDA, H. Aged garlic extract ameliorates physical fatigue. **Biological & Pharmaceutical bulletin**. v. 29, p. 962-966, 2006.

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

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

NAKAGAWA, S.; MASAMOTO, K.; SUMIYOSHI, H.; KUNIHIRO, K.; FUWA, T. Effect of raw and extracted-aged garlic juice on growth of young rats and their organs after peroral administration. **The Journal of Toxicological Sciences**. v. 5, p.91-112, 1980.

NODA, Y.; ASADA, C.; SASAKI, C.; HASHIMOTO, S.; NAKAMURA, Y. Extraction method for increasing antioxidant activity of raw garlic using steam explosion. **Biochemical Engineering Journal**, v. 73, p. 1-4, 2013.

NUSSINOVITCH, A.; HERSHKO, V. Gellan and vegetable coatings. **Carbohydrate Polymers**, v. 30, p. 185–192, 1996.

PARK, K. J.; YADO, M. K. M.; BROD, F. P. R. Estudo de secagem de pêra Bastlett (*Pyrus sp.*) em fatias. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, v.21, p. 288-292, 2001.

PARK, S. H.; KIM, S. H.; KIM, H. S.; JUNG, Y. K.; KIM, Y.-R., LEE; H. Y., NOH, S.H. Research of S-allyl-(L)-cysteine content changes in aged garlic. **In The 2010 ASABE annual international meeting** (p. 4506-4512). Pittsburgh, USA, 2010.

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

PÉREZ-LÓPEZ, A.J.; BELTRAN, F.; SERRANO MEGÍAS, M.; LÓPEZ, D. S.; CARBONELL-BARRACHINA, A. A.; Changes in orange juice color by addition of mandarin juice. **Journal European Food Research and Technology**, v. 222, n.5-6, p. 516-520, 2006.

PEZZUTTI, A. CRAPISTE, G. H. Sorptional Equilibrium and Drying Characteristics of Garlic. **Journal of Food Engineering**, v. 31, p. 113-123, 1997.

POOL-ZOBEL, B., VAN LOO, J., ROWLAND, I., ROBERFROID, M.B. Experimental evidences on the potential of prebiotic fructans to reduce the risk of colon cancer. **British Journal of Nutrition**, 87 (SUPPL. 2), pp. S273-S281, 2002.

PORTE, A.; REZENDE, C. M.; ANTUNES, O. A. C. Produção de voláteis via sistemas modelo de Maillard usando glicose e l-aminoácidos sob diferentes condições de pH. **Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR**, v. 26, n. 1-2, p. 12-32, jan-dez., 2007.

RABINKOV, A.; MIRON, T.; KONSTANTINOVSKI, L.; WILCHEK, M.; MIRELMAN, D.; WEINER, L. The mode of action of allicin: trapping of radicals and interaction with thiol containing proteins. **Biochimica et Biophysica Acta-General Subjects**, v. 1379, p. 233-244, 1998.

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

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

RAY, B.; CHAUHAN, N.; LAHIRI, D. K. The "aged Garlic Extract" (AGE) and one of its active ingredients S-allyl-L-cysteine (SAC) as potential preventive and therapeutic agents for Alzheimer's disease (AD). **Current Medicinal Chemistry**, v. 18, n. 22, p. 3306-3313, 2011b.

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

RIVLIN, R. Historical perspective on the use of garlic. **Journal of Nutrition**, v. 131, p. 951S-954S, 2001.

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

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; JIMÉNE, J. P.; CALIXTO, F.D.S. Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre DPPH. **Comunicado Técnico 127**. Embrapa Frutos Tropicais, Fortaleza Ceará, Julho, 2007a.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; JIMÉNE, J. P.; CALIXTO, F.D.S. Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre ABTS. **Comunicado Técnico 128**. Embrapa Frutos Tropicais, Fortaleza Ceará, Julho, 2007b.

SACILIK, K.; UNAL, G. Dehydration Characteristics of Kastamonu Garlic Slices. **Biosystems Engineering**, 92 (2), p.207-215, 2005.

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

SEON, H.L.; HO, M.S.; LEE, S.; MUN, S.H. **Processing black garlic by manufacturing Korean traditional earthenware for fermentation, adding black garlic without any additives into earthenware, aging black garlic and drying aged garlic**. KR1004420-B1 ; WO2012002714-A2 ; WO2012002714-A3, 2011.

SERENO, A.M.; HUBINGER, M.D.; COMESAÑA, J.F.; CORREA, A. Prediction of water activity of osmotic solutions. **Journal of Food Engineering**, v. 49, n. 2-3, p. 103-114, 2001.

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

SHARMA, O. P.; BHAT, T.K. DPPH antioxidant assay revisited. **Food Chemistry**, v.113, p.1202-1205, 2009.

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

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

SHIN, J. H., CHOI, D. J., LEE, S. J., CHA, J. Y., KIM, J. G., & SUNG, N. J. Changes of physicochemical components and antioxidant activity of garlic during its processing. **Journal of Life Science**, v. 18, p. 1123-1131, 2008.

SHOBAHALAN, H.; ARUMUGAM, R. Chemical changes in the quality parameters of garlic during and development. **South Indian Horticulture**, v.39, n. 2, p.93, 1991.

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

SILVA, E. Y. Y.; MORETTI, C. L.; MATTOS, L. M.; Compostos funcionais presentes em bulbilhos de alhos armazenados sob refrigeração, provenientes de cultivos no Brasil e na China. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.40, n.12, p.2580-2587, dez, 2010.

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

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

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

SONG, G. **Preparing fermented black garlic, involves sorting garlic, soaking sorted garlic in inoculation solution, placing garlic in fermentation room and drying fermented black garlic in drying room**. CN102048129-A, 2011.

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

TACO - Tabela Brasileira de Composição de Alimentos / NEPA – UNICAMP. 4. ed. rev. e ampl. Campinas: NEPAUNICAMP, 2011. p.33.

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

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

VEGA-GÁLVEZ, A.; LEMUS-MONDACA, R.; FITO, P.; ANDRE, A. (2007). Note: Moisture Sorption Isotherms and Isothermic Heat of Red Bell Pepper (var. Lamuyo). **Food Science and Technology International**, 13 (4), p. 309 –316.

WANG, C. **High quality garlic deep processing method comprises cleaning dry whole garlic, soaking in water, putting into fermentation box made of paulownia or poplar, adding functional lactic acid bacteria fermentation agent, fermenting and cooling.** CN102423054-A, 2012.

WANG, D.; FENG, Y.; LIU, J.; YAN, J.; WANG, M.; SASAKI, J.; LU, C. Black Garlic (*Allium sativum*) Extracts Enhance the Immune System. **Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology**, v. 4, p. 37-40, 2010a.

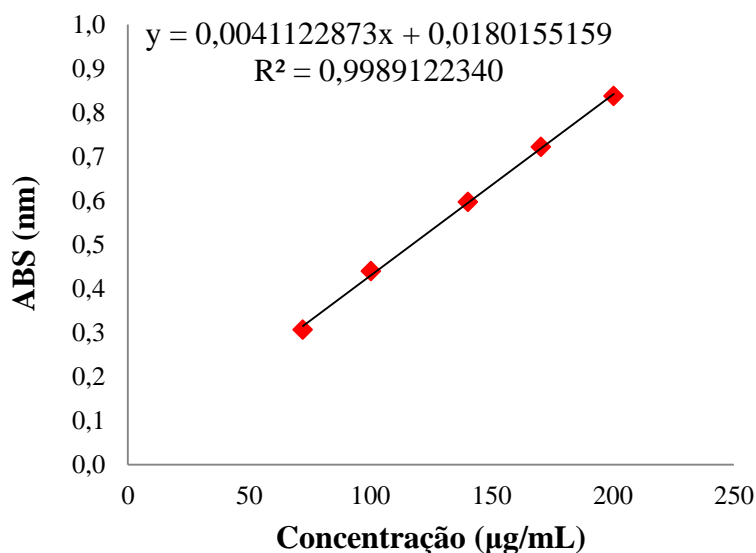
WANG, Q.; WANG, X. -L.; LIU, H. -R.; ROSE, P.; ZHU, Y. -Z. Protective Effects of Cysteine Analogues on Acute Myocardial Ischemia: Novel Modulators of Endogenous H<sub>2</sub>S Production. **Antioxidants & Redox Signaling**, v. 12, p. 1155-1165, 2010b.

YANG, X. **Production processing method of fermented black garlic by placing garlic in fermentation box, heating up to specified temperature and humidifying to specified humidity, fermenting garlic, and maintaining condition for one month.** CN101731605-A, 2010.



**APÊNDICE A:** Curva utilizada na determinação de compostos fenólicos totais.

Gráfico 1. Curva padrão do ensaio conduzido a 80 °C (KCl).



**APÊNDICE B:** Curvas utilizadas na determinação da atividade antioxidante (AA) pela captura do radical livre DPPH.

Gráfico 2. Curva padrão do ensaio conduzido a 80 °C (KCl).

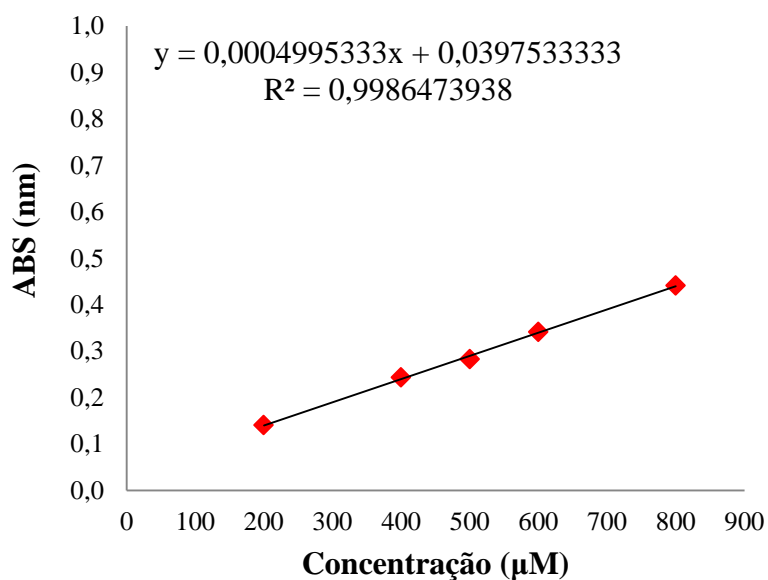


Gráfico 3. Curva do extrato de alho *in natura* do ensaio conduzido a 80 °C (KCl).

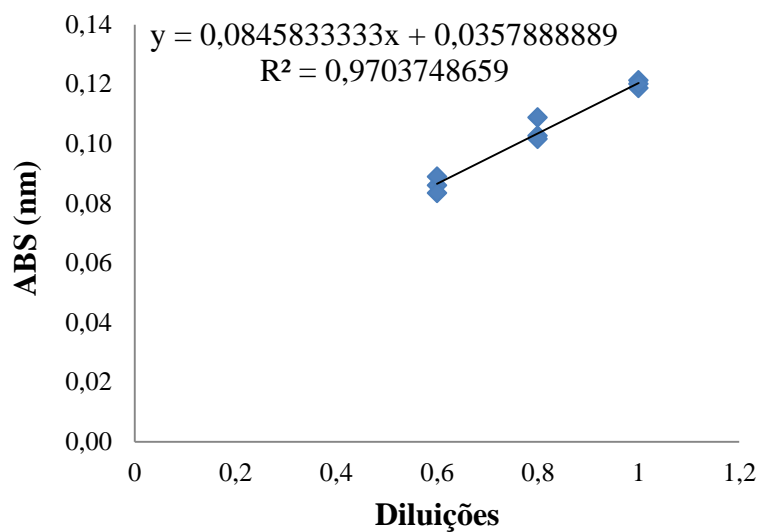
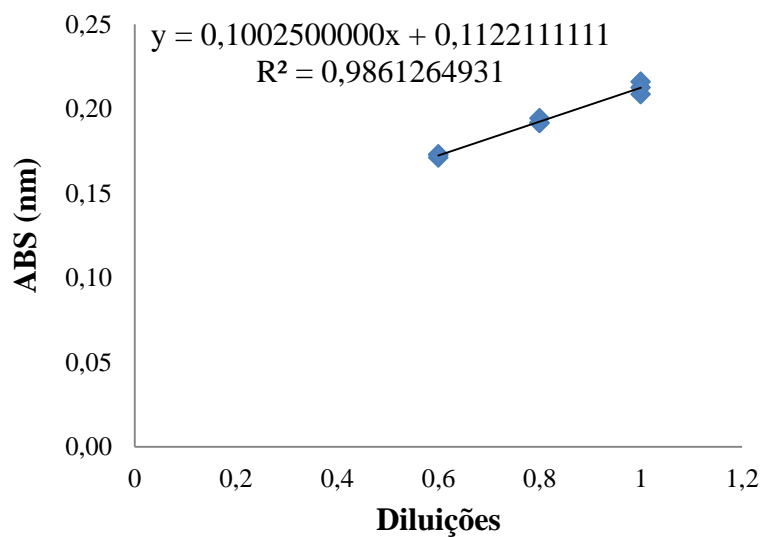


Gráfico 4. Curva do extrato de alho negro do ensaio conduzido a 80 °C (KCl) para determinação da AA.



**APÊNDICE C: Comparação do pH para alho *in natura* e alho negro.**

Tabela 38. Comparação do pH de alho *in natura* e alho negro proveniente de recipientes contendo NaCl e KCl à temperatura de 65, 72,5 e 80 °C, com alho negro de diferentes marcas.

Temperatura /sais	65°C /NaCl	65°C /KCl	72,5°C /NaCl	72,5°C /KCl	80°C /NaCl	80°C /KCl	MARCA A	MARCA B	MARCA C
Alho <i>in natura</i>	6,11 ± 0,00	6,13 ± 0,02	6,33 ± 0,00	6,14 ± 0,02	6,07 ± 0,04	5,86 ± 0,00			
Alho negro recipiente 1	4,69 ± 0,02	4,43 ± 0,01	5,05 ± 0,01	4,75 ± 0,04	4,61 ± 0,05	4,23 ± 0,02			
Alho negro recipiente 2	4,64 ± 0,03	4,49 ± 0,04	5,03 ± 0,01	4,70 ± 0,06	4,66 ± 0,03	4,14 ± 0,02			
Alho negro recipiente 3	4,79 ± 0,01	4,38 ± 0,01	5,15 ± 0,01	4,75 ± 0,01	4,81 ± 0,02	4,25 ± 0,05			
Alho negro recipiente 4	4,87 ± 0,04	4,50 ± 0,01	4,82 ± 0,02	4,62 ± 0,03	4,77 ± 0,02	4,17 ± 0,01			
Alho Negro Média ±	4,75 ± 0,10	4,45 ± 0,06	5,01 ± 0,14	4,71 ± 0,06	4,71 ± 0,09	4,20 ± 0,05	4,35 ± 0,02	4,34 ± 0,01	4,04 ± 0,01
Desvio Padrão									

**ANEXO:** Ficha entregue aos provadores na análise sensorial.

Nome: \_\_\_\_\_ Sexo: \_\_\_\_\_ Idade: \_\_\_\_\_

Por favor, avalie a amostra de Pasta de Alho Negro usando a escala abaixo para descrever o quanto você gostou ou desgostou para cada atributo.

1. Desgostei muitíssimo
2. Desgostei muito
3. Desgostei regularmente
4. Desgostei ligeiramente
5. Indiferente
6. Gostei ligeiramente
7. Gostei regularmente
8. Gostei muito
9. Gostei muitíssimo

<b>Características</b>	<b>Amostra</b>
Aparência	
Cor	
Textura	
Sabor	
Aceitabilidade global	

Se este produto estivesse à venda, qual seria sua atitude em relação a ele:

1. Certamente não compraria
2. Provavelmente não compraria
3. Talvez comprasse/ talvez não comprasse
4. Provavelmente compraria
5. Certamente compraria

	<b>Amostra</b>
Nota	