

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia
Agroindustrial



Tese

**Parâmetros de processo e conteúdo de compostos
fenólicos em amora-preta (*Rubus spp.*), da cultivar Tupy,
submetida à desidratação osmótica**

Ana Paula Antunes Corrêa

Pelotas, 2012

Ana Paula Antunes Corrêa
Engenheira de Alimentos
Mestre em Engenharia de Alimentos

**Parâmetros de processo e conteúdo de compostos
fenólicos em amora-preta (*Rubus spp.*), da cultivar Tupy,
submetida à desidratação osmótica**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências (área do conhecimento: Ciência e Tecnologia Agroindustrial.)

Orientador: Prof. PhD. Rui Carlos Zambiasi

Co-orientador (es): Profa. Dra. Márcia de Mello Luvielmo e

Prof. Dr. Paulo Renato Buchweitz

PELOTAS
Rio Grande do Sul – Brasil
março de 2012

Dados de catalogação na fonte:
(Marlene Cravo Castillo – CRB-10/744)

C824p Corrêa, Ana Paula Antunes

Parâmetros de processo e conteúdo de compostos fenólicos em amora-preta(Rubus spp.) da cultivar Tupy, submetida à desidratação osmótica / Ana Paula Antunes Corrêa ; orientador Rui Carlos Zambiasi; co-orientadores Márcia de Mello Luvielmo, Paulo Renato Buchweitz. Pelotas,2012.-72f.;; il..-Tese (Doutorado) –Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel . Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2012.

Banca examinadora:

Prof. PhD. Rui Carlos Zambiasi – CCQFA/UFPEL

Pesquisadora Dra. Ana Cristina Richter Krolow – Embrapa Clima
Temperado- Pelotas/RS

Profa. Dra. Josiane Freitas Chim – CCQFA/UFPEL

Pesquisadora PhDra. Márcia Vizzotto – Embrapa Clima Temperado-
Pelotas/RS

Prof. Dr. Valdecir Carlos Ferri – CCQFA/UFPEL

AGRADECIMENTOS

A Fundação Coordenação de Aprimoramento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa;

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial da Universidade Federal de Pelotas pelo apoio, disponibilidade e agradável ambiente de trabalho;

Ao Prof. Rui Carlos Zambiasi, pela orientação e constante presença na execução deste trabalho; por me incentivar a buscar caminhos que respondessem aos meus questionamentos, fundamental para o meu crescimento profissional. Ficam aqui as minhas palavras de admiração e respeito pela tua pessoa e profissional;

A profa. Márcia de Mello Luvielmo pela amizade, apoio e colaboração na execução do projeto;

Ao prof. Paulo Renato Buchweitz pelo apoio e pela contribuição no planejamento do projeto, fundamentais para o sucesso deste trabalho

Aos colegas e amigos, Angelita Leitão, Álvaro Renato Guerra, Fabio Chaves, Leonardo Nora, Lírio Haas e Manoel Schirmer, pela amizade, apoio e ensinamentos;

Ao Prof. Pedro Antunes (em memória) pela amizade, pelos ensinamentos e pela orientação durante o meu preparo para a seleção de doutorado;

Ao Flávio Herter, pela colaboração e contribuição com a matéria-prima para execução deste trabalho;

Aos colegas do DCTA, em especial ao colegas do laboratório de grãos, pela cordialidade e colaboração durante o desenvolvimento deste trabalho;

Ao Centro de Ciências Farmacêuticas Químicas e de Alimentos pela disponibilização da estrutura e de recursos materiais;

As colegas do laboratório de Cromatografia do DCTA, Vanessa Pestano, Andressa Jacques, Cleonice Gonçalves e Fabiana Goularte, pelo convívio agradável e pelas trocas de experiências;

As estagiárias, Gabriela Padilha, Lauren Figueiredo, Scharlise Diovanela e em especial a Fernanda Doring pela dedicação e comprometimento na execução deste trabalho;

Aos meus pais, Nara e Edgar, pelo amor e apoio na minha trajetório profissional;

Por fim, agradeço a Deus, pela proteção, força e luz na minha caminhada.

*Nada é tão fácil que não exija dedicação;
Nada é tão difícil que não se possa alcançar.*

Resumo

CORRÊA, Ana Paula Antunes. **Parâmetros de processo e teor de compostos fenólicos em amora-preta (*Rubus spp.*), da cultivar Tupy, submetida à desidratação osmótica.** 2012. 72f Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Diversos estudos evidenciam a relação entre os compostos fenólicos e a atividade antioxidante da amora-preta (*Rubus spp.*). Esta fruta possui pequena durabilidade pós-colheita devido a sua estrutura frágil e elevada taxa respiratória, o que torna importante a realização de estudos de técnicas e processos que visem prolongar a sua vida útil. A cultivar Tupy, desenvolvida pela Embrapa Clima Temperado, Pelotas /RS, produz frutos com características comerciais desejáveis pelo mercado brasileiro, como o baixo teor de acidez e tamanho atrativo quando comparadas a outras cultivares como a Guarani e a Brazos. Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar o efeito do tempo e da temperatura da solução osmótica sobre os parâmetros de transferência de massa e no teor de compostos fenólicos em amora-preta da cultivar Tupy, pré-tratada por congelamento ou com solução de hidróxido de sódio. Em soluções osmóticas a 30 °C a perda de água foi inferior a 5 % para as amostras sem tratamento prévio a desidratação osmótica, enquanto que para as amostras tratadas com solução de NaOH as perdas de água foram de até 21 % nesta temperatura. Em soluções a 45 °C foi obtido perdas de água de 18 a 43 % para as amostras pré tratadas com solução de NaOH, valores 2 a 3 vezes superiores aos obtidos para a fruta não tratada. Em soluções a 60 °C, os resultados foram similares para as amostras sem tratamento prévio e tratadas previamente com solução de NaOH e o valores foram de 30 a 46 % de perda de água. Para as amostras tratadas previamente por congelamento foi possível obter perdas de água de 35 a 49 %. Em todas as condições estudadas, o teor de compostos fenólicos dos produtos osmoticamente desidratados foi inferior para as amostras que foram previamente tratadas por congelamento ou com solução de NaOH em relação as não tratadas, sendo que, o efeito do congelamento foi mais intenso. O tratamento osmótico resultou em alteração na composição dos compostos fenólicos, onde se observou aumento do teor de catequina e redução do teor de epicatequina e de galotaninos (expresso em equivalente de ácido gálico).

Palavras-chave: Difusividade. Estabilidade. Atividade antioxidante. Antocianinas. DPPH.

Abstract

CORRÊA, Ana Paula Antunes. **Parâmetros de processo e teor de compostos fenólicos em amora-preta (*Rubus spp.*), da cultivar Tupy, submetida à desidratação osmótica.** 2012. 72f Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Several studies have shown correlation between phenolic compounds and antioxidant activity in blackberry (*Rubus spp.*). This fruit has a short postharvest life due to a fragile structure and high respiratory rate, there for ether elevance investigating processing techninques in order to extend its shelf-life. Cultivar Tupy, developed by Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, in Pelotas, RS, produces fruit with commercially desirable characteristics for the Brazilian market, such as low acidity and attractive size when compared to other cultivars such as Guarani or Brazos. In this context, the present work had the objective of evaluating the effects of imersion time and osmotic solution temperature on mass transfer e phenolic content in blackberry cv. Tupy, pre-treated by freezing or with sodium hydroxyl desolution. Waterloss was lower than 5 % in samples without pre-treatment kept in osmotic solutions at 30 °C, while samples p re-treated with sodium hydroxyl desolution was up to 21 % of waterloss at the same temperature. Sodium hydroxyl pre-treated samples kept at 45 °C osmotic solutions had water losses varying from 18 to 43 %, 2 to 3 times higher than the losses observed in untreated fruit. Samples in osmotic solutions at 60°C with sodium hydroxyl t treatment and without treatment yielded 31 to 46 % waterloss. Pre-frozen samples yielded from 35 to 49 % of waterloss. Underall studied conditions, phenolic content of dehydrated products was lower in pre-treated samples (frozen, or NaOH) than in non-treated. In addition, freezing promoted higher losses. Osmotic treatment resulted in changes in the phenolic contentof samples; catechin content increased while epicatechin and gallotannins decreased.

Keywords: Diffusivity. Stability. Antioxidant activity. Anthocyanins.. DPPH.

LISTA DE FIGURAS

Revisão Bibliográfica

Figura 1. Estrutura química dos flavonóides.....	5
Figura 2. Estrutura química de alguns ácidos fenólicos.....	6
Figura 3. Estrutura química de taninos condensados.....	7
Figura 4. Estrutura química de um galotanino.....	7
Figura 5. Estrutura química de antocianinas.....	8
Figura 6. Mecanismo de desidratação osmótica.....	10

Capítulo I

Figura 1. Perda de água % (PA) para amora-preta submetida à desidratação osmótica: não tratada (C) e tratada previamente com solução hidróxido de sódio (N)	29
Figura 2. Ganho de sólidos % (GS) para amora-preta submetida à desidratação osmótica: não tratada (C) e tratada previamente com solução hidróxido de sódio (N)	30
Figura 3. Teor de compostos fenólicos para amora-preta submetida à desidratação osmótica: não tratada (C) e tratada previamente com solução de hidróxido de sódio (N).....	31
Figura 4. Teor de antocianinas para amora-preta submetida à desidratação osmótica: não tratada (C) e tratada previamente com solução de hidróxido de sódio (N)	32
Figura 5. Atividade antioxidante frente ao radical DPPH para amora-preta submetida à desidratação osmótica : não tratada (C) e tratada previamente com solução hidróxido de sódio (N).....	33

Capítulo II

Figura 1. Atividade antioxidante frente ao radical DPPH de amora-preta cv. Tupy, submetida à desidratação	54
---	----

LISTA DE TABELAS

Capítulo I

Tabela 1. Características físico-químicas de amora-preta da cv. Tupy não tratada (controle) e tratada previamente com solução de NaOH27

Tabela 2. Compostos fenólicos em amora-preta da cv. Tupy, para o controle, para a amostra pré-tratada com solução de NaOH e para os produtos após a desidratação osmótica35

Capítulo II

Tabela 1. Tabela 1. Porcentual de perda de água (PA), perda de peso (PP) e teor de sólidos totais para amora-preta submetida à desidratação osmótica.....48

Tabela 2. Teor de umidade e porcentual de ganho de sólidos (GS) para amora-preta submetida à desidratação osmótica.....50

Tabela 3. Teor de antocianinas e de compostos fenólicos em amora-preta da cv. Tupy, submetida à desidratação osmótica.....52

Tabela 4. Coeficientes de correlação de Pearson (ρ) entre os parâmetros de transferência de massa e os compostos fenólicos e a atividade antioxidante dos produtos osmoticamente desidratados.....56

LISTA DE ABREVIATURAS

mL - mililitro

ug - micrograma

mg - miligrama

°C - graus celsius

m/v - massa por volume

m/m - massa por massa

PP - perda de peso em porcentual

PA - perda de água em porcentual

GS - ganho de sólidos em porcentual

ATT - acidez total titulável

SST - sólidos solúveis totais

Nm - nanômetros

DPPH – radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazila

h - hora

min - minuto

bs - base seca

trolox - composto sintético, análogo da vitamina E

SUMÁRIO

Agradecimentos	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Índice de figuras	vii
Índice de tabelas	viii
Lista de abreviaturas.....	ix
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Hipóteses	3
1.2 Objetivos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Amora-preta	4
2.1.1 Aspectos gerais	4
2.1.2 Características físico-químicas	4
2.1.3 Compostos fenólicos	5
2.1.4 Atividade antioxidante	9
2.5 Desidratação osmótica	10
2.5.1 Aspectos Gerais	10
2.5.2 Agente desidratante	11
2.5.3 Concentração da solução osmótica	12
2.5.4 Temperatura	13
2.5.5 Tempo de processo	13
2.5.6 Agitação	14
2.5.7 Processos preliminares	15

2.5.8 Comportamento dos fitoquímicos durante a desidratação osmótica	16
3. CAPITULO 1 - Compostos fenólicos e parâmetros de transferência de massa em amora-preta (<i>Rubus spp</i>), cv. Tupy, pré-tratada com NaOH, submetida à desidratação osmótica	17
Resumo.....	17
3.1 Introdução	19
3.2 Material e Métodos	21
3.2.1 Matéria-prima	21
3.2.2 Experimentos	22
Preparo da amostra	22
Tratamento osmótico	22
3.2.3 Transferência de massa no processo	23
3.2.4 Caracterização da fruta e dos produtos	23
Sólidos solúveis totais (SST), Acidez total titulável (ATT) e pH	23
Antocianinas.....	24
Teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante	24
Compostos fenólicos individuais	25
3.2.5 Análise estatística	26
3.3 Resultados e discussão	26
3.3.1 Características da fruta	26
3.3.2 Transferência de massa	27
3.3.3 Teor de compostos fenólicos e de antocianinas	31
3.4 Conclusão	37
3.5 Referências Bibliográficas	38

4. CAPÍTULO 2 - Compostos fenólicos e atividade antioxidante em amora-preta (Rubus spp.), cv. Tupy, congelada previamente a desidratação osmótica	42
Resumo	42
4.1 Introdução	43
4.2 Material e Métodos.....	44
4.2.1 Matéria-prima.....	44
4.2.2 Experimentos.....	45
Preparo da amostra	45
Tratamento osmótico.....	45
4.2.3 Transferência de massa no processo.....	45
4.2.4 Caracterização da fruta e dos produtos.....	46
Teor de umidade e sólidos solúveis totais.....	46
Antocianinas totais.....	46
Teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante.....	47
4.2.5 Análise estatística	48
4.3 Resultados e discussão.....	48
Transferência de massa	48
Teor de compostos fenólicos e de antocianinas.....	51
Atividade antioxidante frente ao radical DPPH.....	54
4.4 Conclusão.....	57
4.5 Referências Bibliográficas.....	58
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	62
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63
Apêndice A.....	71
Apêndice B.....	72

1. INTRODUÇÃO

A amora-preta é uma pequena fruta muito apreciada na América do Norte, especialmente nos Estados Unidos e em alguns países da Europa. Este fruto faz parte do grupo das *berries* no mercado internacional juntamente com a framboesa, a groselha e o mirtilo. Estas frutas são ricas em compostos fenólicos, para os quais são atribuídos efeitos terapêuticos, e são consumidas na forma *in natura*, como fruta seca e como insumos de produtos lácteos e de panificação.

No Brasil, existe um programa de melhoramento genético ativo exercido pela Embrapa Clima Temperado, Pelotas /RS, através do qual, diversas cultivares de amora-preta já foram desenvolvidas, entre as quais se destaca a Tupy. Esta cultivar produz frutos com características comerciais desejáveis pelo mercado brasileiro, como o baixa teor de acidez (0,95-1,33 %) e tamanho atrativo (7,5-10 g), quando comparadas a outras cultivares como a Guarani e a Brazos (CHIM, 2008; HASSIMOTTO, 2008). O teor de compostos fenólicos encontrado nesta cultivar é similar ao encontrado em outras cultivares domésticas de diferentes regiões do planeta.

Em vista do seu sabor, cor e valor funcional atrativos, pesquisas tem sido realizadas visando o aproveitamento da amora-preta na forma processada, incluindo a cv. Tupy, como na produção de geléias (CHIM, 2008; MOTA, 2006), elaboração de polpas (JACQUES, 2009), sucos (GRANADA, 2001) e néctares (ARAUJO, 2009).

A desidratação osmótica é uma operação de remoção parcial de água dos alimentos com impregnação de sólidos realizada em temperaturas moderadas, que vem sendo amplamente estudada devido a sua importância na melhora da qualidade sensorial quando aplicada de forma combinada a outras operações como na secagem, na liofilização e no congelamento (FORNI et al., 1997; TORREGGIANI; BERTOLO, 2001). Nos últimos anos, em vista das evidências sobre os benefícios dos compostos fenólicos para a saúde humana, estudos têm sido realizados com o objetivo de caracterizar os produtos após a desidratação osmótica quanto ao teor destes compostos (BLANDA et al., 2008; DEVIC et al., 2010; STOJANOVIC; SILVA, 2007).

Na literatura encontram-se diversos estudos de desidratação osmótica para frutas previamente, fatiadas e/ou cortadas em cubos; entretanto, são raros os

trabalhos com pequenos frutos inteiros, como a amora-preta, para os quais a etapa de redução de tamanho pode ser dispensável.

O tecido da parede primária que reveste os frutos pode exercer grande resistência a transferência de massa durante a desidratação osmótica, especialmente quando se emprega soluções osmóticas em temperaturas inferiores a 45 °C. Este fator pode limitar o uso da técnica de desidratação osmótica para frutos na sua forma natural (com a epiderme e sem redução de tamanho), tornando-se necessário a aplicação de pré-tratamentos.

A imersão das frutas em soluções diluídas de NaOH pode fragilizar e danificar superficialmente as células da parede primária das frutas, facilitando a transferência de água da fruta para a solução osmótica, o que pode ser um aspecto positivo quando o objetivo é desidratar pequenos frutos inteiros, como a amora-preta.

O congelamento convencional é uma operação largamente utilizada pela indústria de alimentos como método de preservação de alimentos. A água ao congelar forma cristais de gelo desuniformes que podem romper a estrutura do tecido vegetal, contribuindo para a perda de água durante o tratamento osmótico.

Neste sentido, o presente trabalho teve por objetivo estudar o processo de desidratação osmótica para a amora-preta (*Rubus spp.*), da cv. Tupy, pré-tratada por congelamento ou com solução de hidróxido de sódio, quanto aos parâmetros de transferência de massa, ao teor de compostos fenólicos e a atividade antioxidante.

1.1 Hipóteses

- A retenção da maioria dos compostos fenólicos de amora-preta é inversamente proporcional ao aumento de temperatura e do tempo de processo de desidratação osmótica;

- Devido à alta solubilidade em água das antocianinas, a conservação destes compostos no fruto é inversamente proporcional ao aumento da perda de água durante a desidratação osmótica;

- O tratamento prévio por imersão em solução de hidróxido de sódio ou por congelamento aumenta a transferência de massa durante a desidratação osmótica de amora-preta

1.2 Objetivo

Estudar o processo de desidratação osmótica de amora-preta (*Rubus spp.*) da cv. Tupy pré-tratada por congelamento ou com solução de hidróxido de sódio.

Mais especificamente pretendeu-se:

- Avaliar o efeito do tempo e da temperatura da solução osmótica sobre os parâmetros de transferência de massa e no teor de compostos fenólicos em amora-preta da cv. Tupy, pré-tratada com solução de hidróxido de sódio;

- Avaliar o efeito do tempo e da temperatura da solução osmótica sobre os parâmetros de transferência de massa e no teor de compostos fenólicos em amora-preta da cv. Tupy, pré-tratada por congelamento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Amora-preta

2.1.1 Aspectos gerais

A amoreira-preta é uma rosácea, pertence ao gênero *Rubus* para o qual existem aproximadamente 740 espécies (YING; ZHAO; JUN, 1990 apud RASEIRA; SANTOS; BARBIERI, 2004), sendo nativa da América do Norte, da América do Sul e de alguns países da Europa. No Brasil, cinco espécies nativas de amoreira-preta foram identificadas: *Rubus urticaefolius*, *Rubus erythroclados*, *Rubus brasiliensis*, *Rubus sellowii* e a *Rubus imperialis*; estas espécies produzem frutos pequenos de coloração branca, rosa, vermelha ou preta (REITZ, 1996 apud RASEIRA; SANTOS; BARBIERI, 2004). Até o momento nenhuma destas espécies foram domesticadas e exploradas comercialmente.

As cultivares de amora-preta comercializadas no Brasil foram desenvolvidas a partir de cultivares americanas, nativas do leste e do oeste da América do Norte e de cultivares européias através do trabalho realizado pela Embrapa Clima Temperado, Pelotas /RS a partir da década de 70. Entre as cultivares desenvolvidas, a cv. Tupy é atualmente a mais plantada, ganhando espaço no mercado de frutas frescas; os frutos contêm baixo teor de acidez (0,95-1,33) e tamanho atrativo (7.5-10 g) comparadas a outras cultivares como a Guarani e a Brazos. Esta cultivar resulta do cruzamento realizado entre um clone originário do Uruguai, e a cultivar Comanche de origem americana. As plantas são de porte ereto, vigorosas, com espinhos, perfilhamento médio e florescem nos meses de setembro e outubro (RASEIRA; SANTOS; BARBIERI, 2004).

2.1.2 Características físico-químicas

As características físico-químicas da amora-preta variam bastantes de acordo com a cultivar e o local de cultivo, sendo que os valores encontrados para a acidez vão de 0,40 a 4,22 %, a amplitude do teor de sólidos solúveis totais fica entre 6,19 a 16,1°Brix (HASSIMOTTO et al., 2008; REYES-CARMONA et al., 2005; WANG; BOWMAN; DING, 2008) e o pH pode variar de 2,33 a 4,28 (REYES-CARMONA et al., 2005). Amora-preta da cv. Tupy cultivadas em Michoacan no leste do México

apresentaram valores de acidez, sólidos solúveis totais e pH de 1,41 %, 9,2 °Brix e 2,61, respectivamente (REYES-CARMONA et al., 2005), enquanto que frutos cultivados em Caldas/MG apresentaram valores de 1,33 %, 6,93 °Brix e 3,23 (HASSIMOTTO et al., 2008) e frutos cultivadas em Morro Redondo/RS os valores obtidos foram de 0,95 %, 8,5 °Brix e 3,28, respectivamente (CHIM, 2008).

2.1.3 Compostos fenólicos

As plantas produzem uma grande diversidade de compostos secundários que exercem diferentes funções de acordo com a sua estrutura química, como na defesa contra herbívoros e patógenos, na proteção contra a radiação ultravioleta e na inibição do crescimento de plantas competidores adjacentes, enquanto outros atuam como polinizadores ou dispersores de frutos (MANACH et al., 2004).

Os compostos fenólicos são metabólitos secundários, formados por anéis aromáticos contendo um ou mais grupos hidroxilas, e conforme a sua estrutura química são classificados como flavonóides ou não flavonóides. Os flavonóides são compostos formados por dois anéis aromáticos ligados a um anel heterocíclico contendo um átomo de oxigênio, de acordo com as variações no anel central dividem-se em subclasses, compostas pelos flavonóis, flavonas, flavan-3-óis, flavanonas, isoflavonas e as antocianidinas (Fig. 1).

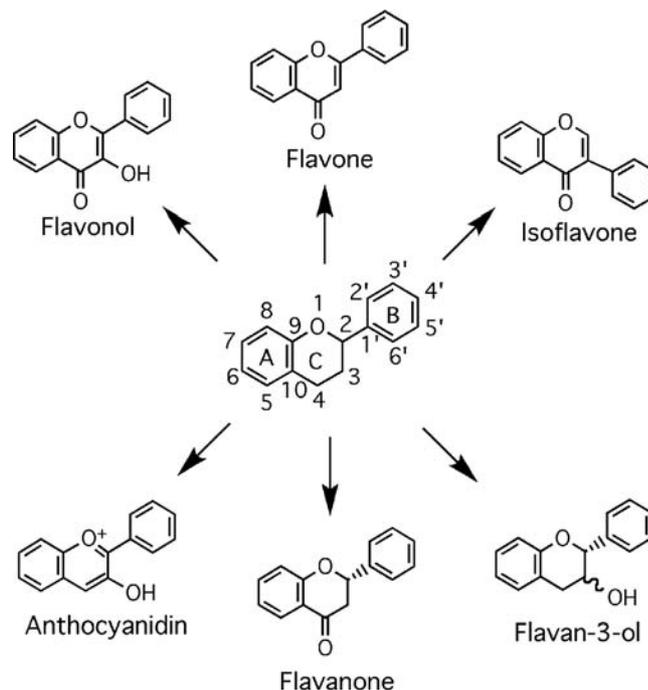
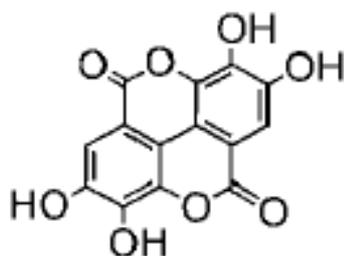
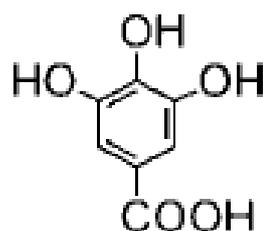


Figura 1 - Estrutura química dos flavonóides
Fonte: JAGANATH; CROZIER, 2010, p.6

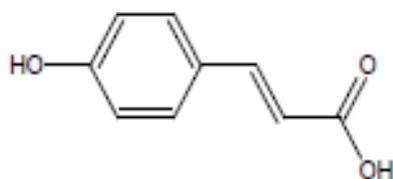
Entre os compostos fenólicos classificados como não flavonóides, estão os ácidos fenólicos derivados do ácido benzóico de estrutura C₆-C₁ como os ácidos p-hidroxibenzóico, gálico e elágico e os derivados do ácido cinâmico, de estrutura C₆-C₃ como o p-cumárico, cafeico e ferúlico (Fig. 2). Os ácidos fenólicos apresentam-se comumente na forma ligada, fazendo parte de estruturas complexas como as ligninas e os taninos hidrolisáveis (JAGANATH; CROZIER, 2010).



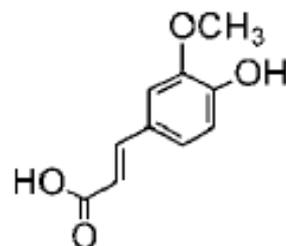
ácido elágico



ácido gálico



ácido p-cumárico



ácido ferúlico

Figura 2 - Estrutura química de alguns ácidos fenólicos
 Fonte: JAGANATH; CROZIER, 2010, p.23; APAK et al., 2007, p. 1498

Os taninos são polifenóis de peso molecular relativamente alto, classificados conforme a sua composição em taninos hidrolisáveis e taninos condensados. Os taninos hidrolisáveis são ésteres de ácido gálico e de ácido elágico glicosilados, onde os grupos hidroxilas do açúcar são esterificados com os ácidos fenólicos (Fig. 4); enquanto os taninos condensados são formados por moléculas de flavan-3-óis como as catequinas e ou as epicatequinas ligadas por ligações do tipo carbono-carbono (Fig. 3) (JAGANATH; CROZIER, 2010).

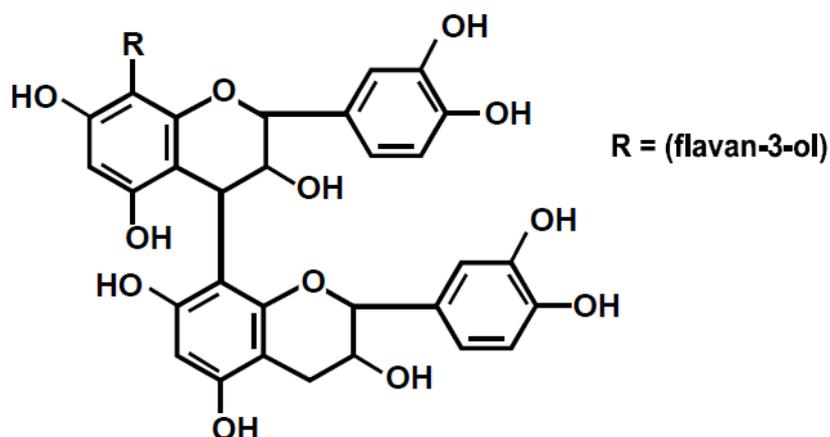


Figura 3 - Estrutura química de taninos condensados
 Fonte: BATTESTIN; MATSUDA; MACEDO; 2004, p. 74

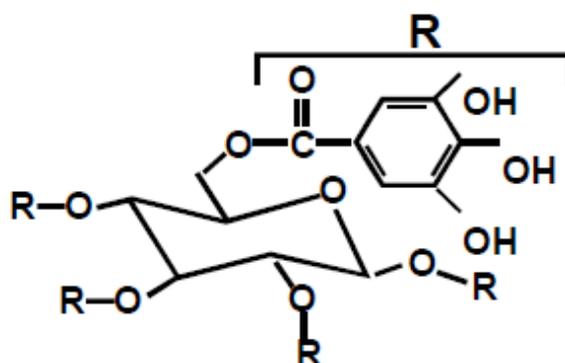
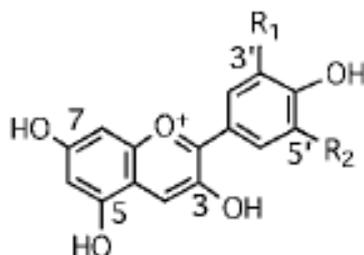


Figura 4. Estrutura química de um galotanino
 Fonte. BATTESTIN; MATSUDA; MACEDO; 2004, p. 74

A amora-preta contém elevado teor de compostos fenólicos, que de acordo com a cultivar e o local de cultivo pode variar de 180 a 641 mg/100 g de peso fresco (ACOSTA-MONTOYA et al., 2010; KOCA; KARADENIZ, 2009; MOYER et al., 2002; WANG; BOWAN; DING, 2008). Os teores descritos para a cv. Tupy foram de 373 e 570 mg/100 g (CHIM, 2008, HASSIMOTTO, 2008). Fazem parte da composição dos compostos fenólicos da amora-preta as antocianinas, que correspondem de 11 a 37 %, os taninos hidrolisáveis que contribuem com 56 a 84 % (MERTZ et al., 2007; VASCO; RITHNEN; KAMAL-ELDIN, 2009) e em quantidades menores pode-se encontrar os ácidos gálico e elágico na forma monomérica (SELLAPPAN; AKOH; KREWER, 2002; WANG; BOWAN; DING, 2008), a catequina, os ácidos cafeico, ferúlico e p-cumárico (SELLAPPAN; AKOH; KREWER, 2002), a quercetina (HASSIMOTTO et al., 2008; WANG; BOWAN; DING, 2008), a epicatequina

(HASSIMOTTO, et al., 2008) e o kampferol (WANG; BOWAN; DING, 2008).

As antocianinas pertencem à classe dos flavonóides, sua estrutura básica e constituída pelo cátion flavilium, freqüentemente encontrado na natureza ligado a um açúcar. Estes compostos diferenciam-se pelo número e posição de grupos metil, hidroxilas e açúcares presentes em sua molécula (Fig. 5).



Anthocyanidin	R ₁	R ₂
Pelargonidin	H	H
Cyanidin	OH	H
Delphinidin	OH	OH
Peonidin	OCH ₃	H
Petunidin	OCH ₃	OH
Malvidin	OCH ₃	OCH ₃

Figura 5 - Estrutura química de antocianinas
Fonte: JAGANATH; CROZIER, 2010, p.17

O teor de antocianinas totais também pode variar bastante de acordo com a cultivar, na literatura encontra-se valores de 77 a mais de 211 mg/100 g de peso fresco (ACOSTA-MONTOYA et al., 2010; KOCA; KARADENIZ, 2009; MOYER et al., 2002; PANTELIDIS, et al., 2007; WANG; BOWAN; DING, 2008). Para a cv. Tupy os valores relatados estão na faixa de 116,0 a 137.60 mg/100 g (CHIM, 2008; HASSIMOTTO, 2008). Dentre as antocianinas identificadas em amora-preta, o composto majoritário consiste na cianidina-3 glicosídeo, o qual é responsável em média por 80 % do conteúdo total das antocianinas (SERRAINO et al., 2003), e em menores quantidades já foram encontradas a cianidina-3 arabinosídeo, cianidina-3 galactosídeo, malvidina-3 glicosídeo, pelargonidina-3 glicosídeo, cianidina-3 xilosídeo, cianidina-3 rutinosídeo, cianidina-malonoil-glicosídeo (FAN-CHIANG; WROLSTAD, 2005), cianidina-dioxaloil-glicosídeo, peonidina-3 glicosídeo (SEERAM

et al., 2006) e malvidina-acetilglicosídeo (REYES-CARMONA et al., 2005).

2.1.4 Atividade antioxidante

Estudos epidemiológicos evidenciam que o consumo de frutas e hortaliças está relacionado à prevenção de doenças crônicas não-transmissíveis, dentre elas o câncer e as doenças cardiovasculares (HERTOG, 1995; HERTOG; HOLLMAN; KATAN, 1993), sendo que o maior benefício desta dieta rica em frutas e hortaliças é atribuído ao aumento no consumo de compostos com atividade antioxidante (AMES; SHIGENAGA; HAGEN, 1993).

O organismo humano através da respiração produz espécies reativas de oxigênio, também chamada de ROS (reactive oxygen species) como o radical superóxido ($O^{2\bullet-}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), hidroxila (OH^\bullet) e oxigênio singlete (O^2). Estas espécies são extremamente reativas e em excesso podem oxidar a membrana celular e danificar segmentos de DNA, contribuindo para o desenvolvimento de doenças crônicas não transmissíveis. Os compostos antioxidantes são substâncias que em baixas concentrações são capazes de prevenir a oxidação do substrato (membrana celular, segmentos de DNA) através da inativação das espécies reativas de oxigênio (APAK et al., 2007).

Os Radicais livres sintéticos como o DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila) e o ABTS (2,2'-azinobis 3-ethylbenzothiazoline 6-sulfonate) vêm sendo largamente utilizado na avaliação da atividade antioxidante de frutos *in vitro* (SELLAPPAN; AKOH; KREWER, 2002; DAÍ et al., 2009). O método DPPH baseia-se na medida do decréscimo da absorbância da solução de DPPH na presença de extratos contendo compostos com atividade antioxidante. Por se tratar de um método colorimétrico, requer instrumentos simples para a sua medida, o que o torna um método prático e acessível (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995).

Diversos estudos evidenciam a elevada atividade antioxidante da amora-preta frente a diferentes radicais, como o peroxil (ROO^\bullet) (MOYER et al., 2002), ABTS (DAI, et al., 2009; SELLAPPAN; AKOH; KREWER, 2002), superóxido ($O^{2\bullet-}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), hidroxila (OH^\bullet) e o oxigênio singlete (O^2) (WANG; JIAO, 2000), sendo que a correlação entre os compostos fenólicos e a atividade antioxidante é superior a 0,95 % (SELLAPPAN; AKOH; KREWER, 2002), entretanto, devido à

diversidade de métodos existentes, poucos dados são encontrados na literatura para a atividade antioxidante frente ao radical DPPH. Entre os dados existentes na literatura, os teores descritos para a cv. Tupy foram de 245 e 380 mg eq. trolox/100 g (CHIM, 2008; SILVA, 2007).

2.5 Desidratação osmótica

2.5.1 Aspectos Gerais

A desidratação osmótica, também conhecida por desidratação e impregnação por imersão (DSI), consiste na remoção parcial de água livre de matérias-primas, no seu estado natural ou fatiados através da sua imersão em soluções hipertônicas de sacarose, cloreto de sódio ou de outros açúcares, durante um tempo e temperatura pré-estabelecidos. Durante o processo, dois importantes fluxos de transferência de massa ocorrem (Fig. 6): um fluxo de saída de água do alimento para a solução osmótica; e outro, em sentido contrário, de migração do soluto para o produto.

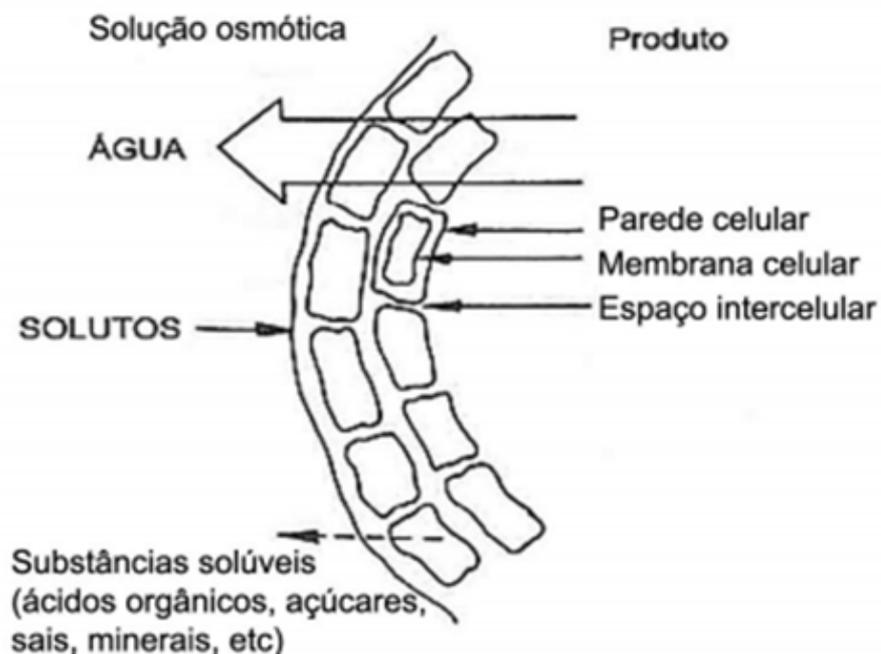


Figura 6 - Mecanismo de desidratação osmótica,
Fonte: LENART, 1996

Ocorre um terceiro fluxo que vem ganhando importância nos últimos anos, o de transferência de solutos do alimento para o meio osmótico, como vitaminas, pigmentos e sais minerais (TORREGGIANI; BERTOLO, 2001). Este fluxo embora

quantitativamente desprezível pode resultar em perdas do valor nutritivo, funcional e da qualidade sensorial do alimento.

Os parâmetros geralmente avaliados neste processo constituem-se em: perda de água, ganho de sólidos e perda de peso, calculados por equações de balanço de massa comumente empregadas nos estudos de desidratação osmótica (CORZO; GOMEZ, 2004; LOMBARD et al., 2008). A perda de água e o ganho de sólidos afetam a composição, a qualidade sensorial e a estabilidade microbiológica do produto. A soma destes dois fluxos em contra corrente resulta na perda de peso, este parâmetro é um indicativo do rendimento do processo de desidratação osmótica.

A transferência de massa que acontece entre o produto e o meio osmótico depende das características iniciais do tecido vegetal, assim como das condições operacionais empregadas. Dentre as características iniciais do tecido vegetal citam-se a espécie e a cultivar utilizada, o grau de maturação, a forma e o tamanho do alimento a ser desidratado. Em relação às condições operacionais, influenciam no resultado a composição e a concentração da solução osmótica empregada, o tempo de imersão e a temperatura da solução osmótica, a proporção de fruta:solução e a utilização ou não de pré-tratamentos no material a ser desidratado osmoticamente. Como resultado do processo ocorre à redução do teor de água com concomitante aumento da massa seca e mudança na composição centesimal do produto.

2.5.2 Agente desidratante

A escolha do agente desidratante deve ser feita levando em consideração a sua solubilidade em água, o custo e os efeitos sobre as características sensoriais do produto final.

Os solutos usualmente empregados no preparo de soluções hipertônicas para a desidratação de frutas são a sacarose, a glicose e a frutose, para a desidratação de verduras, legumes e produtos cárneos o cloreto de sódio é o sal normalmente utilizado.

De acordo com Bolin et al. (1983) o tipo de açúcar utilizado como agente desidratante afeta significativamente a cinética de transferência de massa e os parâmetros perda de água e ganho de sólidos. Solutos de menor peso molecular

como a glicose, a frutose e o sorbitol, favorecem a impregnação de sólidos enquanto que solutos de maior peso molecular como a sacarose, favorecem a perda de água (RAOULT- WACK, 1994; TORREGGIANI, 1993).

Ruiz-López et al. (2011) compararam diferentes agentes osmóticos (sacarose, glicose e frutose) sob a mesma concentração (50 °Brix) para desidratar carambolas em fatias. Na condição a 45 °C/3 h estes autores obtiveram 58 % de perda de água utilizando solução de sacarose, 53 % utilizando a solução de glicose e 42 % utilizando a solução de frutose. A 60 °C/3 h a perda de água chegou a 70 % utilizando solução de sacarose, enquanto que utilizando as soluções de glicose e de frutose a perda máxima foi de 62 %.

2.5.3 Concentração da solução osmótica

Estudos realizados com diferentes concentrações osmóticas demonstram que existe uma relação direta entre a concentração da solução com a perda de água e a incorporação de sólidos. A perda de água geralmente é favorecida pelo aumento da concentração osmótica, enquanto que a utilização de soluções diluídas favorece a impregnação de sólidos devido à menor viscosidade da solução (TORRES et al., 2007).

No estudo realizado por Torres et al. (2007) foi avaliado o efeito de diferentes concentrações de solução osmótica (30, 45, 55 e 65 °Brix) durante o processo de desidratação osmótica de manga em fatias a 30 °C, com e sem tratamento prévio com vácuo pulsante, visando a obtenção de produtos com 20 e 30 °Brix de concentração de sólidos solúveis totais. Os resultados demonstraram que o aumento da perda de água foi proporcional ao aumento da concentração da solução osmótica, enquanto que o ganho de sólidos foi inversamente proporcional para ambos os tratamentos (com e sem aplicação de vácuo). Quanto à taxa de transferência de massa, o aumento da concentração da solução osmótica inferiu na redução do tempo necessário para resultar em produtos com 20 e 30 °Brix.

2.5.4 Temperatura

A temperatura afeta diretamente a cinética de desidratação osmótica. Com o aumento da temperatura a viscosidade da solução osmótica diminui e assim o coeficiente de difusão da água torna-se maior, aumentando a transferência de água da fruta para o meio osmótico (RUIZ-LOPES et al., 2011).

Ruiz-López et al. (2011) estudaram a cinética de desidratação osmótica para carambolas em fatias em soluções de sacarose, glicose e frutose a 50 °Brix nas temperaturas de 45, 60 e 75 °C. Segundo os resultados obtidos pelos autores, ao aumentar a temperatura de 45 para 60 °C ocorreu um aumento da perda de água do ganho de sólidos para as diferentes soluções osmóticas. Para os tratamentos empregando solução de sacarose, os valores obtidos após 1, 2 e 3 h foram de 27, 42 e 58 % para a perda de água e de 1,8, 3,5 e 4,8 °Brix para o ganho de sólidos (GS) a 45 °C; e de 50, 60 e 70 % para a perda de água e 4,5, 5,2 e 6,2 °Brix para o ganho de sólidos a 60 °C.

Devic et al. (2010) também obtiveram aumento da perda de água para diferentes cultivares de maçãs com o incremento da temperatura da solução osmótica de 45 para 60 °C na concentração de 60 °Brix. As perdas de água obtidas após 1, 2 e 3 h de imersão na solução osmótica foram de 32, 40 e 48 % a 45 °C, e de 45, 50 e 52 % a 60 °C. Em relação às diferentes cultivares avaliadas, não houve diferença significativa quanto à perda de água.

Lombard et al. (2008) estudaram a cinética de transferência de massa para abacaxis cortados em fatias nas temperaturas de solução osmótica de 30, 40 e 50 °C a 55 °Brix. As perdas de água ocorridas nestas temperaturas foram de 16, 22 e 22 % respectivamente após a primeira hora; de 20, 29 e 37 % após a segunda hora; e de 26, 33 e 44 % após a terceira hora de imersão.

2.5.5 Tempo de processo

Relatos descrevem uma relação direta entre o tempo de imersão na solução osmótica e a transferência de massa que ocorre no produto, sendo que a perda de água e o ganho de sólidos geralmente são maiores durante a primeira hora; após

este período, a transferência de massa torna-se progressivamente menor (RUIZ-LOPES et al., 2011; LOMBARD et al., 2008; RIZZOLO et al., 2007).

Durante a desidratação osmótica de morangos em fatias (cultivar Camarosa) a 30 °C, em solução de sacarose de 60 °Brix, foi observado uma perda de água progressiva com o aumento do tempo de imersão na solução osmótica, de 29, 41, 63 e 77,0 % após 1, 2, 4 e 6 horas de imersão, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado para a incorporação de sólidos e os valores respectivos foram de 1,3; 1,4; 2,3 e de 2,8 (RIZZOLO et al., 2007).

Em estudo realizado com maçãs de 3 cultivares, imersas em solução osmótica de 60 °Brix nas temperaturas de 45 e 60 °C, também foi observado crescente aumento da perda de água com o aumento do tempo de imersão na solução para ambas as temperaturas. A 45 °C, após 1, 2 e 3 h os valores obtidos para a perda de água foram de 32, 40 e 48 %, respectivamente; e a 60 °C as perdas foram de 45, 50 e 52 %, respectivamente (DEVIC et al., 2010).

Lombard et al. (2008) estudaram a cinética de transferência de massa para abacaxis cortados em fatias nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C em solução osmótica de 55 °Brix. Os autores observaram aumento crescente da perda de água com o tempo para todas as temperaturas, sendo que a maior perda ocorreu após a primeira hora de imersão. Os resultados obtidos para a perda de água após 1, 2 e 3 h de imersão foram respectivamente de 16, 20, e 26 % a 30 °C; de 22, 29 e 33 % a 40 °C; e de 22, 37 e 44 % a 50 °C.

2.5.6 Agitação

A agitação ou circulação do agente desidratante tem por objetivo manter a temperatura e concentração da solução homogênea durante a desidratação osmótica, o que contribui para a maior eficiência do processo. Na sua ausência, pode ocorrer formação de uma camada de solução desidratante ao redor do material, o que pode dificultar a saída de água da fruta para a solução. No entanto, não se tem dados na literatura sobre o efeito da agitação na desidratação osmótica, mas a velocidade comumente empregada no processo é de 80 a 100 rpm (PANADES et al., 2008; OSORIO et al., 2007; TORRES et al., 2007;), ou próximo a 75 oscilações horizontais/min (RAMALLO; MASCHRONI, 2010), embora também se

jam encontrados trabalhos que tenham sido realizados em velocidades superiores a 400 rpm (DEROSSI et al., 2008).

2.5.7 Processos preliminares

A parede celular primária dos vegetais tem por finalidade proteger o fruto das agressões externas, sobretudo contra choques mecânicos, além de regular a entrada e saída de água. As células que a compõem encontram-se muito coesas havendo pouco espaço intercelular, sua superfície externa pode conter material lipídico (ceras) e a cutina, características que podem conferir grande resistência a transferência de massa durante o processo osmótico, especialmente em frutos na sua forma natural (inteiros e com a epiderme).

No processamento de frutas, como de figo, de pêsego e de goiaba, é comum o emprego de solução de hidróxido de sódio (NaOH) na etapa preliminar de remoção da epiderme. No caso da amora-preta, embora a epiderme que a reveste seja uma película, este material é altamente resistente ao rompimento. Desta forma, o emprego de soluções diluídas de NaOH pode ser eficiente para causar pequenas rupturas na película desta fruta, facilitando a transferência de água para o meio osmótico. A concentração normalmente empregada é de 1 % de NaOH em ebulição por 1 minuto, posteriormente é comum a lavagem dos frutos em solução de ácido cítrico para neutralização do NaOH remanescente, com posterior lavagem com jatos de água.

O congelamento convencional (- 18 °C) é uma operação largamente utilizada pela indústria de alimentos como método de preservação, no caso da amora-preta e de outras pequenas frutas altamente perecíveis, este procedimento costuma ser feito ainda na propriedade rural, visando o máximo aproveitamento da colheita. A desidratação osmótica de frutas previamente congelada pode ser interessante, visto que, este procedimento promove à formação de cristais de gelo desuniformes que podem romper a estrutura do tecido vegetal facilitando a saída de água, contribuindo para o rendimento do processo.

2.5.8 Comportamento dos fitoquímicos durante a desidratação osmótica

Em vista do crescente interesse da população por alimentos que promovam benefícios a saúde além da contribuição nutricional, estudos tem sido realizados com o objetivo de gerar informações sobre a estabilidade dos fitoquímicos durante o processamento de alimentos.

Recentemente, artigos tem sido publicado com informações sobre os fitoquímicos em frutas submetidas à desidratação osmótica (BLANDA et al., 2008; DEVIC et al., 2010; STOJANOVIC; SILVA, 2007), entretanto, até o momento, não foram encontrados estudos de desidratação osmótica utilizando a amora-preta.

Maçãs cortadas em cubos, desidratadas osmoticamente nas temperaturas de 30 e 45 °C, em solução osmótica de 60 °Brix, apresentaram redução dos teores de ácidos hidroxicinâmicos e das catequinas monoméricas em maior quantidade do que os taninos condensados no intervalo de 1 a 3 h (DEVIC et al., 2010). No entanto, Stojanovic e Silva (2007) obtiveram para mirtilo inteiro descongelado submetido à desidratação osmótica a 21 °C/3 h em solução de 55 °Brix, redução do teor de antocianinas e de compostos fenólicos na mesma proporção, de 50 %. De acordo com o exposto, verifica-se que a preservação dos fitoquímicos durante a desidratação osmótica pode depender das características da matéria-prima e das condições operacionais do tratamento osmótico. Pelo estudo dos fluxos de transferência de massa durante a desidratação osmótica pode ser estabelecido o percentual de perda de água e do ganho de sólidos, além do percentual de retenção de fitoquímicos, voláteis, pigmentos e de vitaminas.

3 CAPITULO I - Compostos fenólicos e parâmetros de transferência de massa em amora-preta (*Rubus spp*), cv. Tupy, pré-tratada com NaOH, submetida à desidratação osmótica

Ana Paula Antunes Corrêa^{a,*}, Rui Carlos Zambiasi^b, Márcia de Mello Luvielmo^b, Paulo Renato Buchweitz^b

^aDepartamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas, Campus Universitário, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, 96010-150, Caixa Postal 354, Pelotas, RS, Brasil

^bCentro de Ciências Químicas Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de pelotas, Campus Universitário, Prédio 04, 96010-150, Caixa-Postal 354, Pelotas, RS, Brasil

*Autor correspondente. Tel.: +55-53-32757258. Fax: +55-53-32757258.

Endereço de E-mail: apacorrea@gmail.com

Resumo

O presente trabalho teve por objetivo avaliar o efeito do tempo e da temperatura da solução osmótica sobre os parâmetros de transferência de massa e no teor de compostos fenólicos em amora-preta da cv. Tupy, pré-tratada com solução de hidróxido de sódio. O estudo foi realizado em três temperaturas de solução osmótica (30, 45 e 60 °C) e três tempos de processo (1, 2 e 3 h). Em soluções osmóticas a 30 °C a perda de água foi inferior a 5 % para as amostras sem tratamento prévio a desidratação osmótica, enquanto que para as amostras tratadas com solução de NaOH foram obtidas perdas de água de até 21 % nesta temperatura. Em soluções a 45 °C obteve-se perdas de água de 18 a 43 %, valores 2 a 3 vezes superiores aos obtidos para a fruta não tratada. Em soluções a 60 °C, os resultados foram similares para as amostras sem tratamento prévio e tratadas previamente com solução de NaOH e o valores foram de 31 a 46 % de perda de água. Para todas as condições estudadas, o teor de compostos fenólicos dos produtos osmoticamente desidratados foi inferior para as amostras que foram previamente tratadas com solução de NaOH. A catequina e a epicatequina foram os compostos fenólicos majoritários identificados na amora-preta da cv. Tupy, onde ambos compreenderam em torno de 75,3 % em relação ao teor total. As amostras tratadas com hidróxido de sódio (NaOH) previamente a desidratação osmótica, apresentaram uma grande redução no teor de quercetina (60 %) e um pequeno acréscimo no teor de epicatequina (10 %). Em relação aos tratamentos osmóticos, a epicatequina seguido pelos galotaninos foram os compostos que apresentaram maior redução, entretanto houve acréscimo do teor de catequina, especialmente para a amostra imersa em solução osmótica a 60 °C. Visando a obtenção mínima de 20 % de perda de água e a preservação máxima dos compostos fenólicos a melhor condição estudada foi a 30 °C/3 h para a amostra tratada previamente com solução

de NaOH, para a qual se obteve produtos com 21 % de perda de água, retenção de 47 % de antocianina e 56 % de compostos fenólicos em relação ao controle.

Palavras-Chave: Difusividade, Estabilidade. Atividade antioxidante. Antocianinas. DPPH.

3.1 Introdução

A desidratação osmótica, também conhecida por desidratação e impregnação por imersão (DSI), é uma operação de remoção parcial de água livre dos alimentos, que ocorre sem mudança de fase, através da imersão de frutos inteiros ou fatiados em uma solução osmótica concentrada. A desidratação osmótica tem sido empregada como pré-tratamento a operação de secagem com circulação de ar (STOJANOVIC; SILVA, 2007), ao congelamento (BLANDA et al., 2009; TALENS et al., 2003) e a liofilização (CIURZYNSKA; LENART, 2010), com o objetivo de melhorar a qualidade sensorial do produto final.

A parede e a membrana celular dos tecidos vegetais podem exercer resistência à transferência de massa durante a desidratação osmótica, especialmente quando se emprega temperaturas inferiores a 45 °C. Visando aumentar a permeabilidade dos tecidos vegetais para aumentar a transferência de massa durante a desidratação osmótica estudos têm sido realizados empregando ultra-som (STOJANOVIC; SILVA, 2007), vácuo pulsante (BORQUEZ; CANALES; REDON, 2010; MORENO et al., 2011) e tratamento térmico dos frutos por imersão em água (DELL VALLE; ARANGUIZ; LEON, 1998; ESCOBAR et al., 2007; ESCRICHE et al., 2000).

A aplicação de soluções diluídas de NaOH pode fragilizar e danificar superficialmente as células da parede primária das frutas, facilitando a transferência de água da fruta para a solução osmótica, o que pode ser positivo quando o objetivo é desidratar pequenos frutos inteiros, como a amora-preta.

Moreno et. al. (2011) estudaram o processo de desidratação osmótica de pêras (cv. Packhams, Triumph) aplicando vácuo por 5 min. como pré-tratamento e verificaram um aumento de 25 e 35 % na perda de água nas temperaturas de 30 e 45 °C, respectivamente, em relação ao controle. A 50 °C, o efeito da temperatura foi preponderante ao tratamento aplicando vácuo. O tratamento por imersão em água aquecida de frutas e hortaliças pode contribuir para aumentar a permeabilidade da parede celular. Cenouras da cultivar Nerac tratadas por imersão em água a 100 °C/20 s perderam 18 e 56 % a mais de umidade em relação ao controle após 1 e 3 horas de desidratação osmótica a 40 °C (GALINDO; WADSO; NAJERA; SJOHOLM, 2007). Para maçãs da cultivar Granny a perda de água foi de 72 a 100 % a mais quando pré-tratadas a 100 °C/ 30 s por imersão em água antes de ser submetida a

desidratação osmótica a 40 °C (DEL VALLE; ARANGUIZ; LEON, 1998).

A amora-preta (*Rubus spp.*) é uma pequena fruta com elevada atividade antioxidante, esta propriedade está relacionada ao seu conteúdo de compostos fenólicos, em especial pela presença das antocianinas. De acordo com a cultivar e o local de cultivo o teor de compostos fenólicos pode variar de 180 a 641 mg/100 g de peso fresco (ACOSTA-MONTOYA et al., 2010; KOCA; KARADENIZ, 2009; MOYER; HUMMER; FINN; FREI; WROLSTAD, 2002; WANG; BOWMAN; DING, 2008). Na fração fenólica encontram-se as antocianinas que compreendem de 11 a 37 % e os taninos hidrolisáveis de 56 a 84 % dos compostos fenólicos (MERTZ et al., 2007; VASCO et al., 2009). Em menores quantidades pode-se encontrar os ácidos gálico e elágico na forma monomérica (SELLAPPAN; AKOH; KREWER, 2002; WANG; BOWAN; DING, 2008), a catequina, os ácidos cafeico, ferúlico e p-cumárico (SELLAPPAN; AKOH; KREWER, 2002), a quercetina (HASSIMOTTO et al., 2008; WANG; BOWAN; DING, 2008), a epicatequina (HASSIMOTTO et al., 2008) e o kampferol (WANG; BOWAN; DING, 2008).

No Brasil, algumas cultivares de amora-preta foram desenvolvidas pela Embrapa Clima Temperado, Pelotas /RS, na década de 70, através de programas de melhoramento como a cv. Tupy, Ebano, Guarani e Caingangue. A cv. Tupy surgiu do cruzamento entre um clone originário do Uruguai e a cultivar Comanche (americana). Esta cultivar produz frutos com características comerciais desejáveis pelo mercado brasileiro, os seus frutos pesam em média de 7,5 a 10 g, possuem sabor doce/ácido equilibrado com teor de sólidos solúveis entre 8 e 9 °Brix e teor de acidez entre 0,95 a 1,33 % (CHIM, 2008; HASSIMOTTO et al., 2008). Atualmente esta é a cultivar mais cultivada no Brasil (RASEIRA; SANTOS; BARBIERI, 2004).

Nos últimos anos, estudos têm sido realizados com o objetivo de caracterizar os produtos após a desidratação osmótica quanto ao teor de fitoquímicos (BLANDA et al., 2008; DEVIC et al., 2010; STOJANOVIC; SILVA, 2007). Maçãs cortadas em cubos desidratadas osmoticamente nas temperaturas de 30 e 45 °C no intervalo de 1 a 3 h apresentaram redução dos teores de ácidos hidroxicinâmicos e das catequinas monoméricas em maior quantidade do que de taninos condensados (DEVIC et al., 2010). De acordo com o exposto, verifica-se que a preservação dos fitoquímicos durante a desidratação osmótica pode depender das características da matéria-prima e das condições operacionais do tratamento osmótico. Pelo estudo dos fluxos de transferência de massa durante a desidratação osmótica pode-se

estabelecer o percentual de perda de água e do ganho de sólidos, além do percentual de retenção de fitoquímicos, voláteis, pigmentos e de vitaminas.

Neste sentido, o presente trabalho teve por objetivo avaliar o efeito do pré-tratamento da amora-preta com solução de hidróxido de sódio nos parâmetros de transferência de massa e no teor dos compostos fenólicos durante a desidratação osmótica.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Matéria-prima

A fruta utilizada para este estudo foi amora-preta (*Rubus spp.*) da cv. Tupy, obtida de uma propriedade privada localizada no município de Morro Redondo, no sul do Rio Grande do Sul/Brasil (- 31 °, 35 ' e 22 " de latitude e - 51 °, 37 ' e 53 " de longitude). As frutas foram colhidas em estádio de maturação comercial (coloração preta), de forma aleatória, entre 8:00 e 10:00 h da manhã e transportadas em caixa plástica a temperatura ambiente (± 25 °C) para o laboratório de Cromatografia do DCTA/UFPEL/Brasil. No laboratório as frutas foram selecionadas, lavadas em água corrente a ± 20 °C, e armazenadas sob refrigeração em temperatura de 5 °C ± 2 °C.

As frutas utilizadas neste experimento tinham como características 1,02 mg de ácido cítrico/100 g de acidez e 9,5 de sólidos solúveis totais, peso de 6,12 g \pm 2,15, diâmetro de 2,48 cm \pm 0,22 e comprimento de 2,32 cm \pm 0,50 (média de 50 unidades).

3.2.2 Experimentos

Preparo da amostra

O experimento de desidratação osmótica foi realizado com as frutas sem tratamento prévio e com frutas previamente tratadas com solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,5 % (m/v). O tratamento das frutas com solução de NaOH foi realizado por imersão a 80 ° C/30 s, após as frutas foram imersas em uma solução de ácido cítrico 0,1 % (m/v), a 20 ° C/3 s para neutralização da solução alcalina remanescente. A concentração e o tempo de imersão na solução de NaOH (0,5 %, 80 ° C/30 s), foram estabelecidos a partir dos resultados obtidos para a perda de peso em testes preliminares (Apêndice A e B).

Tratamento osmótico

O experimento foi realizado em triplicata através de um delineamento experimental inteiramente casualizado, utilizando três temperaturas da solução osmótica (30, 45 e 60 ° C) e três tempos de processo (1, 2 e 3 h), resultando em nove tratamentos para as amostras de amora-preta tratada com solução de NaOH e nove tratamentos para as amostras sem tratamento prévio. Utilizou-se como agente osmótico solução de sacarose preparada com açúcar refinado comercial e água destilada, na concentração de 65 Brix. A solução osmótica preparada nestas condições apresentou pH 5,5 e a proporção de solução e fruta empregada foi de 4:1 (m/m). Os tratamentos foram conduzidos em um shaker (304/D, Nova Ética, Vargem Grande Paulista, Brasil) sob agitação controlada (120 oscilações horizontais por minuto). Após a desidratação osmótica as frutas foram drenadas por três min para escoar o excesso de solução de sacarose e posteriormente imersas em água destilada (25 ° C/3 s), seguido de escoamento por três min.

3.2.3 Transferência de massa no processo

Para cada tratamento foram determinados os parâmetros perda de peso (PP), perda de água (PA) e ganho de sólidos (GS), em porcentual, de acordo com as equações 1, 2 e 3, respectivamente (LOMBARD et al., 2008; CORZO; GOMEZ, 2004).

$$PP \% = 100 \times [1 - (m_f/m_i)] \text{ (eq. 1)}$$

$$PA \% = - 100 \times [(U_f m_f - U_i m_i)/m_i] \text{ (eq. 2)}$$

$$GS \% = PP - PA \text{ (eq. 3)}$$

Onde: U_i = umidade inicial; U_f = umidade final; m_i = massa inicial de frutas; m_f = massa final após determinado tempo de processo.

3.2.4 Caracterização da fruta e dos produtos

Após o tratamento osmótico, as amostras foram maceradas, homogeneizadas, congeladas e mantidas a $-80\text{ }^\circ\text{C}$ em ultrafreezer até o momento da realização das análises.

Sólidos solúveis totais (SST), acidez total titulável (ATT), pH e umidade

O teor de SST foi medido através de refratômetro portátil (RM-M3, D.F Vasconcellos S.A, Curitiba, Brasil) e os resultados expressos em Brix. A acidez foi determinada através do método potenciométrico com solução de NaOH 0,01 N até o pH 8,1. Os resultados foram expressos em mg de ácido cítrico por 100 gramas de fruta fresca. O pH foi determinado através de pHmetro (FTP 905, HAYONIK, Londrina, Brazil). A umidade foi determinada em estufa com circulação de ar forçado e o teor de sólidos totais por diferença entre o teor de umidade e o total de amostra. Todas as análises foram realizadas segundo os métodos da AOAC (1997), com três repetições.

Antocianinas

O teor de antocianinas foi determinado de acordo com o método descrito por Fuleki e Francis (1968), com pequenas modificações. Misturou-se dois gramas de amostra com 30 mL de etanol acidificado (pH 1,0), preestabelecendo o tempo de 1 hora de extração, em local protegido da luz, a temperatura ambiente (inferior a 25 °C), com agitação a cada 15 minutos. Após foi feita uma centrifugação a 5000 rpm por 20 min. Uma alíquota de 1 mL do sobrenadante foi diluída em 5mL de etanol acidificado (pH 1,0) e a absorvância lida a 520 nm em espectrofotômetro UV/vis (Ultrospec 2000, Pharmacia Biotech, Cambridge, England). O teor de antocianinas foi calculado através do coeficiente de extinção molar, segundo a equação: $C = \text{ABS}/98,2$, onde C= concentração; ABS= absorvância e 98,2 corresponde ao coeficiente de extinção molecular da cianidina-3 glicosídeo. A análise foi realizada em triplicata e os resultados foram expressos em mg de cianidina-3 glicosídeo por 100 g de amostra em base seca.

Teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante

Preparo do extrato- Dois gramas de amostra foram misturados a 20 mL de metanol. A extração foi realizada durante 1 h, em local protegido da luz, a temperatura ambiente (inferior a 25 °C), com agitação a cada 15 min. Após foi feita uma centrifugação a 5000 rpm por 20 min.

Quantificação de compostos fenólicos- A quantificação de compostos fenólicos foi realizada após a reação com o reagente de Folin-Ciocalteu, segundo o método descrito por Swain e Hillis (1959), com pequenas modificações. A reação consistiu na mistura de 0,5 mL de extrato de amora-preta, 10 mL de água destilada e 0,5 mL de reagente de Folin-Ciocalteu em tubos tipo Falcon. Após 3 min, 1,5 mL de solução de Na_2CO_3 a 20 % foi adicionada a mistura e a reação foi permitida por 2 h, em local protegido da luz, a temperatura ambiente (inferior a 25 °C) com agitação a cada 30 min. A leitura das amostras foi realizada a 765 nm em espectrofotômetro. Os resultados foram calculados através de uma curva padrão de ácido gálico e expressos em mg de ácido gálico por 100 g de amostra seca.

Medida da atividade antioxidante em relação ao radical livre DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila)- A determinação foi realizada de acordo com o método

descrito por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), com pequenas modificações. Adicionou-se 50 μ L de extrato a 3,9 mL de solução metanólica de DPPH (0,044 g/L), completando-se o volume para 4,0 mL com metanol. A absorbância foi medida a 517 nm após 24 h de reação em local protegido da luz, a temperatura ambiente (inferior a 25 °C). O tempo de reação estabelecido foi baseado em testes preliminares, para o qual se obteve valor máximo para a atividade antioxidante após 24 h. A atividade antioxidante foi calculada através de uma curva padrão de trolox e expressa em mg de equivalente ao trolox por 100 g de amostra seca.

Compostos fenólicos individuais

Preparo do extrato- A extração, identificação e quantificação dos compostos fenólicos individuais foi feita de acordo com o método descrito por Hakkinen, et al. (1998) com pequenas modificações. A primeira etapa consistiu na extração dos compostos em solução de metanol acidificado (14 %) por 24 h a 35 °C em shaker (304/D, Nova Ética, Vargem Grande Paulista, Brasil) com agitação de 120 oscilações horizontais por minuto. Após a extração, o material sólido foi separado por filtragem com algodão e o extrato foi concentrado a 60 °C em rotaevaporador (Hei-Vap, escala laboratorial, Heidolph, Schwabach, Alemanha) por cerca de 12 min. O extrato concentrado foi diluído com metanol (grau HPLC) para 10 mL em balão volumétrico.

Quantificação- Os compostos foram identificados e quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O instrumento utilizado foi um cromatógrafo (Shimadzu, Tóquio, Japão) com injetor automático e detector UV-visível a 280 nm. Utilizou-se uma coluna de fase reversa (Synergi Fusion-RP 4 μ 150 x 4,6 mm, Phenomenex, Torrance, Estados Unidos) com fase estacionária octadecil e uma coluna de guarda, ambas acondicionadas em forno a 25 °C. A fase móvel consistiu no gradiente de eluição utilizando solução aquosa de ácido acético (99:1, v/v) e metanol (grau HPLC), com vazão de 0,9 mL/min, com um tempo total de corrida de 45 min. Os compostos fenólicos foram quantificados com base em curvas analíticas de padrões externos, através do software ClassVp versão 6.14 (2003). Os resultados foram expressos em mg do composto fenólico por 100 g de amostra seca.

3.2.5 Análise estatística

Todas as análises foram realizadas em triplicata e os dados avaliados por análise de variância (ANOVA). As médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. As análises estatísticas foram realizadas usando o software SAS, versão 9.2 (2008)

.3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Características da fruta

As amostras de amora-preta pré-tratadas com solução de hidróxido de sódio (NaOH) foram lavadas por imersão rápida em solução de ácido cítrico (0,1 %/3 s) com o objetivo de neutralizar resíduos da solução de NaOH remanescente. Para verificar se o NaOH foi completamente neutralizado foi determinada a acidez e o pH para as amostras pré-tratada e para o controle, assumindo que valores de pH e de acidez iguais ou menores aos valores do obtidos para o controle, significam que a imersão das frutas em solução de ácido cítrico (0,1 %/3 s) foi suficiente para neutralizar o resíduo de solução de NaOH na amostra pré-tratada. Conforme os resultados (tab. 1) constata-se que não há diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as amostras em relação ao pH e a acidez, o que significa que o tratamento com ácido cítrico na condição aplicada foi eficaz.

Tabela 1. Características físico-químicas de amora-preta da cv. Tupy não tratada (controle) e tratada previamente com solução de NaOH

Parâmetros	Amostra	
	Controle	*Tratada
Umidade (%)	89,13 ± 0,15 ^a	88,12 ± 0,11 ^b
pH	3,06 ± 0,04 ^a	3,00 ± 0,02 ^a
ATT (mg/100g)	1,13 ± 0,06 ^b	1,28 ± 0,10 ^a
SST (°Brix)	9,0 ± 0,01 ^a	8,5 ± 0,01 ^b
Compostos fenólicos (mg/100g bs)	2091,10 ± 84,75 ^a	1708,8 ± 71,28 ^b
Antocianinas (mg/100g bs)	669,91 ± 35,62 ^a	598,04 ± 42,44 ^b
DPPH (mg eq. trolox/100g bs)	3501,5 ± 100,22 ^a	3327,0 ± 63,71 ^b

Notas: letras diferentes na mesma linha significam que as médias dos resultados diferem estatisticamente de acordo com o teste de Tukey ($p \leq 0,05$). * Tratada= amora-preta após o tratamento com solução de hidróxido de sódio e neutralização com solução de ácido cítrico.

Em relação às características das amostras verifica-se que há uma ligeira diferença no teor de sólidos solúveis totais e de umidade, sendo este último um parâmetro importante para o cálculo dos compostos fenólicos e da atividade antioxidante em base seca. Em relação ao teor de compostos fenólicos, verifica-se que as amostras diferiram significativamente ($p \leq 0,05$), ocorrendo uma redução de 18,30 % no teor de compostos fenólicos ao tratar a amora-preta com solução de NaOH, entretanto a redução da atividade antioxidante foi de apenas 5 %.

3.3.2 Transferência de massa

Em relação à perda de água, para a amora-preta durante a desidratação osmótica, observa-se que tanto para as amostras tratadas previamente com solução de NaOH 0,5 % quanto para as amostras não tratadas o efeito da temperatura foi preponderante ao efeito do tempo de imersão na solução osmótica (Fig. 1).

Para as amostras não tratadas, a 30 °C as perdas de água foram inferiores a 5 % em todos os tempos de imersão (1, 2 e 3 h); no entanto, a 45 °C resultado expressivo foi observado após 3 h, onde se obteve perda de 22 % (Fig. 1). A 60 °C a perda de água ocorrida foi de 30 a 44 %. Na literatura, encontram-se diversos

estudos de desidratação osmótica para frutas sem a epiderme, fatiadas e/ou cortadas em cubos, entretanto são raros os trabalhos com pequenos frutos inteiros, como a amora-preta, para os quais a etapa de redução de tamanho pode ser dispensável. Lombard et al. (2008) obtiveram para abacaxis cortados em fatias em solução osmótica de 60 °Brix no período de 1 a 3 h de imersão perdas de água de 16 a 26 % a 30 °C e de 22 a 33 % a 40 °C. Devic et al. (2010) obtiveram para maçãs descascadas e cortadas em cubos, perdas de 32 a 48 % na temperatura de 45 °C e de 45 a 52 % a 60 °C, também no período de 1 a 3 h de imersão. Ruiz-López et al. (2011), para carambolas em fatias obtiveram perdas de 27 a 58 % a 45 °C e de 50 a 70 % a 60 °C em solução osmótica de 50 °Brix. Desta forma evidencia-se que a amora-preta, embora possua estrutura frágil, possui elevada resistência a perda de água quando submetida à desidratação osmótica na sua forma natural (inteira e sem tratamento prévio), em soluções osmóticas de 65 °Brix nas temperaturas de 30 a 60 °C no período de 3 h, ficando os resultados para a perda de água na faixa de 0,4 % a 44 %.

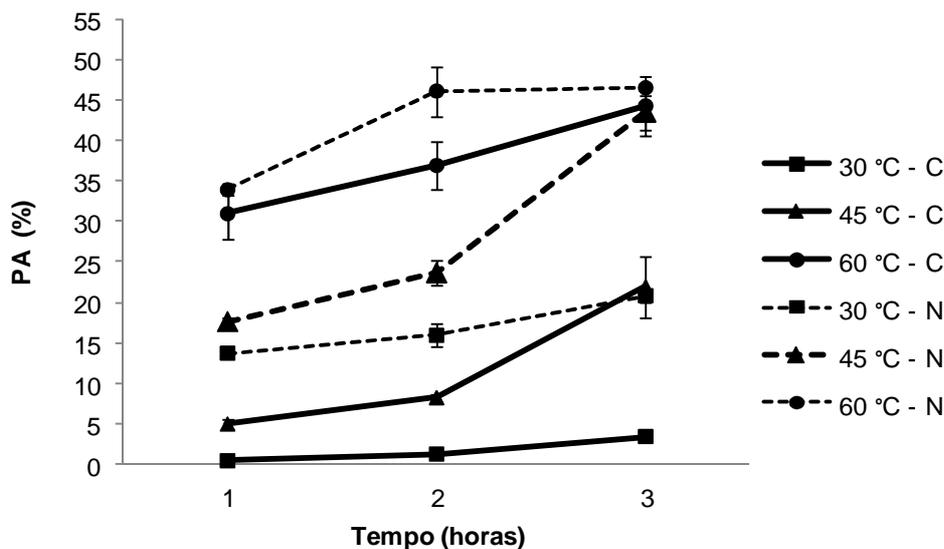


Figura 1 - Perda de água % (PA) para amora-preta submetida à desidratação osmótica: não tratada (C) e tratada previamente com solução hidróxido de sódio (N).

Quanto aos resultados obtidos para a perda de água para as amostras tratadas previamente com solução de hidróxido de sódio (Fig. 1) este procedimento proporcionou perdas de água de 14, 16 e 21 % a 30 °C após 1, 2 e 3 h de imersão, respectivamente; valores significativamente superiores aos obtidos para a fruta não tratada, de 0,44, 1,8 e 3,5 %, respectivamente. A 45 °C obteve-se 18, 24 e 43 % de perda de água, enquanto que para a fruta não tratada os valores foram de 5, 8 e 22 %, respectivamente. Estes resultados são superiores aos encontrados por Del Valle, Aranguiz e Leon (1998) que relatam aumento de 72 a 100 % na perda de água em relação ao controle para maçãs imersas em água a 100 °C/30 s previamente a desidratação osmótica a 40 °C em soluções osmóticas de 60 °Brix. Também foi superior ao encontrado para pêras (cv. Packhams, Triumph) aplicando vácuo por 5 min como pré-tratamento a desidratação osmótica nas temperaturas de 30 e 45 °C em soluções osmóticas de 65 °Brix, onde se observou aumento de 25 e 35 % na perda de água respectivamente, em relação ao controle (MORENO et al., 2011).

Em soluções osmóticas a 60 °C, os valores de perda de água obtidos para ambas as amostras (previamente tratada e não tratada com solução de NaOH) foram similares, variando de 30 a 46 %. Desta forma, entende-se que a 60 °C, ocorre redução da viscosidade e aumento da difusividade, fatores que facilitam a formação de fissuras na fruta, facilitando os fluxos de transferência de massa, não

sendo necessário o pré-tratamento com solução de NaOH.

Quanto à incorporação de sólidos (Fig. 2), para as amostras não tratadas com NaOH, em soluções a 30 °C obteve-se 0,16, 0,5 e 1,0 % após 1, 2 e 3 h de imersão respectivamente, valores 4 vezes menor ao encontrado para morangos em fatias, de 1,3 e 1,4 após 1 e 2 h em solução osmótica a 60 °Brix e 30 °C (RIZZOLO et al., 2007). Em soluções a 45 °C os valores obtidos neste trabalho também foram inferiores ao encontrado na literatura de 1,4, 1,7 e 3,4 %; enquanto Ruiz-López et al. (2011) obtiveram para carambolas em fatias valores superiores, de 1,8, 3,5 e 4,8 % após 1, 2 e 3 h de imersão a 45 °C. Entretanto em soluções a 60 °C houve uma grande incorporação de sólidos na terceira hora, sendo 10 %, superior ao encontrado por este mesmo autor de 6,2 % após 3 h, em solução osmótica a 50 °Brix e 60 °C.

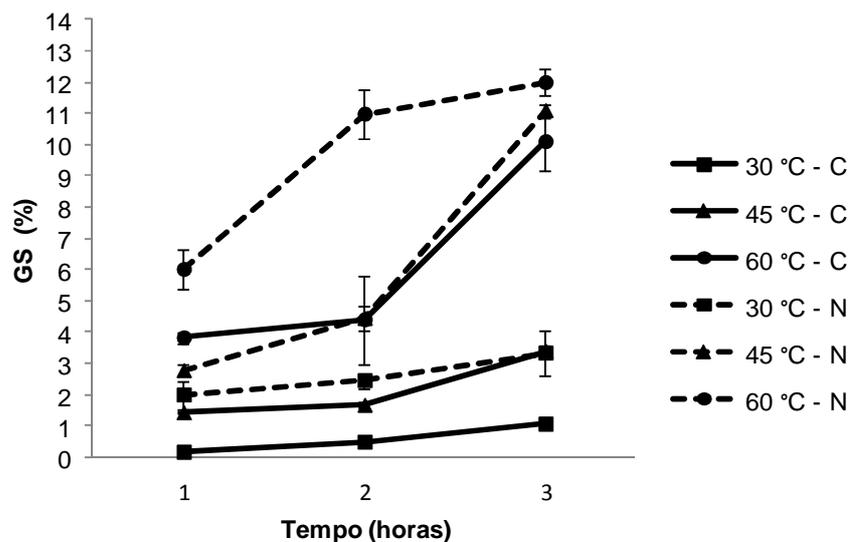


Figura 2 - Ganho de sólidos % (GS) para amora-preta submetida à desidratação osmótica: não tratada (C) e tratada previamente com solução hidróxido de sódio (N).

Em relação ao tratamento com solução de NaOH, este tratamento proporcionou aumento na incorporação de sólidos. Os valores mais acentuados foram obtidos nas condições a 45 °C/3 h, a 60 °C/ 2 h e a 60 °C/ 3 h, todos em torno de 11 %.

3.3.3 Teor de compostos fenólicos e de antocianinas

Observa-se uma redução no teor de antocianinas e de compostos fenólicos em todas as condições estudadas (Fig. 3 e 4), inclusive em soluções osmóticas a 30 °C para as amostras sem tratamento prévio a desidratação osmótica (DO), onde a perda de água foi inferior a 5 % (Fig. 1), a redução do teor de antocianinas e de compostos fenólicos em relação ao controle, no período de 3 h, foi em média de 19 % e 23 %, respectivamente.

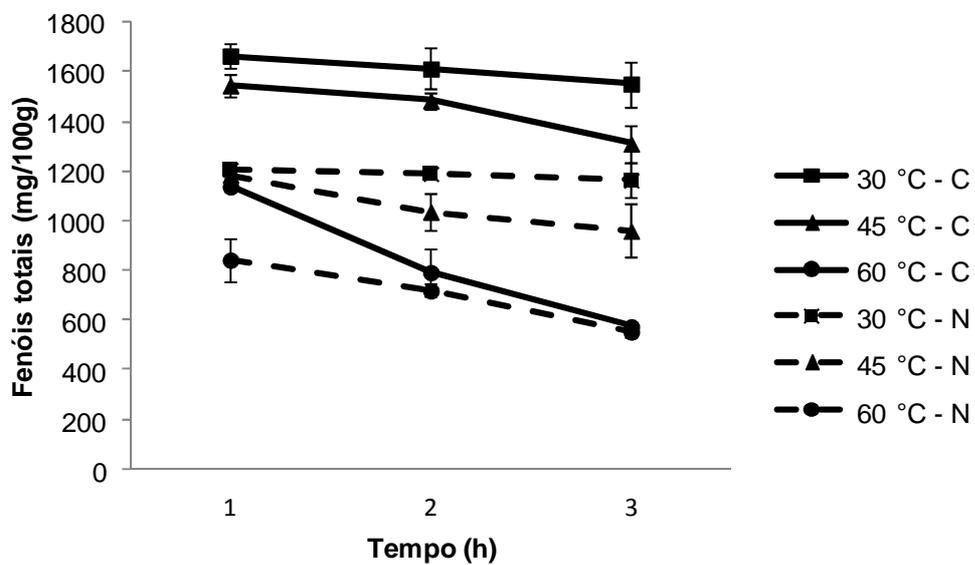


Figura 3. Teor de compostos fenólicos para amora-preta submetida a desidratação osmótica: não tratada (C) e tratada previamente com solução de hidróxido de sódio (N).

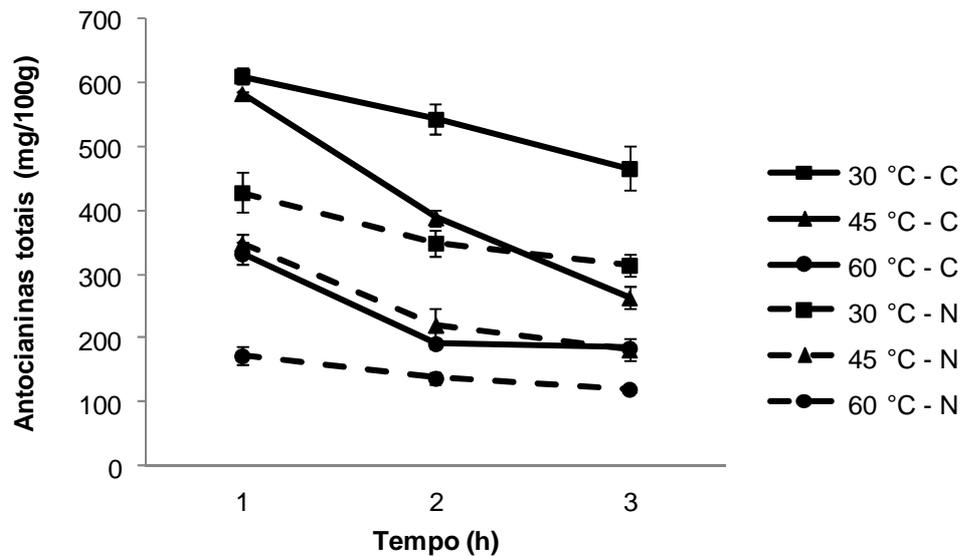


Figura 4 - Teor de antocianinas para amora-preta submetida à desidratação osmótica: não tratada (C) e tratada previamente com solução de hidróxido de sódio (N).

Quanto aos tratamentos, nas temperaturas de 30 e 45 °C, a redução dos compostos fenólicos foi pouco influenciada pela temperatura e pelo tempo de imersão na solução osmótica, entretanto o tratamento prévio das amostras com solução de NaOH reduziu significativamente o teor destes compostos. A 60 °C observa-se um comportamento inverso, onde a temperatura e o tempo influenciaram significativamente na redução destes compostos enquanto que o efeito da solução de NaOH somente foi observado na primeira hora de imersão. Entretanto, o teor de antocianinas nos produtos osmoticamente desidratados foi influenciado pelo tempo, pela temperatura de desidratação osmótica e pelo tratamento prévio com solução de NaOH em todas as condições estudadas.

Em relação ao teor inicial de antocianinas (670 mg/100 g, controle) observa-se uma grande redução deste composto para as amostras tratadas com solução de NaOH na primeira hora de tratamento osmótico. Nas temperaturas de solução osmótica de 30, 45 e 60 °C, após 1 hora, a redução de antocianinas foi de 36, 48 e 75 %, respectivamente, para as amostras tratadas com solução de NaOH, e de apenas 10, 13 e 33 %, respectivamente para as amostras não tratadas, evidenciando a influência do tratamento com NaOH na redução deste composto.

Entretanto, o efeito das variáveis tempo e temperatura para as amostras tratadas e não tratadas com solução de hidróxido de sódio foram similares, por exemplo, a redução no teor de antocianinas em função da temperatura (variável de

efeito preponderante) foi de 25,5 % ao elevar a temperatura da solução osmótica de 30 para 45 °C, e de 41 % ao elevar a temperatura de 45 para 60 °C para as amostras de amora-preta não tratada previamente a desidratação osmótica (DO), e de 32 e 40 % para as amostras tratadas com solução de NaOH. Pelo exposto, entende-se que o fator que mais contribui para a redução do conteúdo de antocianinas foi o tratamento prévio das amostras com solução de hidróxido de sódio.

Em relação à atividade antioxidante (Fig. 5), a relação entre a redução desta propriedade com o tempo e a temperatura é mais linear do que a observada para os teores de compostos fenólicos e de antocianinas (Fig. 3 e 4). Em todas as condições estudadas, parte desta propriedade foi preservada, garantindo a potencialidade destes compostos de atuarem como compostos funcionais.

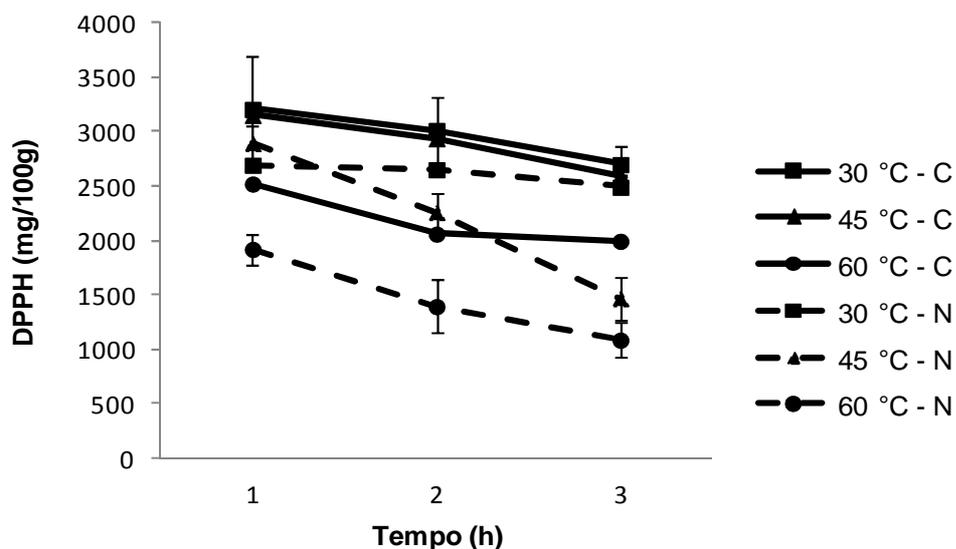


Figura 5 - Atividade antioxidante frente ao radical DPPH para amora-preta submetida à desidratação osmótica : não tratada (C) e tratada previamente com solução hidróxido de sódio (N).

Visando conhecer a composição fenólica presente nos produtos osmoticamente desidratados foram determinados os compostos fenólicos por HPLC. duas amostras que foram tratados com solução de hidróxido de sódio 0,5 % previamente a desidratação osmótica (45 °C/1 h e 45 °C/3 h), e para duas amostras que não foram submetidas a este tratamento prévio (45 °C/3 h e 60 °C/3 h). As amostras escolhidas foram aquelas para as quais a perda de água no processo de desidratação osmótica foi de no mínimo 20 % e próxima a 40 % (máxima obtida neste estudo), e dentre estas, as que apresentaram maior preservação do total dos

compostos fenólicos.

Quanto à composição dos compostos fenólicos identificados (tab. 2), os majoritários encontrados na amora-preta, da cv. Tupy, safra 2010, foram a catequina (3321,17 mg/100 g) e a epicatequina (3131,60 mg/100 g), ambas compreendendo 75,3% em relação ao conteúdo total, seguido pelo ácido gálico (1937,71 mg/100 g). Em menor quantidade foi quantificado a quercetina e o ácido elágico, os quais representam menos de 3 % do conteúdo total.

Tabela 2. Compostos fenólicos em amora-preta da cv. Tupy, para o controle, para a amostra pré-tratada com solução de NaOH e para os produtos após a desidratação osmótica

Amostra	Composto fenólicos (mg/100 g bs)					
	ácido gálico	catequina	Epicatequina	quercetina	ácido elágico	Totais
Controle	1937,71 ± 127, 83 ^a	3321,71 ± 56,67 ^d	3131,60 ± 82,52 ^b	137,04 ± 11,26 ^a	41,63 ± 12,02 ^a	8560,15
Tratada	2025,91 ± 79,88 ^a	3333,44 ± 67,75 ^d	3440,18 ± 130,47 ^a	52,74 ± 7,67 ^b	47,84 ± 13,16 ^a	8900,12
DO 45-3	1462,18 ± 70,17 ^b	4329,35 ± 93,21 ^b	1127,11 ± 158,27 ^c	47,69 ± 7,13 ^b	28,70 ± 11,11 ^a	6995,63
DO 60-3	1491,59 ± 100,53 ^b	4862,22 ± 98,05 ^a	1062,32 ± 182,95 ^{cd}	36,83 ± 8,80 ^b	61,12 ± 18,99 ^a	7514,07
TOD 45-1	1076,63 ± 53,53 ^c	3949,82 ± 138,59 ^c	825,61 ± 136,73 ^e	54,59 ± 14,90 ^b	47,82 ± 14,93 ^a	5954,47
TOD 45-3	1095,39 ± 96,94 ^c	3005,71 ± 159,78 ^e	875,98 ± 131,35 ^{de}	49,03 ± 17,93 ^b	39,01 ± 27,95 ^a	5065,11

Notas: letras diferentes na mesma coluna significam que as médias dos resultados diferem estatisticamente de acordo com o teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Tratada= amora-preta após o tratamento com solução de hidróxido de sódio a 0,5 % e neutralização com solução de ácido cítrico; DO= amostra desidratada osmoticamente; TOD= amostra tratada com solução de hidróxido de sódio e desidratada osmoticamente; 45 e 60 correspondem à temperatura da solução osmótica; 1 e 3 se referem ao tempo de imersão na solução osmótica.

Quanto ao efeito do tratamento com hidróxido de sódio (NaOH) previamente a desidratação osmótica, observa-se uma grande redução no teor de quercetina (60 %) e um acréscimo no teor de epicatequina (10 %), que resultou no aumento do teor dos compostos fenólicos totais (somatório dos compostos individuais) em 4 %. Galic et al. (2009) também observaram aumento do teor de algumas classes de compostos fenólicos como os flavonóides (18,5 %), flavan-3-óis (9,8 %) e de taninos hidrolisáveis (3 %), após o branqueamento a 70 °C/ 10 min para a fruta *elderberry*. No entanto, Korus (2011), observou uma redução no teor de compostos fenólicos em *kale* (couve) tratado a 96-98 °C/2,5 min, incluindo a quercetina, para a qual a redução chegou a 31 % em relação ao teor do controle.

Quanto à influência da desidratação osmótica na retenção dos compostos fenólicos, observou-se para todos os tratamentos que os compostos que apresentaram maior redução foram a epicatequina seguido pelos galotaninos (expresso em equivalente de ácido gálico) (tab. 2). Entretanto, houve acréscimo do teor de catequina, especialmente para a amostra imersa em solução osmótica a 60 °C, o que leva a pressupor que a amora-preta utilizada neste experimento continha taninos condensados formados por catequinas, e que os mesmos podem ter sido hidrolizados térmicamente durante a desidratação osmótica, especialmente a 60 °C. Entretanto, ao comparar os resultados obtidos para as amostras não submetidas ao tratamento com NaOH (DO 45-3) e a amostra submetida ao tratamento prévio com NaOH (TOD 45-3), as quais foram submetidas ao mesmo tempo e temperatura de desidratação osmótica (45 °C/3 h), observa-se que a amostra submetida previamente ao tratamento com NaOH (TOD 45-3) apresentou resultados significativamente ($p \leq 0,05$) inferiores para os compostos galotaninos (expresso em equivalente de ácido gálico), catequina e epicatequina.

Quanto ao teor de ácido elágico, o desvio padrão entre as repetições foi elevado para todas as amostras; desta forma, embora os valores obtidos para as amostras submetidas em solução a 45 °C/3 h (DO 45-3) e a amostra submetida a 60 °C/3 h (DO 60-3) tenham apresentado uma grande diferença, respectivamente de 28,70 e de 61,12 (mg/100 g) não houve diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre elas, não sendo possível explicar o comportamento deste composto para os diferentes tratamentos.

3.4 Conclusão

O tratamento prévio das amostras com solução de NaOH contribuiu para reduzir o teor de compostos fenólicos em todas as condições estudadas, de tempo (1, 2 e 3 h) e temperatura (30, 45 e 60 °C), de desidratação osmótica para a amora-preta da cv. Tupy, especialmente de antocianinas. O tratamento osmótico resultou em alteração na composição dos compostos fenólicos, onde se observou aumento do teor de catequina e redução do teor de epicatequina e de galotaninos (expresso em equivalente de ácido gálico). Visando a preservação dos compostos fenólicos, as melhores condições foram verificadas para as amostras sem tratamento prévio com solução de NaOH, onde foi possível obter perdas de água de 20 % (45 °C/3 h) e de 40 % (60 °C/3 h, máxima obtida neste trabalho).

3.5 Referências Bibliográficas

ACOSTA-MONTOYA, O.; VAILLANT, F.; COZZANO, S.; MERTZ, C.; PÉREZ, A. M.; CASTRO, M. V. Phenolic content and antioxidant capacity of tropical highland blackberry (*Rubus adenotrichus* Schltdl.) during three edible maturity stages. **Food Chemistry**, v.119, p.1497-1501, 2010.

AOAC. (1997). Official methods of analysis of the Association of Official Analytical

BASSOLS, M. do C.; ANTUNES, L. E. C. Aspectos Técnicos da Cultura da Amora-preta. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, RS, Brazil, 2004. 54p. (Documentos, 122).

BLANDA, G.; CERRETANI, L.; BENDINI, A.; CARDINALI, A.; ACARPELLINI, A.; LERCKER, G. Effect of vacuum impregnation on the phenolic content of Granny Smith and Stark Delicious frozen apple cv. **European Food Research Technological**, v.226, p.1229-1237, 2008.

BLANDA, G.; CERRETANI, L.; CARDINALI, A.; BARBIERI, S.; BENDINI, A.; LERCKER, G. Osmotic dehydrofreezing of strawberries: Polyphenolic content, volatile profile and consumer acceptance. **LWT - Food Science and Technology**, v.42, p.30-36, 2009.

BORQUEZ, R. M.; CANALES, E. R.; REDON, J. P. Osmotic dehydration of raspberries with vacuum pretreatment followed by microwave-vacuum drying. **Journal of Food Engineering**, v.99, p.121-127, 2010.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Food Science and Technology**, v.28, p.25-30, 1995.

CHIM, Josiane. **Caracterização de compostos bioativos em amora-preta (*Rubus sp.*) e sua estabilidade no processo e armazenamento de geléias convencional e *light***. 2008. 86f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial)- Faculdade de Agronomia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

CIURZYNSKA, A.; ANDRZEJ, L. Rehydration and sorption properties of osmotically pretreated freeze-dried strawberries. **Journal of Food Engineering**, v. 97, p. 267-274, 2010.

CORZO, O.; GOMEZ, E. R. Optimization of osmotic dehydration of cantaloupe using desired function methodology. **Journal of Food Engineering**, v.64, p.213-219, 2004.

DAI, J.; GUPTA, A.; GATES, L.; MUMPER, R. J. A comprehensive study of anthocyanin-containing extracts from selected blackberry cultivars: Extraction methods, stability, anticancer properties and mechanisms. **Food and Chemical Toxicology**, v.47, p.837-847, 2009.

DEL VALLE, M.; ARANGUIZ, V.; LEON, H. Effects of blanching and calcium infiltration on PPO activity, texture, microstructure and kinetics of osmotic dehydration of apple tissue. **Journal of Food Research International**, v.31, n.8, p.557-569, 1998.

DEVIC, E.; GUYOT, S.; DAUDIN, J.-D.; BONAZZI, C. Effect of Temperature and Cultivar on Polyphenol Retention and Mass Transfer during Osmotic Dehydration of Apples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.58, p.606-614, 2010.

ESCOBAR, M. P.; GALINDO, F. G.; WADSO, L.; NAJERA, J. R.; SJOHOLM, I. Effect of long-term storage and blanching pre-treatments on the osmotic dehydration kinetics of carrots (*Daucus carota* L. cv. Nerac). **Journal of Food Engineering**, v.81, p. 313-317, 2007.

ESCRICHE, I.; CHIRALT, A.; MORENO, J.; SERRA, J. A. Influence of Blanching-osmotic dehydration treatments on Volatile Fraction of Strawberries, **Journal of Food Science**, v.65, n.7, p. 1107-1111, 2000.

FULEKI, T.; FRANCIS, F. J. Quantitative methods for anthocyanins 1. Extraction and determination of total anthocyanin in cranberries. **Food Science**, v.33, p.72-77, 1968.

GALIC, A.; DRAGOVIC-UZELAC, V.; LEVAJ, B.; KOVACEVIC, D. B.; PLIESTIC, S.; ARNAUTOVIC, S. Producing Wild Elderberry Concentrated Juice. **Agriculturae Conspectus Scientificus**, v.74, n.3, p.181-186, 2009.

HAKKINEN, S. H.; KARENLAMPI, S. O.; HEINONEN, I. M.; MYKKANEN, H. M.; TORRONEN, A. R. (1998). HPLC Method for Screening of Flavonoids and Phenolic acids in Berries. **Journal Science Food Agricultural**, v.77, p.543-551, 1998.

HASSIMOTTO, N. M. A.; DaMOTA, R. V.; CORDENUNSI, B. R.; LAJOLO, F. M. Physico-chemical characterization and bioactive compounds of blackberry fruits, (*Rubus* sp.) grown in Brazil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, n.3, p.702-708, 2008.

KOCA, I.; KARADENIZ, B. Antioxidant properties of blackberry and blueberry fruits grown in the Black Sea Region of Turkey. **Scientia Horticulturae**, v.121, p.447-450, 2009.

LOMBARD, G. E.; OLIVEIRA, J. C.; FITO, P.; ANDRE´S, A. Osmotic dehydration of pineapple as a pre-treatment for further drying. **Journal of Food Engineering**, v.85 p.277-284, 2008.

MORENO, J.; SIMPSON, R.; SAYAS, M.; SEGURA, I.; ALDANA, O.; ALMONACID, S. Influence of ohmic heating and vacuum impregnation on the osmotic dehydration kinetics and microstructure of pears (cv. Packham's Triumph). **Journal of Food Engineering**, v.104, p.621-627, 2011.

MOYER, R. A.; HUMMER, K. E.; FINN, C. E.; FREI, B.; WROLSTAD, R. E. Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity in diverse small fruits: *Vaccinium*, *Rubus*, and *Ribes*. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.50, p.519-525, 2002.

RIZZOLO, A.; GERLIA, F.; PRINZIVALLIA, C.; BURATIBB, S.; TORREGGIANI D. Headspace volatile compounds during osmotic dehydration of strawberries (cv Camarosa): Influence of osmotic solution composition and processing time. **Food Science and Technology International**, v.40, p.529-535, 2007.

RUIZ-LOPEZ, I. I.; RUIZ-ESPINOSA, H.; HERMAN-LARA, E.; ZARATE-CASTILLO, G. Modeling of kinetics, equilibrium and distribution data of osmotically dehydrated carambola (*Averrhoa carambola* L.) in sugar solutions. **Journal of Food Engineering**, v.104, p.218-226, 2011.

Sellappan, S.; Akoh, C. C.; Krewer, G. Phenolic compounds and antioxidant capacity of Georgia-grown blueberries and blackberries. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.50, p.2432-2438, 2002.

STOJANOVIC, J.; SILVA, J. L., Influence of osmotic concentration, continuous high frequency ultrasound and dehydration on antioxidants, colour and chemical properties of rabbiteye blueberries. **Food Chemistry**, v.101, p.898-906, 2007.

SWAIN, T.; HILLIS, W. E. The phenolic constituents of *Prunus domestica* L. The quantitative analysis of phenolic constituents. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.10, p.63-68, 1959.

TALENS, P.; ESCRICHE, I.; MARTINEZ-NAVARRETE, N.; CHIRALT, A. Influence of osmotic dehydration and freezing on the volatile profile of kiwi fruit. **Food Research International**, v.36, p.635-642, 2003.

VASCO, C.; RIIHINEN, K.; RUALES, J.; KAMAL-ELDIN, A. Phenolic Compounds in Rosaceae Fruits from Ecuador. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.57, p.1204-1212, 2009.

WANG, S. Y.; BOWMAN, L.; DING, M. Methyl jasmonate enhances antioxidant activity and flavonoid content in blackberries (*Rubus* sp.) and promotes antiproliferation of human cancer cells. **Food Chemistry**, v.107, p.1261-1269, 2008.

WANYOA, P.; SIRIAMORNPUA, S.; MEESO, N. Improvement of quality and antioxidant properties of dried mulberry leaves with combined far-infrared radiation and air convection in Thai tea process. **Food and bioproducts processing**, v.8 n.9, p.22-30, 2011.

4 CAPITULO II - Compostos fenólicos e atividade antioxidante em amora-preta (*Rubus spp.*) cv. Tupy, congelada previamente a desidratação osmótica

Ana Paula Antunes Corrêa^{a,*}, Rui Carlos Zambiasi^b, Fábio C. Chaves^a, Márcia de Mello Luvielmo^b, Paulo Renato Buchweitz^b

^aDepartamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas, Campus Universitário, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, 96010-150, Caixa Postal 354, Pelotas, RS, Brasil

^bCentro de Ciências Químicas Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de pelotas, Campus Universitário, Prédio 04, 96010-150, Caixa-Postal 354, Pelotas, RS, Brasil

*Autor correspondente. Tel.: +55-53-32757258. Fax: +55-53-32757258.

Endereço de E-mail: apacorrea@gmail.com

Resumo

Diversos estudos evidenciam a relação entre os compostos fenólicos e a atividade antioxidante da amora-preta (*Rubus spp.*). Esta fruta possui pequena durabilidade pós-colheita devido a sua estrutura frágil e elevada taxa respiratória, o que torna importante a realização de estudos de técnicas e processos que visem prolongar a sua vida útil. O presente trabalho teve por objetivo avaliar o efeito do tempo e da temperatura da solução osmótica sobre os parâmetros de transferência de massa e no teor de compostos fenólicos em amora-preta da cv. Tupy, pré-tratada por congelamento. O experimento foi realizado em triplicata através de um delineamento experimental inteiramente casualizado, utilizando três temperaturas de solução osmótica (30, 45 e 60 °C) e três tempos de processo (1, 2 e 3 h). Houve elevada perda de água (35 %) a 30 °C após a primeira hora de imersão, e a perda de água máxima obtida foi de 48 % a 45 °C/2 h, Houve redução significativa ($p \leq 0,05$) dos teores de compostos fenólicos e de antocianinas em todas as condições estudadas. O tempo de imersão foi a variável que exerceu maior influência na redução dos compostos fenólicos para as amostras submetidas à desidratação osmótica enquanto que a redução das antocianinas foi influenciada por ambas as variáveis (tempo e temperatura). Em relação à atividade antioxidante, parte desta propriedade foi preservada, garantindo a potencialidade funcional dos compostos fenólicos e das antocianinas remanescentes nos produtos de amora-preta desidratados osmoticamente. O maior efeito na redução desta propriedade foi observado para a temperatura. Para a preservação dos compostos fenólicos a melhor condição foi observada a 30 °C/1 h, para a qual se obteve produtos com 34 % de perda de água, 216,25 mg/100 g_{bs} de antocianinas e 746,71 mg/100 g_{bs} de compostos fenólicos.

Palavras-chave: Transferência de massa. Difusividade. Estabilidade. Antocianinas. DPPH.

4.1 Introdução

A amora-preta é uma pequena fruta muito apreciada devido ao seu sabor doce-ácido intenso e coloração que varia do vermelho escuro ao preto, contém elevado teor de compostos fenólicos e dentre estes, destacam-se as antocianinas (ACOSTA-MONTOYA et al., 2010; KOCA; KARADENIZ, 2009; MOYER et al., 2002; WANG; BOWMAN; DING, 2008). Vários estudos evidenciam a elevada atividade antioxidante desta fruta para diferentes radicais, como o peróxil (ROO^\bullet) (MOYER et al., 2002), ABTS (DAI et al., 2009; SELLAPPAN; AKOH; KREWER, 2002), superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), hidroxila (OH^\bullet) e o oxigênio singlete (O^2) (WANG; JIAO, 2000), sendo que a correlação entre os compostos fenólicos e a atividade antioxidante é superior a 0,95 % (SELLAPPAN; AKOH; KREWER, 2002).

A amora-preta da cv. Tupy foi desenvolvida pela Embrapa Clima Temperado, Pelotas /RS, na década de 70, a partir do cruzamento entre um clone originário do Uruguai e a cultivar Comanche (americana). Atualmente esta é a cultivar mais plantada no Brasil (RASEIRA; SANTOS; BARBIERI, 2004).

Os frutos de amoreira-preta possuem estrutura frágil e apresentam elevada taxa respiratória, e como conseqüência apresenta baixa durabilidade pós-colheita. Conforme Perkins-Veazie, Collins e Clark (1999) a recomendação usual para o armazenamento de amoras-pretas das cultivares do tipo ereto é de 7 dias quando refrigeradas imediatamente após a colheita a 2 °C e 90-95 % de umidade relativa (UR).

O congelamento e a secagem com circulação de ar forçado de frutas e hortaliças são processos que permitem prolongar a vida útil dos alimentos, possibilitando o seu consumo durante o ano inteiro. Entretanto, a secagem com circulação de ar forçado resulta em produtos escuros devido ao escurecimento enzimático decorrente da exposição prolongada ao ar aquecido e o descongelamento de frutas confere elevada liberação de exsudato, resultando em, perdas de sais minerais e vitaminas em conseqüência da ruptura celular causada pelos cristais de gelo formados durante o congelamento.

Pesquisas têm demonstrado a melhora da textura e da qualidade sensorial de frutas congeladas e secas, com maior preservação da cor e sabor, através do emprego da desidratação osmótica como pré-tratamento (FORNI et al., 1997;

TORREGGIANI; BERTOLO, 2001). Durante este processo, dois importantes fluxos de transferência de massa ocorrem: um fluxo de saída de água do alimento para a solução osmótica e outro, em sentido contrário, de migração de solutos para o produto. Um terceiro fluxo vem ganhando importância nos últimos dez anos, ou seja, o de transferência de solutos do alimento para o meio osmótico, como vitaminas, pigmentos, açúcares, ácidos e minerais.

Nos últimos anos, estudos têm sido realizados com o objetivo de caracterizar os produtos após a desidratação osmótica quanto ao teor de fitoquímicos (BLANDA et al., 2008 a; BLANDA et al., 2008 b; DEVIC, et al., 2010; STOJANOVIC; SILVA, 2007). Até o momento, nenhum estudo foi encontrado de desidratação osmótica para amora-preta e ou pequenas frutas na sua forma natural (inteira) com ou sem tratamento prévio.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Matéria-prima

A fruta utilizada para este estudo foi amora-preta (*Rubus spp.*) da cv. Tupy, obtida de uma propriedade privada localizada no município de Morro Redondo, no sul do Rio Grande do Sul, Brasil (- 31 °, 35 ' e 22 '' de latitude e - 51 °, 37 ' e 53 '' de longitude). As frutas foram colhidas em estágio de maturação comercial (coloração preta), de forma aleatória, entre 8:00 e 10:00 h da manhã e transportadas em caixa plástica a temperatura ambiente (± 25 °C) para o laboratório de Cromatografia do DCTA/UFPEL/Brasil. No laboratório as frutas foram selecionadas, lavadas em água corrente a ± 20 °C, acondicionadas em embalagem de polietileno de alta densidade e armazenadas em freezer a -18 °C durante um mês para então serem utilizadas nos experimentos.

As frutas utilizadas neste experimento tinham como características 1,02 mg de ácido cítrico/100 g de acidez e 9,5 de sólidos solúveis totais, peso de 6,12 g \pm 2,15, diâmetro de 2,48 cm \pm 0,22 e comprimento de 2,32 cm \pm 0,50 (média de 50 unidades).

4.2.2 Experimentos

Preparo da amostra - As frutas foram previamente pesadas e descongeladas sob refrigeração a 7 °C por aproximadamente 12 h. Após foram expostas a temperatura ambiente (21 °C) por uma hora.

Tratamento osmótico - O experimento foi realizado em triplicata através de um delineamento experimental inteiramente casualizado, utilizando três temperaturas da solução osmótica (30, 45 e 60 °C) e três tempos de processo (1, 2 e 3 horas), resultando em nove tratamentos. Utilizou-se como agente osmótico uma solução de sacarose preparada com açúcar refinado comercial e água destilada, na concentração de 65 °Brix. A solução osmótica preparada nestas condições apresentou pH 5,5 e a proporção de solução e fruta empregada foi de 4:1(m/m). Os tratamentos foram conduzidos em um shaker (304/D, Nova Ética, Vargem Grande Paulista, Brasil) sob agitação controlada (120 oscilações horizontais por minuto). Após a desidratação osmótica, as frutas foram drenadas por três minutos para escoar o excesso de solução de sacarose, e após foram imersas em água destilada (3 s), seguido de escoamento por três minutos. As amostras foram pesadas, maceradas, homogeneizadas, congeladas e mantidas a - 80 °C em ultrafreezer até o momento da realização das análises.

4.2.3 Transferência de massa no processo°

Para cada tratamento foram determinados os parâmetros de perda de peso (PP), perda de água (PA) e ganho de sólidos (GS), em porcentual, de acordo com as equações 1, 2 e 3 respectivamente, comumente empregadas em estudos de desidratação osmótica (LOMBARD et al., 2008; CORZO; GOMEZ, 2004).

$$PP \% = 100 \times [1 - (m_f/m_i)] \text{ (eq. 1)}$$

$$PA \% = - 100 \times [(U_f m_f - U_i m_i) / m_i] \text{ (eq. 2)}$$

$$GS \% = PP - PA \text{ (eq. 3)}$$

Onde: U_i = umidade inicial; U_f = umidade final; m_i = massa inicial de frutas; m_f = massa final após determinado tempo de processo.

4.2.4 Caracterização da fruta e dos produtos

Após o tratamento osmótico, as amostras foram pesadas, maceradas, homogeneizadas, congeladas e mantidas a -80 °C em ultrafreezer até o momento da realização das análises.

Teor de umidade e sólidos solúveis totais

A umidade e o teor de sólidos solúveis totais foram determinados segundo os métodos da AOAC (1997).

Teor de antocianinas

O teor de antocianinas foi determinado de acordo com o método descrito por Fuleki e Francis (1968), com pequenas modificações. Misturou-se dois gramas de amostra com 30 mL de etanol acidificado (pH 1,0), preestabelecendo o tempo de 1 hora de extração, em local protegido da luz, a temperatura ambiente (inferior a 25 °C), com agitação a cada 15 minutos. Após foi feita uma centrifugação a 5000 rpm por 20 min. Uma alíquota de 1 mL do sobrenadante foi diluída em 5mL de etanol acidificado (pH 1,0) e a absorbância lida a 520 nm em espectrofotômetro UV/vis (Ultrospec 2000, Pharmacia Biotech, Cambridge, England). O teor de antocianinas foi calculado através do coeficiente de extinção molar, segundo a equação: $C = \text{ABS}/98,2$, onde C= concentração; ABS= absorbância e 98,2 corresponde ao coeficiente de extinção molecular da cianidina-3 glicosídeo. A análise foi realizada em triplicata e os resultados foram expressos em mg de cianidina-3 glicosídeo por 100 g de amostra em base seca.

Teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante

Preparo do extrato- Dois gramas de amostra foram misturados a 20 mL de metanol. A extração foi realizada durante 1 h, em local protegido da luz, a temperatura ambiente (inferior a 25 °C), com agitação a cada 15 min. Após foi feita uma centrifugação a 5000 rpm por 20 min.

Quantificação de compostos fenólicos- A quantificação de compostos fenólicos foi realizada após a reação com o reagente de Folin-Ciocalteu, segundo o método descrito por Swain e Hillis (1959), com pequenas modificações. A reação consistiu na mistura de 0,5 mL de extrato de amora-preta, 10 mL de água destilada e 0,5 mL de reagente de Folin-Ciocalteu em tubos tipo Falcon. Após 3 min, 1,5 mL de solução de Na₂CO₃ a 20 % foi adicionada a mistura e a reação foi permitida por 2 h, em local protegido da luz, a temperatura ambiente (inferior a 25 °C) com agitação a cada 30 min. A leitura das amostras foi realizada a 765 nm em espectrofotômetro. Os resultados foram calculados através de uma curva padrão de ácido gálico e expressos em mg de ácido gálico por 100 g de amostra seca.

Medida da atividade antioxidante em relação ao radical livre DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila)- A determinação foi realizada de acordo com o método descrito por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), com pequenas modificações. Adicionou-se 50 µL de extrato a 3,9 mL de solução metanólica de DPPH (0,044 g/L), completando-se o volume para 4,0 mL com metanol. A absorvância foi medida a 517 nm após 24 h de reação em local protegido da luz, a temperatura ambiente (inferior a 25 °C). O tempo de reação foi estabelecido a partir de resultados obtidos em testes preliminares, nos quais a atividade antioxidante foi medida no período de 2 a 24 h. De acordo com os resultados dos testes, o valor máximo obtido para a atividade antioxidante frente ao radical DPPH foi após 24 h de reação. A atividade antioxidante foi calculada através de uma curva padrão de trolox e expressa em mg de equivalente ao trolox por 100 g de amostra seca.

4.2.5 Análise estatística

Os dados em percentuais foram normalizados de acordo com a equação $f(x) = \arcseno \sqrt{X}$. Todas as análises foram realizadas em triplicata e os dados avaliados por análise de variância (ANOVA). As médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. Para caracterizar a relação entre as variáveis dependentes calculou-se o coeficiente de correlação de Pearson (ρ) para os dados que apresentaram distribuição normal. Todas as análises estatísticas foram realizadas usando o software SAS, versão 9.2 (2008).

4.3 Resultados e discussão

Transferência de massa

A perda de água, a perda de peso e o teor de sólidos totais para a amora-preta previamente congelada foram influenciadas significativamente ($p \leq 0,05$) pela interação entre o tempo de imersão e a temperatura da solução osmótica (tab. 1).

Tabela 1. Porcentual de perda de água (PA), perda de peso (PP) e teor de sólidos totais para amora-preta submetida a desidratação osmótica

Temperatura (°C)	Tempo (h)	PA (%)	PP (%)	ST (%)
30	1	34,64 ^e	31,01 ^e	21,02 ^g
30	2	37,14 ^{de}	31,50 ^{de}	24,06 ^{fg}
30	3	41,94 ^c	31,94 ^{de}	30,65 ^{de}
45	1	41,57 ^c	35,44 ^{cd}	27,17 ^{ef}
45	2	47,98 ^b	40,75 ^a	32,68 ^{cd}
45	3	51,12 ^{ab}	38,59 ^{abc}	36,10 ^{bc}
60	1	40,77 ^{cd}	36,23 ^{bc}	26,1 ^{ef}
60	2	48,89 ^{ab}	39,25 ^{ab}	38,59 ^b
60	3	52,86 ^a	40,40 ^a	44,03 ^a

Notas: letras diferentes na mesma coluna significam que as medias dos resultados para os tratamentos diferem estatisticamente de acordo com o teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Nas soluções a 45 e 60 °C a maior transferência de água ocorreu na primeira hora de imersão, sendo este resultado observado por diversos autores (RUIZ-LOPES et al., 2011; LOMBARD et al., 2008; RIZZOLO et al., 2007). Nestas

temperaturas, diferenças significativas foram observadas somente após 1 e 2 h de imersão, sendo que os valores obtidos nestes níveis foram muito semelhantes em relação às duas temperaturas, de 41,57 e 47,98 % a 45 °C e de 40,77 e 48,89 % a 60 °C. A 30 °C, o efeito do tempo de imersão foi observado somente após 2 h de tratamento osmótico e os valores obtidos foram de 37,34 e 41,94 % após 2 e 3 h. Dentro do observado, verifica-se que é possível obter 48 % de perda de água na condição a 45 °C/2 h.

A perda de peso, calculada pela diferença entre a perda de água e o ganho de sólidos, consiste em um importante parâmetro que permite contribuir na avaliação do rendimento do processo e determinar o equilíbrio osmótico (condição onde não há mais perda de água nem ganho de sólidos). No presente estudo obteve-se uma perda de peso média de 31 a 40 % para as amostras submetidas à desidratação osmótica nas temperaturas de 30 e 45 °C respectivamente e o equilíbrio osmótico foi verificado após 2 h de processo na temperatura de 45 °C (tab. 1). A 30 °C a perda de peso foi semelhante nos três tempos de imersão (1, 2 e 3 h), ou seja, a perda de água foi similar ao ganho de sólidos entre a primeira e a segunda hora de 2,50 e 2,73 e entre a segunda e terceira hora de 4,80 e de 4,16, respectivamente. A 45 °C a diferença na perda de água entre a primeira e a segunda hora (6,41 %) foi maior do que a diferença para a incorporação de sólidos (2,8 %), ou seja, o aumento de temperatura de 30 para 45 °C contribuiu para aumentar a perda de água sem promover aumento no ganho de sólidos. A 60 °C os resultados foram semelhantes aos obtidos a 45 °C para todos os tempos de imersão.

Em relação à incorporação de sólidos, diferentemente do comportamento observado para a perda de peso e para a perda de água, não houve interação entre as variáveis tempo e temperatura (tab. 2). O ganho de sólidos para as amostras submetidas à desidratação osmótica nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C (6,42, 8,63 e 8,88 %, respectivamente) ocorre tanto para o tempo de 1 h ou 3 h de imersão. Da mesma forma observou-se um ganho de sólidos de 4,77, 7,50 e 11,66 após 1, 2 e 3 h de imersão respectivamente, tanto nas soluções submetidas na temperatura de 30 °C quanto nas submetidas a 60 °C.

Tabela 2. Teor de umidade e porcentual de ganho de sólidos (GS) para amora-preta submetida a desidratação osmótica

		Umidade (%)	Ganho de sólidos (%)
Controle		89,12	—
Tratamentos			
Tempo (h)	1	75,23 ^a	4,77 ^c
	2	68,22 ^b	7,50 ^b
	3	63,07 ^b	11,66 ^a
Temperatura (°C)	30	74,76 ^A	6,42 ^B
	45	68,00 ^B	8,63 ^A
	60	63,70 ^B	8,88 ^A

Notas: letras diferentes na mesma coluna significam que as medias dos resultados para os tratamentos diferem estatisticamente de acordo com o teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Letras minúsculas = resultados em relação ao tempo; letras maiúsculas = resultados em relação à temperatura.

Entre as variáveis avaliadas, o efeito do tempo de imersão foi superior ao efeito da temperatura, ao aumentar o tempo de imersão de 1 para 2 h gerou um aumento médio de 3 pontos porcentuais (p/p) no ganho de sólidos e de 4 p/p ao aumentar de 2 para 3 h, enquanto que ao aumentar a temperatura de 30 para 45 °C o aumento foi de apenas 2 p/p. Nas soluções a 60 °C o ganho de sólidos foi estatisticamente igual ao obtido nas soluções a 45 °C. Sensorialmente, o ganho de sólidos pode ser desejável no caso de frutas ácidas, por diminuir a percepção da intensidade da acidez, com a conseqüente melhora no sabor do produto final (BLANDA et al., 2008 a; BLANDA, 2008 b), o que pode contribuir para aumentar a aceitação de produtos de amora-preta comercializada na forma seca.

Os dados de transferência de massa obtidos para a amora-preta neste trabalho (perda de água, perda de peso e ganho de sólidos) podem estar associados ao rompimento do tecido celular da fruta pela formação de cristais de gelo desuniformes durante o congelamento (-18 °C), o que pode ter facilitado o processo de desidratação osmótica. Em vista do observado, o tratamento prévio da fruta por congelamento torna possível reduzir a temperatura da solução osmótica tornando o processo mais econômico.

Quanto ao teor de umidade e de sólidos totais, estas determinações variaram em função da perda de água e do ganho de sólidos durante o processo de desidratação osmótica. Esta dependência pode ser observada nas tab. 1 e 2. O

tempo de imersão e a temperatura da solução osmótica influenciaram de forma independente no teor de umidade final; no entanto o efeito destas variáveis foi semelhante, as quais contribuíram para uma perda de umidade de 75,23 para 63,07 % após 1 e 3 h de imersão respectivamente, e de 74,76 para 63,70 ao aumentar a temperatura da solução de 30 para 60 °C. Quanto ao teor de sólidos totais, seu conteúdo final é influenciado pela interação de ambas as variáveis, tempo de imersão e temperatura da solução osmótica (tab. 1).

O estudo das correlações pelo método de Pearson (tab. 4) demonstrou que há forte correlação significativa ($p \leq 0.05$) inversa entre o teor de umidade final e a perda de água enquanto que o teor de sólidos totais final está fortemente relacionado tanto ao ganho de sólidos quanto à perda de água.

Teor de compostos fenólicos e de antocianinas

Em relação ao teor de antocianinas e de compostos fenólicos (tab. 3), constata-se que tanto a temperatura quanto o tempo de imersão na solução osmótica influenciaram, ambas, de forma negativa e independente na preservação destes compostos.

Tabela 3. Teor de antocianinas e de compostos fenólicos em amora-preta da cv. Tupy, submetida à desidratação osmótica

		Antocianinas (mg/100 g bs)	Compostos fenólicos (mg/100 g bs)
Controle		746,71	2096,51
Tratamentos			
Tempo (h)	1	216,25 ^a	796,32 ^a
	2	147,17 ^b	630,79 ^b
	3	108,22 ^c	534,64 ^c
Temperatura (°C)	30	206,72 ^A	725,42 ^A
	45	164,70 ^B	638,11 ^B
	60	100,21 ^C	598,21 ^C

Notas: letras diferentes na mesma coluna significam que as médias dos resultados para os tratamentos diferem estatisticamente de acordo com o teste de Tukey ($p \leq 0,05$). letras minúsculas= resultados em relação ao tempo; letras maiúsculas=resultados em relação à temperatura.

Quanto ao tempo de imersão nas soluções osmóticas, ao comparar as diferenças em porcentual entre os valores após 1 e 2 h de imersão e após 2 e 3 h, observa-se que houve maior redução do teor de antocianinas (31,94 e 26,46 %) do que o teor de compostos fenólicos (20,8 e 15,24 %) respectivamente.

Segundo a literatura, os compostos fenólicos majoritários em amora-preta são as antocianinas (11-37 %) e os taninos hidrolisáveis (56-84 %) (MERTZ et al., 2007; VASCO et al., 2009). Através das estruturas químicas destes compostos verifica-se que as antocianinas são moléculas menores do que os taninos hidrolisáveis (APAK et al., 2007) e conseqüentemente são mais facilmente transferidos para a solução durante a desidratação osmótica.

DEVIC et al. (2010) estudaram a desidratação osmótica de maçãs em cubos, de três cultivares, nas temperaturas de 45 e 60 °C no período de 3 h e observaram a mesma tendência, ou seja, de maior redução dos compostos de menor peso molecular (ácidos hidroxicinâmicos e de catequinas monoméricas) em relação aos compostos poliméricos (taninos condensados).

O estudo das correlações pelo método de Pearson (tab. 4) demonstrou que há forte correlação significativa ($p \leq 0,05$) inversa entre o teor de antocianinas e de compostos fenólicos com a perda de água para a amora-preta da cv. Tupy,

desidratada osmoticamente, o que evidência a dependência destas variáveis.

Em relação à temperatura, esta variável pode influenciar de forma negativa na preservação dos compostos fenólicos durante a desidratação osmótica através de dois mecanismos distintos. O primeiro mecanismo está relacionada à degradação térmica, especialmente das antocianinas, que pode formar compostos incolores em meio aquoso como o carbinol e as chalconas. O segundo mecanismo está relacionado com as propriedades de transporte, mais especificamente com a viscosidade, a qual diminui com o aumento da temperatura e conseqüentemente aumenta o coeficiente de difusão da água e dos solutos, facilitando a transferência de massa (RUIZ-LOPES et al., 2011).

Neste trabalho foi possível verificar a influência da temperatura na redução do teor de compostos fenólicos e das antocianinas (tab. 3). Ao elevar a temperatura de 30 para 45 °C ocorreu uma redução de 20,32 % no teor de antocianinas e de 12,03 % no teor de compostos fenólicos. Ao aumentar de 45 para 60 °C, o efeito da temperatura foi ainda maior, e a redução no teor de antocianinas chegou a 39,15 %, enquanto para os compostos fenólicos a redução foi de apenas 6,25 %, o que leva a constatar que os compostos fenólicos são mais estáveis do que as antocianinas na faixa de temperatura estudada (30-60 °C). HARBOURNE et al. (2008) estudaram a estabilidade térmica das antocianinas em suco de groselha (blackcurrant), através do cálculo da constante cinética de velocidade (K), no intervalo de temperatura de 4 a 100 °C. Estes autores obtiveram para K, valores de 0,61; 3,1 e 21 (h⁻¹) nas temperaturas de 21, 40 e 60 °C, respectivamente; o que demonstra a influência da temperatura na degradação das antocianinas, sendo o efeito desta variável mais pronunciado a partir de 40 °C.

De acordo com o observado, constatou-se que as antocianinas são os compostos que sofreram maior redução durante a desidratação osmótica de amora-preta, da cv. Tupy, previamente congelada. Entre as condições estudadas de tempo (1, 2 e 3 h) e temperatura (30, 45 e 60 °C), o tratamento relativo a solução osmótica que proporcionou maior retenção deste composto foi a 30 °C/1h.

Embora em todas as condições estudadas a perda de compostos fenólicos, de antocianinas e da atividade antioxidante tenha sido elevada, o conteúdo de compostos fenólicos no produto final (tab. 3) foi superior ao encontrado em frutas como a banana (45,30), mamão (457,62), manga (406,69) e para diferentes cultivares e seleções de uvas (400,00), quando expressos em mg de ácido

gálico/100 g de fruta *in natura* em base seca (BREKSA et al., 2010; PATTHAMAKANOKPORN et al., 2008).

Atividade antioxidante frente ao radical DPPH

Quanto à atividade antioxidante frente ao radical DPPH, observa-se que a temperatura foi a variável que exerceu maior influência na perda desta propriedade (Fig. 1).

Ao aumentar a temperatura de 30 para 45 °C observa-se uma redução crescente no valor da atividade antioxidante com o tempo de imersão na solução osmótica; e os valores respectivos em percentuais foram de 23; 29 e 52 %. Entretanto ao aumentar a temperatura de 45 para 60 °C a maior redução no valor desta propriedade ocorreu na primeira hora, de 48 %, após 2 e 3 h de imersão a perda foi menor, de 37 %. Embora tenha ocorrido redução da atividade antioxidante, parte desta propriedade foi preservada, e desta forma pode-se pressupor que os compostos fenólicos (incluindo as antocianinas) remanescentes nos produtos de amora-preta desidratados osmoticamente continuam com potencialidade funcional.

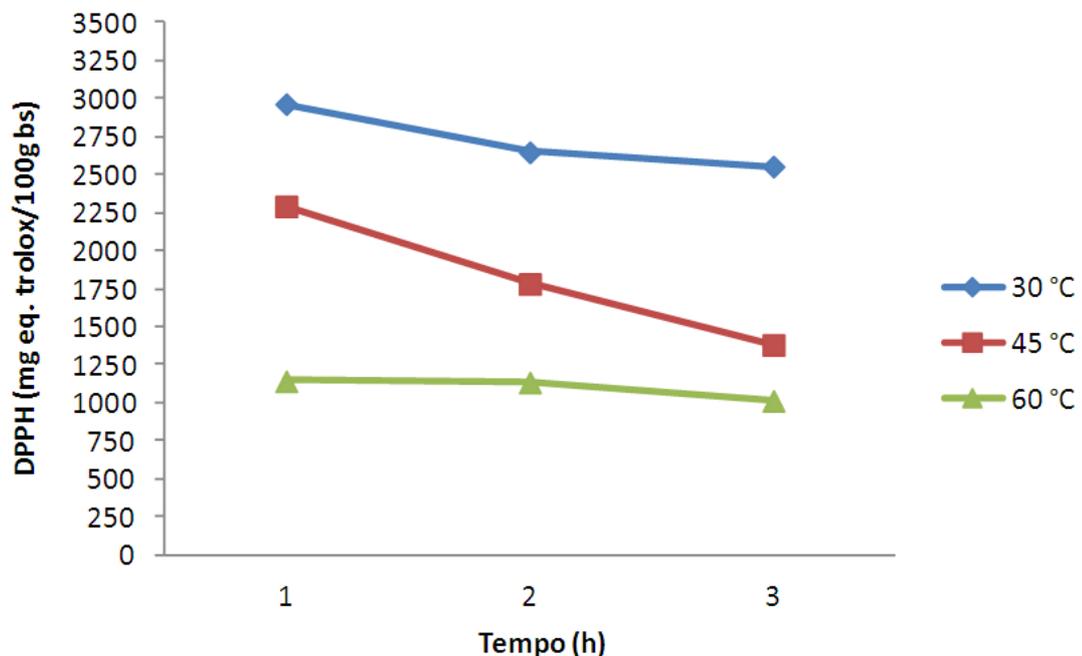


Figura 1 - Atividade antioxidante frente ao radical DPPH de amora-preta cv. Tupy, submetida a desidratação osmótica

A correlação da atividade antioxidante com o teor de antocianinas (DPPH: $\rho = 0,87$) foi mais expressiva do que a correlação com o conteúdo de compostos fenólicos (DPPH: $\rho = 0,70$;) (tab. 4). FLOEGEL et al. (2011) observaram o mesmo comportamento para a atividade antioxidante de extratos de frutas frente ao radical DPPH.

Tabela 4. Coeficientes de correlação de Pearson (ρ) entre os parâmetros de transferência de massa e os compostos fenólicos e a atividade antioxidante dos produtos osmoticamente desidratados

	Antocianinas	Compostos fenólicos	DPPH	PA	GS	PP	Umidade	ST
Antocianinas	1	0,92 (0,0004)	0,87 (0,0021)	-0,86 (0,0030)	-0,83 (0,0061)	-0,74 (0,0234)	-0,71 (0,0334)	-0,93 (0,0003)
Compostos fenólicos		1	0,70 (0,0343)	-0,90 (0,0008)	-0,94 (0,0002)	-0,68 (0,445)	-0,67 (0,0458)	-0,93 (0,0003)
DPPH			1	-0,80 (0,0093)	-0,57 (0,1060)	-0,86 (0,0031)	-0,82 (0,0073)	-0,77 (0,0157)
PA				1	0,85 (0,0035)	0,90 (0,0010)	-0,89 (0,0011)	0,94 (0,0002)
GS					1	0,55 (0,1281)	-0,53 (0,1385)	0,88 (0,0016)
PP						1	-0,99 (0,0001)	0,80 (0,0089)
Umidade							1	0,79 (0,0108)
ST								1

Nota: Os dados apresentados entre parênteses referem-se ao valor de p (significância)

4.4 Conclusão

Nas condições estudadas de tempo (1, 2 e 3 h) e temperatura (30, 45 e 60 °C) de desidratação osmótica, para a amora-preta da cv. Tupy, previamente congelada, verificou-se redução significativa ($p \leq 0,05$) dos compostos fenólicos em todas as condições estudadas, principalmente de antocianinas. A melhor condição para preservar estes compostos e a atividade antioxidante foi verificada no nível inferior de tempo e temperatura (30 °C/1h), no qual foi possível obter 35 % de perda de água.

4.5 Referências Bibliográficas

ACOSTA-MONTOYA, O.; VAILANT, F.; COZZANO, S., MERTZ, C.; PEREZ, A. M.; CASTRO, M. V. Phenolic content and antioxidant capacity of tropical highland blackberry (*Rubus adenotrichus* Schltdl.) during three edible maturity stages. **Food Chemistry**, v.119, p.1497-1501, 2010.

AOAC. (1997). Official methods of analysis of the Association of Official Analytical

APAK, R.; GÜÇLÜ, K.; DEMIRATA, B.; ÖZÜREK, M.; ÇELİK, S. E.; BEKTASOĞLÜ, B.; BERKER, I.; ÖZYURT, D. Assays Applied to Phenolic Compounds with the CUPRAC Assay. **Molecules**, v.12, p.1496-1547, 2007.

a BLANDA, G.; CERRETANI, L.; BENDINI, A.; CARDINALI, A.; ACARPELLINI, A.; LERCKER, G. Effect of vacuum impregnation on the phenolic content of Granny Smith and Stark Delicious frozen apple cv. **European Food Research Technology**, v.226, p.1229-1237, 2008.

b BLANDA, G.; CERRETANI, L.; BENDINI, A.; CARDINALI, A.; LERCKER, G. Phenolic content and antioxidant capacity versus consumer acceptance of soaked and vacuum impregnated frozen nectarines, **European Food Research Technology**, v.227, p.191-197, 2008.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Food Science and Technology**, v.28 p.25-30, 1995.

BREKSA, A. P.; TAKEOKA, G. R.; HIDALGO, M. B.; VILCHES, A.; VASSE, J.; RAMMING, D. W. Antioxidant activity and phenolic content of 16 raisin grape (*Vitis vinifera* L.) cultivars and selections. **Food Chemistry**, v.121, p.740-745, 2010.

DAI, J.; GUPTE, A.; GATES, L.; MUMPER, R. J. A. comprehensive study of anthocyanin-containing extracts from selected blackberry cultivars: Extraction methods, stability, anticancer properties and mechanisms. **Food and Chemical Toxicology**, v.47, p.837-847, 2009.

DEVIC, E.; GUYOT, S.; DAUDIN, J-D.; BONAZZI, C. Effect of Temperature and Cultivar on Polyphenol Retention and Mass Transfer during Osmotic Dehydration of Apples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.58, p.606-614, 2010.

FLOEGEL, A.; KIM, DAE-OK; CHUNG, S-J.; SUNG, I. K; CHUN, O. K. Comparison of ABTS/DPPH assays to measure antioxidant capacity in popular antioxidant-rich US foods. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.24, p.1043-1048, 2011.

FORNI, E.; SORMANI, A.; SCALISE, S.; TORREGGIANI, D. The influence of sugar composition on the colour stability of osmodehydrofrozen intermediate moisture apricots. **Food Research International**, v.30, p.87-94, 1997.

FULEKI, T.; FRANCIS, F. J. Quantitative methods for anthocyanins 1. Extraction and determination of total anthocyanin in cranberries. **Food Science**, v.33, p.72-77, 1968.

HARBOURNE, N.; JACQUIER, J. C.; MORGAN, D. J.; LYNG, J. G. Determination of the degradation kinetics of anthocyanins in a model juice system using isothermal and non-isothermal methods. **Food Chemistry**, v.111, n.1, p.204-208, 2008.

KOCA, I.; KARADENIZ, B. Antioxidant properties of blackberry and blueberry fruits grown in the Black Sea Region of Turkey. **Scientia Horticulturae**, v.121, p.447-450, 2009.

LOMBARD, G. E.; OLIVEIRA, J. C.; FITO, P.; ANDRE´S, A. Osmotic dehydration of pineapple as a pre-treatment for further drying. **Journal of Food Engineering**, v.85 p.277-284, 2008.

MERTZ, C.; CHEYNIER, V.; GUNATA, Z.; BRAT, P. Analysis of Phenolic Compounds in Two Blackberry Species (*Rubus glaucus* and *Rubus adenotrichus*) by High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection and lectrospray Ion Trap Mass Spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55, p.8616-8624, 2007.

MOYER, R. A.; HUMMER, K. E.; FINN, C. E.; FREI, B.; WROLSTAD, R. E. Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity in diverse small fruits: Vaccinium, Rubus, and Ribes. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.50, p.519-525, 2002.

PATTHAMAKANOKPORN, O.; PUWASTIEN, P.; NITITHAMYONG, A.; SIRICHAKWAL P. P. Changes of antioxidant activity and total phenolic compounds during storage of selected fruits. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.21, p.241-248, 2008.

PERKINS-VEAZIE, P.; COLLINS, J. K.; CLARK J. R. Shelf-life and quality of 'Navaho' and 'Shawnee' blackberry fruit stored under retail storage conditions. **Journal of food quality**, v.22, p.535-544, 1999.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v.26, p.1231-1237, 1999.

RIZZOLO, A.; GERLIA, F.; PRINZIVALLIA, C.; BURATTIB, S.; Torreggiana, D. Headspace volatile compounds during osmotic dehydration of strawberries (cv Camarosa): Influence of osmotic solution composition and processing time. **Food Science and Technology International**, v.40, p.529-535, 2007.

RUIZ-LOPEZ, I. I.; RUIZ-ESPINOSA, H.; HERMAN-LARA, E.; ZARATE-CASTILLO, G. Modeling of kinetics, equilibrium and distribution data of osmotically dehydrated carambola (*Averrhoa carambola* L.) in sugar solutions. **Journal of Food Engineering**, v.104, p.218-226, 2011.

SELLAPPAN, S.; AKOH, C. C.; KREWER, G. Phenolic compounds and antioxidant capacity of Georgia-grown blueberries and blackberries. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.50, p.2432-2438, 2002.

STOJANOVIC, J.; SILVA, J. L. Influence of osmotic concentration, continuous high frequency ultrasound and dehydration on antioxidants, colour and chemical properties of rabbiteye blueberries. **Journal of Food Chemistry**, v.101, p.898-906, 2007.

SWAIN, T.; HILLIS, W. E. The phenolic constituents of *Prunus domestica* L. The quantitative analysis of phenolic constituents. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.10, p.63-68, 1959.

TORREGGIANI, D.; BERTOLO, G. Osmotic pre-treatment in fruit processing: chemical, physical and structural effects. **Journal of Food Engineering**, v.49, p.247-253, 2001.

VASCO, C; RIIHINEN, K.; RUALES, J.; KAMAL-ELDIN, A. Phenolic Compounds in Rosaceae Fruits from Ecuador. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.57, p.1204-1212, 2009.

WANG, S. Y.; BOWMAN, L.; DING, M. Methyl jasmonate enhances antioxidant activity and flavonoid content in blackberries (*Rubus* sp.) and promotes antiproliferation of human cancer cells. **Food Chemistry**, 107, 1261-1269, 2008.

WANG, S. Y.; JIAO, H. Scavenging Capacity of Berry Crops on Superoxide Radicals, Hydrogen Peroxide, Hydroxyl Radicals, and Singlet Oxygen. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.48, p.5677-5684, 2000.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Os tratamentos prévios por congelamento ou com solução de NaOH 0,5 % a 80 °C/30 foram eficazes para promover a perda de água em amora-preta, cv. Tupy, submetida à desidratação osmótica nas temperaturas de 30 e 45 °C. Em soluções a 60 °C, a perda de água para estes tratamentos foram similares aos obtidas para a fruta não tratada.

Quanto ao teor de compostos fenólicos nos produtos osmoticamente desidratados, ambos os tratamentos (congelamento e imersão em solução de NaOH) contribuíram para a redução destes compostos, sendo que o efeito do congelamento foi mais intenso.

O tratamento osmótico resultou em alteração na composição do compostos fenólicos, onde observou-se aumento do teor de catequina e redução do teor de epicatequina e de galotaninos (expresso em equivalente de ácido gálico).

Para estudos futuros sugere-se,

- A otimização do tratamento com hidróxido de sódio, visando à minimizar a redução dos compostos fenólicos sem reduzir a perda de água durante o tratamento osmótico;

- O estudo da desidratação osmótica para amostras tratadas previamente com solução de NaOH em temperaturas de 30 a 45 °C e em tempos de imersão inferiores a 1 hora de imersão.

- O estudo da desidratação osmótica para amostras tratadas previamente por congelamento em temperaturas inferiores a 30 °C e tempos de imersão inferiores a 1 hora.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOSTA-MONTOYA, O.; VAILLANT, F.; COZZANO, S.; MERTZ, C.; PÉREZ, A. M.; CASTRO, M. V. Phenolic content and antioxidant capacity of tropical highland blackberry (*Rubus adenotrichus* Schldl) during three edible maturity stages. **Food Chemistry**, v.119, p.1497-1501, 2010.

AMES, B. N.; SHIGENAGA M. K.; HAGEN, T. M. Oxidants, antioxidants and the degenerative diseases of aging. **Proceedings of the National Academy of Science**, Washington, v.90, p.7915-7922, 1993.

APAK, R.; GÜÇLÜ, K.; DEMIRATA, B.; ÖZÜREK, M.; ÇELİK, S. E.; BEKTASOĞLÜ, B.; BERKER, I.; ÖZYURT, D. Assays Applied to Phenolic Compounds with the CUPRAC Assay. **Molecules**, v.12, p.1496-1547, 2007.

ARAUJO, P. F.; RODRIGUES, R. daS.; MACHADO, A. R.; SANTOS, V. daS.; SILVA, J. A. Influencia do congelamento sobre as características físico-químicas e o potencial antioxidante de néctar de amora-preta. B.CEPPA, Curitiba, v. 27, n. 2, p. 199-206, jul./dez. 2009.

BATTESTIN, V.; MATSUDA, L. K.; MACEDO, L. K. Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v.15, n.1, p.63-72, 2004.

BLANDA, G.; CERRETANI, L.; BENDINI, A.; CARDINALI, A.; ACARPELLINI, A.; LERCKER, G. Effect of vacuum impregnation on the phenolic content of Granny Smith and Stark Delicious frozen apple cv. **European Food Research Technological**, v.226, p.1229-1237, 2008.

BLANDA, G.; CERRETANI, L.; CARDINALI, A.; BARBIERI, S.; BENDINI, A.; LERCKER, G. Osmotic dehydrofreezing of strawberries: Polyphenolic content, volatile profile and consumer acceptance. **LWT - Food Science and Technology**, v.42, p.30-36, 2009.

BOLIN, H. R.; HUXSOLL, C. C.; JACKSON, R.; NG, K. C. Effect of osmotic agents and concentration on fruit quality. **Journal of Food Science**, v.48, n.2, p.202-205, 1983.

BÓRQUEZ, R. M.; CANALES, E. R.; REDON, J. P. Osmotic dehydration of raspberries with vacuum pretreatment followed by microwave-vacuum drying. **Journal of Food Engineering**, v.99, p.121-127, 2010.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Food Science and Technology**, v.28, p.25-30, 1995.

CHIM, Josiane. **Caracterização de compostos bioativos em amora-preta (*Rubus sp.*) e sua estabilidade no processo e armazenamento de geléias convencional e *light***. 2008. 86f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial)-Faculdade de Agronomia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

CIURZYNSKA, A.; LENART, A. Rehydration and sorption properties of osmotically pretreated freeze-dried strawberries, **Journal of Food Engineering**, v.97, p.267-274, 2010.

CORZO, O., GOMEZ, E. R. Optimization of osmotic dehydration of cantaloupe using desired function methodology. **Journal of Food Engineering**, v.64, p.213-219, 2004.

DAI, J.; GUPTE, A.; GATES, L.; MUMPER, R. J. A comprehensive study of anthocyanin-containing extracts from selected blackberry cultivars: Extraction methods, stability, anticancer properties and mechanisms. **Food and Chemical Toxicology**, v.47, p.837-847, 2009.

DEL VALLE, M.; ARANGUIZ, V.; LEON, H. Effects of blanching and calcium infiltration on PPO activity, texture, microstructure and kinetics of osmotic dehydration of apple tissue. **Journal of Food Research International**, v.31, n.8, p.557-569, 1998.

DEROSSI A.; DE PILLI, T; SEVERINI, C.; McCARTHY, M. J. Mass transfer during osmotic dehydration of apples. **Journal of Food Engineering**, v.86, p.519-528, 2008.

DEVIC, E.; GUYOT, S.; DAUDIN, J-D.; BONAZZI, C. Effect of Temperature and Cultivar on Polyphenol Retention and Mass Transfer during Osmotic Dehydration of Apples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.58, p.606-614, 2010.

ESCOBAR, M. P.; GALINDO, F. G.; WADSO, L.; NAJERA, J. R.; SJOHOLM, I. Effect of long-term storage and blanching pre-treatments on the osmotic dehydration kinetics of carrots (*Daucus carota* L. cv. Nerac). **Journal of Food Engineering**, v.81, p.313-317, 2007.

ESCOBAR, M. P.; GALINDO, F. G.; WADSO, L.; NAJERA, J. R.; SJOHOLM, I. Effect of long-term storage and blanching pre-treatments on the osmotic dehydration kinetics of carrots (*Daucus carota* L. cv. Nerac). **Journal of Food Engineering**, v.81, p.313-317, 2007.

ESCRICHE, I.; CHIRALT, A.; MORENO, J.; SERRA, J. A. Influence of Blanching-osmotic dehydration treatments on Volatile Fraction of Strawberries. **Journal of Food Science**, v.65, n.7, 2000.

FAN-CHIANG, H-J.; WROLSTAD, R. E. Anthocyanin Pigment Composition of Blackberries. **Journal of Food Science**, v.70, n.3, p.198-202, 2005.

FORNI, E. SORMANI, A. SCALISE, S. TORREGGIANI, D. The influence of sugar composition on the colour stability of osmodehydrofrozen intermediate moisture apricots. **Food Research International**, v. 30, n. 2, p. 87-94, 1997.

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

HASSIMOTTO, N. M. A.; DaMOTA, R. V.; CORDENUNSI, B. R.; LAJOLO, F. M. Physico-chemical characterization and bioactive compounds of blackberry fruits, (*Rubus* sp.) grown in Brazil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, n.3, p.702-708, 2008.

HERTOG, M. G. L. Flavonoid intake and long-term risk of coronary heart disease and cancer in the seven countries study. **Archives of Internal Medicine**, v.155, p.381-386, 1995.

HERTOG, M. G. L.; HOLLMAN, P. C. H.; KATAN, M. B. Content of potentially anti-carcinogenic flavonoids of 28 vegetables and 9 fruits commonly consumed in The Netherlands. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.40, p.2379-2383, 1993.

JACQUES, Andressa. **Estabilidade de compostos bioativos em polpa congelada de amora-preta (*Rubus fruticosus*) cv. Tupy**. 2009. 49f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial)- Faculdade de Agronomia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

JAGANATH, INDU, CROZIER, ALAN. Dietary Flavonoids and Phenolic Compounds. In: Plant Phenolics and Human Health: Biochemistry, Nutrition, and Pharmacology. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010. p. 1-39.

KAFKAS, E.; KOSAR, M.; TÜREMIS, N.; BASER, K. H. C. Analysis of sugars, organic acids and vitamin C contents of blackberry genotypes from Turkey. **Food Chemistry**, v.97, p.732-736, 2006.

KOCA, I.; KARADENIZ, B.; Antioxidant properties of blackberry and blueberry fruits grown in the Black Sea Region of Turkey. **Scientia Horticulturae**, v.121, p.447-450, 2009.

LENART, A. Osmo-convective, drying of fruits and vegetables: technology and application. **Drying Technology**, v.14 p.391-413, 1996.

LOMBARD, G. E.; OLIVEIRA, J. C.; FITO, P.; ANDRE´S, A. Osmotic dehydration of pineapple as a pre-treatment for further drying. **Journal of Food Engineering**, v.85, p.277-284, 2008.

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C. JIMÉNEZ, L. "Polyphenols: food sources and bioavailability". **American Journal of Clinical Nutrition**, v.79, p.727-47, 2004.

MERTZ, C.; CHEYNIER, V.; GUNATA, Z.; BRAT, P. Analysis of Phenolic Compounds in Two Blackberry Species (*Rubus glaucus* and *Rubus adenotrichus*) by High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection and lectrospray Ion Trap Mass Spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55, p.8616-8624, 2007.

MERTZ, C.; CHEYNIER, V.; GUNATA, Z.; BRAT, P. Analysis of Phenolic Compounds in Two Blackberry Species (*Rubus glaucus* and *Rubus adenotrichus*) by High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection and lectrospray Ion Trap Mass Spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55, p.8616-8624, 2007.

MORENO, J.; SIMPSON, R.; SAYAS, M.; SEGURA, I.; ALDANA, O.; ALMONACID, S. Influence of ohmic heating and vacuum impregnation on the osmotic dehydration kinetics and microstructure of pears (cv. Packham's Triumph). **Journal of Food Engineering**, v.104, p.621-627, 2011.

MOTA, R. V.; Caracterização físico-química e química de geléia de amora-preta **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n.3, p. 539-543, 2006.

MOYER, R. A.; HUMMER, K. E.; FINN, C. E.; FREI, B.; WROLSTAD, R. E. Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity in diverse small fruits: *Vaccinium*, *Rubus*, and *Ribes*. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.50, p.519-525, 2002.

OSORIO, C.; FRANCO, M. S.; CASTANO, M. P.; GONZÁLEZ-MIRET, M. L.; HEREDIA, F. J.; MORALES, A. L. Colour and flavour changes during osmotic dehydration of fruits. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.8, p.353-359, 2007

PANADES, G.; CASTRO, D.; CHIRALT, A; FITO, P.; NUNEZ, M.; JIMENEZ, R. Mass transfer mechanisms occurring in osmotic dehydration of guava. **Journal of Food Engineering**, v.87, p.386-390, 2008.

PANTELIDIS, G. E.; VASILAKAKIS, M.; MANGANARIS, G. A.; DIAMANTIDIS, Gr. Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin and ascorbic acid contents in raspberries, blackberries, red currants, gooseberries and Cornelian cherries. **Food Chemistry**, v.102, p.777-783, 2007.

RAMALLO, L. A.; MASCHERONI, R. H. Dehydrofreezing of pineapple. **Journal of Food Engineering**, v. 99, p.269-275, 2010.

RAOUL-WACK, A. L.; RIOS, G.; SAUREL, R.; GIROUX, F.; GUILBERT, S. Modeling of dewatering and impregnation soaking process (osmotic dehydration). **Food Research International**, v.27, n.2, p. 207-209, 1994.

REYES-CARMONA, J.; YOUSEF, G. G.; MARTÍNEZ-PENICHE, R. A.; LILA, M. A. Antioxidant capacity of fruit extracts of blackberry (*Rubus* sp.) produced in different climatic regions. **Journal of Food Science**, v.70, n.7, p.497-503, 2005.

RIZZOLO, A.; GERLIA, F.; PRINZIVALLIA, C.; BURATIBB, S.; TORREGGIANI, D. Headspace volatile compounds during osmotic dehydration of strawberries (cv Camarosa): Influence of osmotic solution composition and processing time. **Food Science and Technology International**, v.40, p.529-535, 2007.

RUIZ-LOPEZ, I. I.; RUIZ-ESPINOSA, H.; HERMAN-LARA, E.; ZARATE-CASTILLO, G. Modeling of kinetics, equilibrium and distribution data of osmotically dehydrated carambola (*Averrhoa carambola* L.) in sugar solutions. **Journal of Food Engineering**, v.104, p.218-226, 2011.

SEERAM, N. P.; ADAMS, L. S.; ZHANG, Y.; LEE, R.; SAND, D.; SCHEULLER, H. S.; HEBER, D. Blackberry, black raspberry, blueberry, cranberry, red raspberry, and strawberry extracts inhibit growth and stimulate apoptosis of human cancer cells in vitro. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.54, n. 25, p. 9329-9339, 2006.

SELLAPPAN, S.; AKOH, C. C.; KREWER, G. Phenolic compounds and antioxidant capacity of Georgia-grown blueberries and blackberries. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.50, p.2432-2438, 2002.

SERRAINO, I.; DUGO, L.; DUGO, P.; MONDELLO, L.; MAZZON, E.; DUGO, G.; CAPUTI, A. P.; CUZZOCREA, S. Protective effects of cyanidin-3-O-glucoside from blackberry extract against peroxynitrite-induced endothelial dysfunction and vascular failure. **Life Sciences**, v.73, p.1097-1114, 2003.

SILVA, Roberta. **Potencial antioxidante correlacionado com fenóis totais e antocianinas de cultivares de amora-preta, mirtilo, morango e pêsego**. 2007. 58f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial)- Faculdade de Agronomia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

STOJANOVIC, J.; SILVA, J. L. Influence of osmotic concentration, continuous high frequency ultrasound and dehydration on antioxidants, colour and chemical properties of rabbiteye blueberries. **Food Chemistry**, v.101, p.898-906, 2007.

TORREGGIANI, D. Osmotic dehydration in fruit and vegetable processing. *Food Research International*, v.26, n.1, p.59-68, 1993.

TORREGGIANI, D.; BERTOLO, G. Osmotic pre-treatment in fruit processing: chemical, physical and structural effects. **Journal of Food Engineering**, v.49, p.247-253, 2001.

TORRES, J. D.; TALENS, P.; CAROT, J. M.; CHIRALT, A.; ESCRICHE, I. Volatile profile of mango (*Mangifera indica* L.) as affected by osmotic dehydration. **Food Chemistry**, v.101, p.219-228, 2007.

VASCO, C.; RIIHINEN, K.; RUALES, J.; KAMAL-ELDIN, A. Phenolic Compounds in Rosaceae Fruits from Ecuador. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.57, p. 1204-1212, 2009.

WANG, S. Y.; BOWMAN, L.; DING, M. Methyl jasmonate enhances antioxidant activity and flavonoid content in blackberries (*Rubus* sp.) and promotes antiproliferation of human cancer cells. **Food Chemistry**, v.107, p.1261-1269, 2008.

WANG, S. Y.; JIAO, H. Scavenging Capacity of Berry Crops on Superoxide Radicals, Hydrogen Peroxide, Hydroxyl Radicals, and Singlet Oxygen. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.48, p.5677-5684, 2000.

YING, G.; ZHAO, C. M.; JUN, W. *Rubus* resources in Hunan and Fujian provinces.

In: International Congress Abstract, n. 23, p.4014, 1990. In RASEIRA, M. doC. B, SANTOS, A. M., BARBIERI, R. L. Classificação botânica, origem e cultivares. In: Aspectos técnicos da cultura da amora-preta. [Ed.] ANTUNES, L. E. C.; RASEIRA, M. doC. B. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2004, p.19-28. (Embrapa Clima Temperado. Documentos, 122).

APÊNDICE A – Estudo da concentração e do tempo de tratamento com solução de NaOH na perda de peso (%) para amora-preta, cv. Tupy, submetida ao tratamento osmótico a 30 °C/1 h

		Perda de Peso (%)
Controle		0,12
Tratamentos		
Concentração da solução de NaOH (%)	Tempo (s)	
0,1	10	0,23
0,1	20	-0,26
0,1	30	-1,85
0,2	10	-0,58
0,2	20	-1,26
0,2	30	-1,05
0,5	10	4,31
0,5	20	4,13
0,5	30	5,64

APÊNDICE B – Estudo do branqueamento e do tratamento com solução de NaOH na perda de peso para amora-preta cv. Tupy submetida ao tratamento osmótico a 60 °C/1 h

	Perda de Peso (%)
Controle	5,14
Tratamentos	
Água 80 °C/1,5 min	10,38
Água 80 °C/3,0 min	13,38
Sol. NaOH 0,5 % / 30 s	13,81