

**ESTUDO DO FRUTO *Syzygium cumini* (Myrtaceae): EFEITO DA
MATURAÇÃO, CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS, SECAGEM
E ESTABILIDADE DE PRODUTOS SECOS**

LARA POSES MUSSI

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MAIO – 2018

**ESTUDO DO FRUTO *Syzygium cumini* (Myrtaceae): EFEITO DA
MATURAÇÃO, CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS, SECAGEM
E ESTABILIDADE DE PRODUTOS SECOS**

LARA POSES MUSSI

Tese apresentada ao Centro de Ciências e
Tecnologias Agropecuárias da Universidade
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,
como parte das exigências para obtenção do
título de Doutorado em Produção Vegetal.

Orientador: Prof^a Nádia Rosa Pereira

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
MAIO – 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

M989 Mussi, Lara Poses.

ESTUDO DO FRUTO *Syzygium cumini* (Myrtaceae) : EFEITO DA MATURAÇÃO, CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS, SECAGEM E ESTABILIDADE DE PRODUTOS SECOS / Lara Poses Mussi. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2018.

153 f.
Inclui bibliografia.

Tese (Doutorado em Produção Vegetal) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias, 2018.
Orientadora: Nadia Rosa Pereira.

1. jambolão. 2. atividade antioxidante. 3. ressonância paramagnética eletrônica. 4. antocianinas. 5. compostos fenólicos. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 630

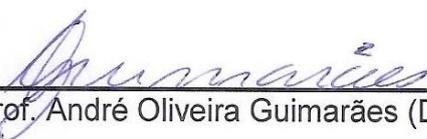
**ESTUDO DO FRUTO *Syzygium cumini* (Myrtaceae): EFEITO DA
MATURAÇÃO, CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS, SECAGEM
E ESTABILIDADE DE PRODUTOS SECOS**

LARA POSES MUSSI

Tese apresentada ao Centro de Ciências e
Tecnologias Agropecuárias da Universidade
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,
como parte das exigências para obtenção do
título de Doutorado em Produção Vegetal.

Aprovada em 25 de maio de 2018

Comissão Examinadora



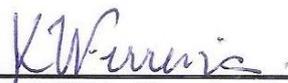
Prof. André Oliveira Guimarães (Doutor em Física) – UENF/CCT



Prof. Francemir José Lopes (Doutor em Ciência dos Alimentos) – CENSUPEG



Prof. Ivo José Curcino Vieira (Doutor em Química Orgânica) – UENF/CCT



Prof.^a Karla Silva Ferreira (Doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos) –
UENF/CCTA



Prof.^a Nádia Rosa Pereira (Doutora em Engenharia de Alimentos) - UENF/CCTA
(Orientador)

*“A mente que se abre a uma
nova ideia jamais voltará ao
seu tamanho original”.*

Albert Einstein

A Deus;

Aos meus pais. Minha base! Não seria nada e não estaria onde estou sem a presença, o apoio, o amor e a compreensão deles.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, que em todos os momentos ao longo desses anos, me fortaleceu todos os dias para que eu alcançasse mais uma etapa concluída em minha vida;

Aos meus pais, César e Tenilza, eu agradeço pela dedicação, pelo amor e pelo zelo. Enfim, por tudo que sempre fizeram e fazem por mim e pela nossa família, minha gratidão! Amo vocês!!!

A toda minha família que me deu suporte, apoio e compreensão pelas minhas faltas em alguns momentos. Sou grata pelo incentivo e carinho recebido por vocês!

À minha orientadora Nádia Rosa Pereira, pela orientação profissional, companheirismo somado à confiança depositada em mim por todos esses anos de trabalho, desde o período de iniciação científica;

Ao meu coorientador André Oliveira Guimarães, por toda atenção, colaboração, aprendizado e orientação ao realizar o trabalho;

Aos professores da banca pela colaboração, contribuindo para engrandecer o trabalho;

Aos professores Victor Haber Perez, Karla Silva Ferreira e Éder Dutra de Resende do Laboratório Tecnologia de Alimentos/CCTA; Silvério de Paiva Freitas do Laboratório de Fitotecnia/CCTA; Denise Saraiva Dagnino do Laboratório de

Biotecnologia/CBB e Jan Schripsema do Laboratório de Ciências Químicas, por toda assistência oferecida, ao longo desses anos de pesquisa de doutorado;

À técnica do Laboratório de Tecnologia de Alimentos Valdinéia, por sempre estar disposta em ajudar a todos, em todos esses anos que estive presente no laboratório. Agradeço por toda ajuda e contribuição que acrescentou ao meu trabalho. Você é uma pessoa iluminada por Deus e guardarei para sempre em meu coração! Sentirei saudades!

Aos meus amigos, companheiros de batente no laboratório, no período de doutorado: Andressa Costa, Pamela Vargas, Samara, Juliana Resende, Thamires Gonçalves, Lorena, Letícia, Daniele, Érica Cruz, Lázaro, Euripedes, Cris Macharete, Thays Costa, Larissa Cruz e Jamila Barboza. Agradeço pelo apoio, companheirismo e todo momento de descontração, estudo e trabalho ao longo desses 4 anos de doutorado;

A todos os meus amigos, que até mesmo os que estão distantes, se fizeram presentes me dando apoio, força, carinho e atenção: Rosana, Pollyane, Ana Sílvia, Suellen, Renê, Deyse, Amanda, Torquato, Juliana, Francemir, Keila, Jeferson, Thais, Andresa, Fabiana, Rebeka, Roberta, Pollyana, Joelma, Rose, Jacy, Aline e João. Vocês são especiais!! Agradeço a Deus pela amizade de vocês!

A Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pela bolsa de estudo associada a este trabalho e26/100.606/2014;

A FAPERJ (processo n. E26/202.858/2015), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) (processo n. 001) e a UENF pelo apoio financeiro.

E, a todos que ajudaram de alguma forma, direta ou indiretamente, para a realização desse trabalho e que acreditaram em mim para que eu conseguisse vencer mais essa etapa, muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS -----	x
LISTA DE FIGURAS -----	xii
LISTA DE TABELAS -----	xv
RESUMO -----	xvii
ABSTRACT -----	xix
1. INTRODUÇÃO -----	1
2. REVISÃO DE LITERATURA -----	4
2.1. Jambolão-----	4
2.2. Atividade antioxidante-----	6
2.3. Compostos fenólicos e antocianinas-----	9
2.4. Secagem-----	11
2.5. Secagem em leito de jorro-----	14
2.6. Secagem por liofilização-----	15
2.7. Parâmetros de qualidade de produtos secos-----	16
3. OBJETIVOS -----	18
3.1. Objetivo Geral-----	18
3.2. Objetivos Específicos-----	18
4. TRABALHO 1: Liofilização de frações comestíveis e sementes de jambolão: efeito da maturação na caracterização físico-química, características físicas e cinética de secagem -----	19
4.1. INTRODUÇÃO-----	20

4.2. MATERIAL E MÉTODOS-----	23
4.2.1. Matéria-prima -----	23
4.2.2. Liofilização -----	24
4.2.3. Caracterização dos frutos e das FCs e SEMs liofilizadas-----	25
Caracterização morfométrica dos frutos e composição físico-química das FCs e SEMs -----	25
Açúcares-----	25
Antocianinas Totais -----	26
Compostos Fenólicos Totais -----	27
Espectroscopia Fotoacústica-----	27
Atividade antioxidante (AAOX)-----	28
Densidade <i>bulk</i> solta e empacotada -----	31
Solubilidade-----	32
Molhabilidade-----	32
Cor -----	33
4.2.4. Tratamento estatístico -----	33
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO-----	33
4.3.1. Caracterização morfométrica dos frutos -----	33
4.3.2. Caracterização físico-química das FCs e SEMs do jambolão -----	34
4.3.3. Avaliação da atividade antioxidante (AAOX) -----	42
4.3.4. Caracterização física das FCs e SEMs liofilizadas do jambolão -----	47
4.3.5. Cinética de liofilização das FCs e SEMs do jambolão -----	50
4.4. CONCLUSÃO-----	52
4.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	54
5. TRABALHO 2: Estabilidade da cor e de antocianinas totais de frações comestíveis de jambolão liofilizadas em diferentes estádios de maturação durante armazenamento -----	61
5.1. INTRODUÇÃO -----	62
5.2. MATERIAL E MÉTODOS-----	64
5.2.1. Matéria-prima -----	64
5.2.2. Liofilização -----	65
5.2.3. Armazenamento e embalagem-----	65
5.2.4. Cor -----	66

5.2.5. Antocianinas totais-----	67
5.2.6. Higroscopicidade-----	68
5.2.7. Açúcares totais -----	68
5.2.8. Tratamento estatístico -----	69
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO-----	69
5.3.1. Avaliação das FCs do jambolão liofilizadas-----	69
5.3.2. Avaliação da estabilidade da cor das FCs liofilizadas do jambolão durante o armazenamento em temperatura ambiente -----	71
5.3.3. Avaliação da estabilidade do teor de antocianinas totais das FCs liofilizadas do jambolão durante o armazenamento em temperatura ambiente -----	80
5.3.4. Avaliação da estabilidade da cor das FCs liofilizadas durante o armazenamento no freezer -----	83
5.4. CONCLUSÃO-----	86
5.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	87
6. TRABALHO 3: Avaliação da estabilidade de antocianinas totais e compostos fenólicos do resíduo de jambolão em diferentes tipos de secadores ao longo do tempo de secagem -----	93
6.1. INTRODUÇÃO -----	95
6.2. MATERIAL E MÉTODOS-----	96
6.2.1. Matéria-prima -----	96
6.2.2. Secagens do resíduo úmido -----	97
6.2.2.1. Secagem em leito de jorro-----	97
6.2.2.2. Secagem em leito fixo -----	99
6.2.2.3. Secagem por liofilização -----	100
6.2.3. Umidade -----	100
6.2.4. Atividade de água-----	101
6.2.5. Teor de antocianinas totais-----	101
6.2.6. Compostos fenólicos -----	102
6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO-----	103
6.3.1. Cinética de secagem do resíduo de jambolão em leito de jorro, leito fixo e por liofilização -----	103
6.3.2. Estabilidade das antocianinas e compostos fenólicos totais do resíduo de jambolão durante as secagens em leito de jorro, leito fixo e por liofilização -----	109

6.4. CONCLUSÃO-----	116
6.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	117
7. RESUMO E CONCLUSÕES -----	122
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	124

LISTA DE ABREVIATURAS

ΔP	Queda de pressão (Pa)
ΔE^{*ab}	Diferença de cor
1A	Primeira análise
2A	Segunda análise
A	Absorbância
Abs	
AAOX	Atividade antioxidante
a, n	Coeficientes do modelo de regressão não linear
Aw	Atividade de água
a*	Parâmetro de saturação verde/vermelho
b*	Parâmetro de saturação azul/amarelo
Bs	Base seca
Bu	Base úmida
C ₀	Concentração inicial
C/C ₀	Adimensional de concentração
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DPPH	Radical livre 1,1-difenil-2-picrilhidrazila
E	Estádio de maturação (EI, EII, EIII, EIV)
EF	Edible fractions
EPR	Eletronic paramagnetic resonance
EROS	Espécies reativas de oxigênio
Exp	Exponencial
FC/FCs	Fração comestível /Frações comestíveis
FD	Fator diluição
FP	Fluidização pesada
FV	Fluidização vigorosa

FVA	Fluidização vigorosa alta
GAE	Equivalente em ácido gálico
IC ₅₀	Concentração do extrato do antioxidante (mg.mL ⁻¹) necessária para reduzir em 50% o radical DPPH•
K	Constante de secagem
L*	Parâmetro de luminosidade
LFFM	Leito fixo com fluidização mínima
PEBD	Polietileno de baixa densidade
ρ_{bs}	Densidade <i>bulk</i> solta
ρ_{be}	Densidade <i>bulk</i> empacotada
PM	Peso molecular
PET	Polietileno
R ²	Coeficiente de determinação
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
RU	Razão de umidade adimensional
SED	Seeds
SEM/SEMs	Semente /Sementes
t	Tempo de secagem (h e ou min)
UV-Vis	Espectrofotometria Ultravioleta-Visível
X	Teor de umidade
X _t	Teor de umidade em qualquer tempo de secagem
X _e	Teor de umidade na condição de equilíbrio
X _o	Teor de umidade inicial
X/X _o	Umidade adimensional

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Redução do radical DPPH desemparelhado em contato com a amostra antioxidante e a mudança de cor.	7
Figura 2. Estrutura das principais antocianinas.....	10
Figura 3. Diagrama da transferência simultânea de calor e massa, envolvendo a migração de umidade do interior do material para a sua superfície, no processo de secagem (Park et al., 2007).	12
Figura 4. Diagrama esquemático das regiões do leito de jorro, de base cônica (FREIRE e SILVEIRA, 2009).....	14
Figura 5. Frutos de jabolão nos quatro estádios de maturação: (a) EI; (b) EII; (c) EIII e (d) EIV.....	24
Figura 6. Absorbância do padrão de DPPH em função do comprimento de onda (λ nm).....	29
Figura 7. Curvas de RPE para o radical livre DPPH [•] : (a) Espectro de RPE, (b) primeira integral do espectro e (c) segunda integral do espectro RPE.	30
Figura 8. Dispositivo em acrílico para análise de molhabilidade das amostras em pó.	32
Figura 9. Sinal fotoacústico normalizado das frações comestíveis (FC) e das sementes (SEM) dos quatro estádios de maturação (EI-IV) do jabolão com seus respectivos picos centrais de absorção.	41

Figura 10. Intensidade do sinal pela RPE (■) e absorbância pelo espectrofotômetro UV-Vis (●) em função de diferentes concentrações do radical livre DPPH• (mg.mL ⁻¹).....	42
Figura 11. Teste de saturação: Atividade antioxidante (%) de diferentes concentrações do extrato da fração comestível (FC) do EIV do jambolão em função do tempo de agitação com o radical DPPH•.	43
Figura 12. Atividade antioxidante (%) em função das diferentes concentrações dos extratos (mg.mL ⁻¹) das frações comestíveis (FCs) e sementes (SEM) do jambolão nos quatro estádios de maturação, obtida por RPE: (a) FCs dos estádios EI, EII e EIII. (b) FCs do estádio EIV. (c) SEM dos quatro estádios. (d) Comparação entre a AAOX obtida por RPE (■, ●) e por espectrofotometria UV-Vis (□, ○) para FCs e SEM do estádio EIV.	45
Figura 13. Curvas de secagem em umidade adimensional em base seca (X/X ₀ b.s.) em função do tempo (h) de secagem por liofilização das frações comestíveis (FC – A) e sementes (SEM – B) do jambolão em quatro estádios de maturação (EI-EIV) ajustadas com modelo de Lewis.	50
Figura 14. Frutos de jambolão nos quatro estádios de maturação: (a) EI; (b) EII; (c) EIII e (d) EIV.	64
Figura 15. Foto das frações comestíveis (FCs) liofilizadas armazenadas à temperatura ambiente nas embalagens transparentes e metalizadas.	66
Figura 16. Foto das frações comestíveis (FCs) liofilizadas armazenadas em dessecador à temperatura ambiente (25°C) durante a análise de higroscopicidade.	68
Figura 17. Parâmetros de cor CIE L*a*b* das FCs liofilizadas do jambolão nos quatros estádios de maturação (EI, EII, EIII e EIV) nas embalagens, transparente (T) e metalizada (M), avaliados em 0, 7, 14, 21, 30, 45, 60 e 90 dias de armazenamento à temperatura ambiente.	74
Figura 18. Parâmetros de cor CIE Croma C*, ângulo de tonalidade Hue e ΔE*ab das FCs liofilizadas do jambolão nos quatros estádios de maturação (EI, EII, EIII e EIV) nas embalagens, transparente (T) e metalizada (M), avaliados em 0, 7, 14, 21, 30, 45, 60 e 90 dias de armazenamento à temperatura ambiente.	75

Figura 19. Imagem das frações comestíveis (FCs) liofilizadas dos quatros estádios de maturação do jambolão (EI - EIV) após 60 e 90 dias de armazenamento nas embalagens transparente e metalizada.	76
Figura 20. Adimensional do teor de antocianinas totais (C/C_0 bs) das FCs EII, EIII e EIV nas duas embalagens (T= transparente; M= metalizada), em função do tempo de armazenamento (dias) à temperatura ambiente.	81
Figura 21. Parâmetros de cor CIE $L^*a^*b^*$ das FCs liofilizadas do jambolão nos quatros estádios de maturação, avaliados em 0, 7, 30, 45 e 60 dias de armazenamento a $-20\text{ }^\circ\text{C}$	85
Figura 22. Compartimentos do secador de leite de jorro, leite e ciclone.	98
Figura 23. Bandeja de polipropileno com amostra de resíduo úmido de jambolão para secagem em leite fixo.	99
Figura 24. Frascos com amostras protegidas da luz no liofilizador.	100
Figura 25. Curvas características da queda de pressão (ΔP) no leite de jorro com o resíduo úmido de jambolão em função da velocidade do ar crescente e decrescente à temperatura do ar de entrada de $20\text{ }^\circ\text{C}$	103
Figura 26. Curvas de cinética de secagem do resíduo de jambolão em secador de leite de jorro (a – amostras coletadas no leite e no ciclone), leite fixo (b) e liofilizador (c).	106
Figura 27. Evolução da atividade de água (A_w) em função do tempo de secagem do resíduo úmido de jambolão nos três tipos de secadores (leite de jorro: 1A e 2A -primeira e segunda avaliação, amostras coletadas no leite e no ciclone; leite fixo e liofilizador).	108
Figura 28. Adimensional do teor de antocianinas totais (C/C_0 bs) do resíduo de jambolão em função do tempo de secagem no leite de jorro (primeira e segunda avaliação: 1A e 2A), leite fixo e por liofilização.	111
Figura 29. Imagem de resíduos de jambolão coletados no leite e no ciclone ao longo da secagem em leite de jorro da primeira (a) e segunda (b) avaliação.	112
Figura 30. Imagem de resíduos de jambolão coletados na secagem em leite fixo (a) e por liofilização (b) em diferentes tempos.	113
Figura 31. Adimensional do teor de compostos fenólicos totais (C/C_0 bs) do resíduo de jambolão em função do tempo de secagem no leite de jorro (primeira e segunda avaliação: 1A e 2A), leite fixo e por liofilização.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização morfométrica dos frutos de jambolão nos quatro estádios de maturação	34
Tabela 2. Caracterização físico-química da fração comestível nos quatro estádios de maturação do jambolão.....	35
Tabela 3. Caracterização físico-química da semente nos quatro estádios de maturação do jambolão.....	39
Tabela 4. IC ₅₀ do extrato das FCs e SEMs do jambolão nos quatro estádios de maturação	46
Tabela 5. Caracterização física das frações comestíveis (FC) e sementes (SEM) de jambolão liofilizadas em quatro estádios de maturação	48
Tabela 6. Valores de umidade (X) e atividade de água (Aw) após a secagem, parâmetro k do modelo exponencial de Lewis, de qui-quadrado (χ^2) e coeficientes de determinação (R ²), ajustados na curva de umidade adimensional em base seca das frações comestíveis do jambolão liofilizadas em quatro estádios de maturação	51
Tabela 7. Umidade (X) e atividade de água (Aw) das frações comestíveis (FC) dos frutos de jambolão nos quatro estádios de maturação (E I- IV) antes e após a liofilização.....	69

Tabela 8. Parâmetros de cor e teor de antocianinas totais das frações comestíveis (FC) liofilizadas dos frutos de jambolão nos quatro estádios de maturação (E I- IV)	71
Tabela 9. Atividade de água (A_w) das frações comestíveis (FCs) do jambolão nos quatros estádios de maturação (EI-EIV), avaliada após a liofilização e após 60 e 90 dias de armazenamento à temperatura ambiente	79
Tabela 10. Higroscopicidade das frações comestíveis (FCs) liofilizadas do jambolão nos quatros estádios de maturação (EI-EIV)	79
Tabela 11. Parâmetros de cor CIE $L^*C^*h^*$ com os respectivos valores de croma C^* e ângulo de tonalidade Hue das frações comestíveis liofilizadas do jambolão nos quatros estádios de maturação (EI - EIV), avaliados em 0, 7, 30, 45 e 60 dias de armazenamento a $-20\text{ }^\circ\text{C}$	84
Tabela 12. Modelos de regressão não linear utilizados para ajuste das cinéticas de secagens	97
Tabela 13. Parâmetros dos modelos matemáticos com seus respectivos desvios padrões e coeficiente de determinação (R^2) nas secagens do resíduo úmido de jambolão	105

RESUMO

MUSSI, Lara Poses. D.Sc. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Maio de 2018. ESTUDO DO FRUTO *Syzygium cumini* (Myrtaceae): EFEITO DA MATURAÇÃO, CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS, SECAGEM E ESTABILIDADE DE PRODUTOS SECOS. Orientadora: Prof.^a Nádia Rosa Pereira. Coorientador: Prof. André Oliveira Guimarães.

O objetivo geral desta pesquisa foi explorar o fruto e o resíduo da polpa de jambolão (*Syzygium cumini* L.) para desenvolver produtos ricos em compostos nutracêuticos, que apresentam diversas propriedades funcionais, além de desenvolver tecnologias para incorporá-los no mercado, seja ele alimentício, farmacêutico ou de cosméticos. Inicialmente, avaliou-se o efeito da maturação nas características físico-químicas, e cinética de liofilização das frações comestíveis (FCs) e sementes (SEMs) de frutos de jambolão em quatro estádios de maturação. A técnica de fotoacústica foi explorada na avaliação qualitativa da presença de compostos fitoquímicos e a ressonância paramagnética eletrônica (RPE) na quantificação da atividade antioxidante (AAOX) usando o método de sequestro do radical DPPH[•] (Trabalho 1). Em sequência, a estabilidade da cor e de antocianinas totais das FCs liofilizadas foi avaliada durante o armazenamento em temperatura ambiente em duas embalagens (Trabalho 2). Por fim, as estabilidades de antocianinas totais e compostos fenólicos do resíduo de jambolão foram avaliados em diferentes tipos de secadores (leito de jorro, leito fixo e liofilizador) ao longo do tempo (Trabalho 3). Os resultados do Trabalho 1 mostraram que o teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante aumentaram em função da maturação para as SEMs. A FC dos frutos imaturos apresentou maior teor de compostos fenólicos e maior atividade antioxidante do que os estádios mais maduros. No entanto, não foram detectadas antocianinas nos frutos imaturos (verdes), mas seus teores aumentaram com o amadurecimento. A complexidade de composição química da FC madura, em virtude da maior concentração de açúcares redutores, interferiu nas características físicas do pó liofilizado. A redução de umidade em função do

tempo de secagem foi mais rápida para frutos imaturos (57 h) em comparação aos frutos maduros (108 h). A fotoacústica complementou as análises de colorimetria e quantificação de antocianinas e fenólicos, permitiu identificar a presença dos pigmentos e foi possível verificar a mudança de coloração durante a maturação pela presença de compostos fitoquímicos em geral. A RPE mostrou ser uma técnica sensível para avaliar AAOX das FCs. No Trabalho 2, foi possível observar que o armazenamento em 90 dias promoveu uma mudança da cor dos pós das FCs, no qual os estádios imaturos escureceram e os mais maduros ficaram mais claros, além de perceber que a intensidade do tom vermelho aumentou com o estágio de maturação. A atividade de água das FCs variou entre 0,05 a 0,24, cujos valores aumentaram, com valores variando entre 0,48 a 0,66, dependendo da maturação dos frutos. Isso indicou e foi constatado higroscopicidade das FCs. A embalagem metalizada garantiu maior proteção da cor, contra a degradação de antocianinas e no ganho de umidade de todos os pós das FCs de jambolão em relação à embalagem transparente. A estabilidade dos pigmentos antociânicos foi diferente entre os estádios de maturação das FCs. A mais susceptível à degradação foi a FC do fruto totalmente maduro em ambas as embalagens. Com relação às amostras dos demais estádios de maturação, a embalagem transparente apresentou menor manutenção das antocianinas. O armazenamento no freezer (-20°C), realizado em paralelo, após 60 dias, proporcionou menos de 10% de alteração da cor característica das FCs liofilizadas do fruto de jambolão nos quatro estádios de maturação. De modo que, o uso de embalagens com alta barreira contra-luz e umidade promove maior estabilidade da cor, do teor de antocianinas e da umidade do pó de jambolão liofilizado durante o armazenamento. No Trabalho 3, a secagem em leito de jorro promoveu diminuição das antocianinas no resíduo de jambolão, mas não promoveu degradação, pois ocorreu uma separação do material heterogêneo, entre o leito, retendo mais as sementes, e o ciclone, retendo mais cascas e pós de polpa residual. Dessa forma, o conteúdo de fenólicos aumentou 400% da concentração inicial nas amostras retidas no leito durante a secagem. Enquanto, nas amostras retidas no ciclone, os fenólicos também aumentaram, mas em menor proporção. A liofilização também apresentou o mesmo aumento dos compostos fenólicos totais e a secagem em leito fixo proporcionou metade desse aumento para o resíduo seco de jambolão. O teor de antocianinas totais do resíduo seco em leito fixo manteve-se estável com o teor de antocianinas e por liofilização teve um aumento de 300% da concentração inicial e depois estabilizou em 250%. Dessa forma, os processos de secagem utilizados não foram prejudiciais aos compostos fitoquímicos presentes no resíduo de jambolão (compostos fenólicos e antocianinas totais), o que possibilita diversas aplicabilidades. Enfim, o intuito destes trabalhos foi favorecer que partes do fruto ou seu resíduo sejam utilizados de forma sustentável, a fim de evitar desperdícios, perdas, torná-los mais comerciais no Brasil e preservar a espécie. Além disso, contribuir com o desenvolvimento de tecnologias alternativas no processamento e análises de alimentos.

Palavras-chave: jambolão, maturação, secagem, atividade antioxidante, ressonância paramagnética eletrônica, fotoacústica, antocianinas, compostos fenólicos, embalagem.

ABSTRACT

MUSSI, Lara Poses. D.Sc. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. May, 2018. STUDY OF FRUIT *Syzygium cumini* (Myrtaceae): EFFECT OF MATURITY, PHYSICO-CHEMICALS CHARACTERISTICS, DRYING AND DRY PRODUCTS STABILITY. Advisor: Prof.^a Nádia Rosa Pereira. Co-advisor: Prof. André Oliveira Guimarães.

The general aim of this research was to explore the fruit and the residue of jambolan pulp (*Syzygium cumini* L.) to develop rich bioactive compound products, which have several functional properties, as well as to develop technologies to incorporate them into the market, be it food, pharmaceutical or cosmetic products. Initially, the effect of maturation on the physicochemical composition, physical characteristics and freeze-drying kinetics of edible fractions (EF) and seeds (SED) of jambolan fruits at four maturation stages was evaluated. The photoacoustic technique was used in the qualitative evaluation of the presence of bioactive compounds and the electronic paramagnetic resonance (EPR) in the quantification of the antioxidant activity (AAOX) using the radical sequestration method DPPH[•] (Manuscript 1). In sequence, the stability of the color and totals anthocyanins of lyophilized FCs was evaluated during storage at room temperature in two packages (Manuscript 2). Finally, the stability of anthocyanins and phenolic compounds of the jambolan residue was evaluated in different types of drying (spouted bed, fixed bed and freeze drier) over time (Manuscript 3). The results of work 1 showed that the content of phenolic compounds and antioxidant activity increased as a function of maturation for the seeds. The edible fraction of the immature fruits presented higher content of phenolic compounds and higher antioxidant activity than the more mature stages. However, anthocyanins were not detected in immature (green) fruits, but their contents increased with maturation. The complexity of the chemical composition of the mature EF, due to the higher concentration of reducing sugars, interfered in the physical characteristics of the freeze-dried powder. The reduction of moisture as a function of drying time was

faster for immature fruits (57 h) compared to mature fruits (108 h). Photoacoustic complemented the analyzes of colorimetry and quantification of anthocyanins and phenolics, allowed to identify the presence of the pigments and it was possible to verify the change of coloration during maturation by the presence of bioactive compounds in general. EPR was showed to be a sensitive technique for evaluating AAOX of EFs. From the results of Manuscript 2, it was possible to observe that the storage in 90 days promoted a color change of the powders of the EFs, in which the immature stages darkened and the mature ones became lighter, besides realizing that the intensity of the red tone increased with the maturation stage. The water activity of the EFs ranged from 0.05 to 0.24, which values increased, with values ranging from 0.48 to 0.66, depending on fruit maturity. This indicated and hygroscopicity of EFs was certificated. The metallized packaging ensured greater color protection against anthocyanin degradation and moisture gain of all powders of the jambolan EFs relative to the transparent packaging. The stability of the anthocyanin pigments was different between the maturation stages of the EFs. The most susceptible to degradation was the EF of the fully mature fruit in both packages. Regarding the samples from the other stages of maturation, the transparent packaging presented lower maintenance of the anthocyanins. Storage in the freezer (-20 °C), performed in parallel after 60 days, provided less than 10% of color change characteristic of freeze-dried EFs of the jambolan fruit at the four maturation stages. Thus, the use of high barrier light and moisture packs promotes greater color stability, anthocyanin content and moisture of freeze-dried jambolan powder during storage. In relation to Manuscript 3, spouted bed drying promoted reduction of anthocyanins in the jambolan residue, but did not promote degradation, because there was a separation of the heterogeneous material between the bed, retaining more seeds, and the cyclone, retaining more shells and residual pulp powders. Thus, the phenolic content increased 400% of the initial concentration in the samples retained in the bed during drying. While, in the samples retained in the cyclone, the phenolic also increased, but in smaller proportion. Freeze-drying also showed the same increase in total phenolic compounds and fixed bed drying provided half of that increase for the dry jambolan residue. The total anthocyanin content of the fixed bed dry residue remained stable at anthocyanin content and by freeze-drying increased by 300% of the initial concentration and then stabilized at 250%. Thus, the drying processes used were not detrimental to the bioactive compounds present in the jambolan residue, which allows several applications. Finally, the purpose of this work was to favor the use of parts of the fruit or its residue in a sustainable way, in order to avoid waste, loss, make them more commercial in Brazil and preserve the species. In addition, contribute to the development of alternative technologies in food processing and analysis.

Keywords: jambolan, maturation, drying, antioxidant activity, electronic paramagnetic resonance, photoacoustic, anthocyanins, phenolic compounds, packaging.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a utilização de espécies vegetais como matéria-prima para a formulação de produtos funcionais é uma realidade crescente das indústrias farmacêuticas, de cosméticos e de alimentos. Os alimentos funcionais, em virtude da presença de um ou mais compostos biologicamente ativos, afetam positivamente uma ou mais funções fisiológicas do organismo, seja melhorando o estado de bem-estar físico e/ou psicológico, seja reduzindo o risco de determinada doença (Roberfroid, 2002). Os produtos nutracêuticos podem ser produzidos a partir desses alimentos funcionais, mas são comercializados na forma concentrada, como comprimidos, cápsulas, pós, tinturas, ou como preparações mistas (Gurib-Fakim, 2006).

O fruto jambolão (*Syzygium cumini* Lamarck) é conhecido em diversos países com outras denominações, como jamelão, jambul, ameixa, azeitona preta, etc. A espécie é da família Myrtaceae e originária da Ásia Tropical (Índia). Em outros países há comercialização do fruto e até de seus subprodutos (geleia, suco), mas aqui no Brasil o seu consumo é basicamente *in natura*. A comercialização dos frutos e a fabricação de seus subprodutos ainda são restritas. Por isso, há muitos desperdícios desses frutos na época das safras. Isso indica a necessidade de pesquisas e esclarecimentos dos benefícios do jambolão e de seus resíduos (casca, semente, polpa) à saúde humana. Além de possibilitar a valorização de diversas formas possíveis de seu beneficiamento, agregando

valor a subprodutos, ricos em nutrientes, de interesse do consumidor, e contribuir para redução de perdas e preservação da espécie (Banco de alimentos, 2003).

O Jambolão tem despertado interesse da comunidade científica e governamental, inclusive está na lista da Relação Nacional de Plantas Medicinais de Interesse ao SUS (RENISUS) elaborada pelo Ministério da Saúde do Brasil em 2009. Visto que é uma espécie que apresenta potencial de avançar nas etapas da cadeia produtiva e de gerar produtos terapêuticos (Brasil, 2009). O fruto jambolão apresenta atividades biológicas (antifúngica, antibacteriana e alta atividade antioxidante) devido à presença de compostos nutracêuticos, como carotenoides e compostos fenólicos (flavonoides, ácido elágico, taninos, e antocianinas) (Grover et al., 2000; Vikrant et al., 2001; Benherlal & Arumughan, 2007; De Brito et al., 2007; Longo et al., 2007; Baliga et al., 2011; Faria et al., 2011; Ayyanar & Subash-Babu, 2012; Sari et al., 2012; Sharma et al., 2015; Singh et al., 2016; Tavares et al., 2016).

Dentre os compostos fenólicos, encontram-se os pigmentos antociânicos. Durante o amadurecimento do fruto jambolão ocorre a degradação das clorofilas e o desenvolvimento das antocianinas, que conferem a cor do fruto. As principais transformações físicas e bioquímicas que ocorrem durante a maturação dos frutos se refletem nos atributos de qualidade, que podem ser modificação dos pigmentos, cor, textura, sabor e aroma, conduzindo a um estado que os torna comestíveis (Awad, 1993; Chitarra & Chitarra, 2005; Pathare, Opara, Al-Said, 2013). A composição dos frutos pode influenciar nas características físicas e atividades dos produtos secos. Em virtude da composição ou atividade funcional de parte do fruto ou o estágio de maturação requerido, existem diversas aplicações para produção de um ingrediente nutracêutico e também da possível aplicação como corante natural (Patel & Rao, 2014; Lestario et al., 2017).

As antocianinas, embora sejam pigmentos solúveis em água e não tóxicos, são relativamente instáveis. Dessa forma, torna-se um problema em processos de extração, processamento e armazenamento por sofrerem degradação ou transformações químicas pelos fatores: pH, luz, oxigênio, umidade e temperatura (Hendry & Houghton, 1992; Bobbio & Bobbio, 2003; Chitarra & Chitarra, 2005; De Brito et al., 2007; Longo et al., 2007; Veigas et al., 2007; Damodaran, Parkin & Fennema, 2010; Ayyanar & Subash-Babu, 2012).

A secagem é uma operação unitária empregada para conservação de frutas e hortaliças, pois remove a umidade, garante segurança microbiológica e prolonga a vida de prateleira do produto (Park et al., 2007; Fellows, 2006). No entanto, é importante considerar o tipo de secador a ser utilizado e as condições pós-secagem (armazenamento e embalagem), para minimizar as possíveis degradações. A secagem convencional (secador em leito fixo) apresenta uma desvantagem do longo tempo de secagem. O produto fica exposto a altas temperaturas, promovendo redução da qualidade do material (características físicas, cor, aroma, textura, sabor, valor nutricional, principalmente os compostos funcionais). Uma alternativa para secar materiais termicamente sensíveis é utilizar secador em leito de jorro. Pois, ele proporciona altas taxas de transferência de calor e de massa para o sistema, mistura intensa e recirculação das amostras, além do fato da temperatura média das amostras ser mais baixa do que a temperatura do ar de secagem. Entretanto, a secagem por liofilização é referência para secar produtos sensíveis ao calor, pois ocorre em baixas temperaturas e pressões e a umidade é removida por sublimação (Brennan et al., 1990; Somogyi, Ramaswamy & Hui, 1996; Hammami & René, 1997; Franks, 1998; Ratti, 2001; Fellows, 2006; Freire & Silveira, 2009; Mussi *et al.*, 2015).

Portanto, dentro desse contexto, essa pesquisa resultou em três trabalhos cujo objetivo geral foi explorar o fruto e o resíduo da polpa de jambolão, a fim de desenvolver produtos ricos em compostos bioativos. O primeiro trabalho teve como objetivos realizar a caracterização física, química e de compostos bioativos de frações comestíveis e sementes liofilizadas do fruto jambolão em quatro estádios de maturação. As técnicas de fotoacústica e ressonância paramagnética eletrônica foram utilizadas para avaliar a presença de compostos e quantificar a atividade antioxidante, respectivamente. No segundo trabalho, o objetivo foi avaliar a estabilidade da cor e do teor de antocianinas totais das frações comestíveis liofilizadas de jambolão em diferentes estádios de maturação, durante o armazenamento, em embalagens transparentes e metalizadas. No terceiro trabalho o objetivo foi avaliar a estabilidade de antocianinas e compostos fenólicos totais do resíduo de jambolão em função da atividade de água durante a secagem em diferentes secadores (leito fixo, leito de jorro e liofilização) ao longo do tempo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Jambolão

A espécie *Syzygium cumini* (L.) Skeels é pertencente da família Myrtaceae, é uma árvore de grande porte, nativa da Ásia tropical, particularmente da Índia. Essa espécie apresenta as seguintes sinonímias *Eugenia jambolana* Lam., *Syzygium jambolanum* DC., *S. caryophyllifolium* DC., *E. cortisona* Lour., *E. frondosa* Wall., *E. caryophyllifolia* Lam., *E. jambolifera* Roxb., *E. moorei* Muell., *E. obtusifolia* Roxb., *E. cumini* Druce., *Jambolifera pedunculata* Gaertn, *E. glomerata* Sieber, *Calyptrantes caryophyllifolia* Willd., *C. jambolana* Willd., *C. cumini* Pers., *Myrtus cumini* L. (Jackson & Hooker (1960) citado por Alberton et al., 2001; Baliga et al., 2011; Ayyanar & Subash-Babu, 2012; Sharma et al., 2015).

A planta foi introduzida em muitos países tropicais e é muito bem adaptada às condições brasileiras, pois cresce em diferentes tipos de solo e é encontrada em diferentes regiões do Brasil. As árvores são famosas por seus frutos, do tipo baga com uma semente, que são popularmente conhecidos em diversos países com denominações variadas, tais como, jambolão, jamelão, jambolana, jambul, jamun, cereja, jalão, blackberry, oliva, oliveira, java ameixa, ameixa roxa, azeitona-do-nordeste, azeitona-roxa, entre outros (Gomes, 1972; Faria et al., 2011; Ayyanar & Subash-Babu, 2012; Tavares et al., 2016).

O período de safras do jambolão ocorre de janeiro a maio e as árvores ficam carregadas de frutos. Os frutos imaturos são verdes e, à medida que

amadurecem, sua coloração, inicialmente verde, torna-se rosa, vermelha e posteriormente roxo escuro ou preta quando maduras. Os frutos maduros, se não forem colhidos, despencam e acumulam-se no chão ou são comidos por morcegos, esquilos e macacos. O fruto, cuja semente fica envolvida por uma polpa carnosa e comestível, quando completamente maduro, tem uma combinação de sabor doce, levemente amargo e adstringente. No Brasil, o fruto é geralmente consumido *in natura*, porém em outros países é processado na forma de compotas, licores, vinhos, vinagre, geleias, tortas, doces, entre outras (Vizzotto & Fetter, 2009; Baliga et al., 2011; Patel & Rao, 2014).

O fruto do jambolão apresenta em torno de 86% de umidade, 0,34% de cinzas, 0,6% de lipídios, 1,4% de proteínas, 5,91% de acidez (ácido cítrico), 17% de carboidratos totais, 1% de açúcares redutores, 0,28% de fibra alimentar, 9,0 °Brix e pH de 3,9. O principal mineral encontrado nesta fruta é o fósforo e a vitamina em maior abundância é a vitamina C (Vizzotto & Fetter, 2009; Baliga et al., 2011). De acordo com Silva & Sá (2008), que avaliaram os aspectos químicos e físicos da fração comestível (polpa e casca) e sementes do jambolão, o perfil de macro e microminerais atende na sua maioria as necessidades basais, apesar da necessidade de avaliar sua biodisponibilidade. Além disso, o reduzido teor de lipídios encontrado na polpa e na semente torna esse fruto uma opção para dietas de baixo valor calórico.

De acordo com Silva & Sá (2008), o médico indiano Dr. Chowdhury Gullapalli, pesquisador de plantas medicinais brasileiras, afirmou que 80% das plantas utilizadas no sul da Índia para fins terapêuticos existem no Brasil, inclusive o jambolão.

As partes da planta do jambolão (folhas, casca de árvore, frutos, sementes) são amplamente utilizadas na medicina popular em virtude de suas propriedades funcionais. A literatura reporta diversos compostos bioativos identificados em seu fruto, como carotenoides e compostos fenólicos (flavonoides, ácido elágico, taninos e antocianinas), demonstrando o seu potencial de atividade antioxidante, antifúngica, antibacterianas, entre outras (Grover, Vats & Rathi, 2000; Vikrant et al., 2001; Angelo & Jorge, 2007; Benherlal & Arumughan, 2007; Vizzotto & Fetter, 2009; Ayyanar & Subash-Babu, 2012; Sari et al., 2012; Sharma et al., 2015; Singh et al., 2016).

Sabe-se que o estágio de maturação é um fator importante que influencia a qualidade da composição, devido ao fato de que durante o amadurecimento ocorrem variações (bioquímicas, fisiológicas e estruturais) que determinam a qualidade do fruto (Tlili et al., 2014).

Por isso, nos últimos anos, trabalhos com o fruto jambolão têm sido explorados, desde a etapa da caracterização físico-química, processos de secagem, evolução da maturação até a coloração por conta das atividades biológicas relatadas de todas as partes do fruto em benefício da saúde humana (Longo et al., 2007; Brandão et al., 2011; Patel & Rao, 2014; Sonawane & Arya, 2014; Mussi et al., 2015; Santiago et al., 2015; Sharma et al., 2015; Borges et al., 2016; Branco et al., 2016; Sharma *et al.*, 2016; Tavares et al., 2016; Carvalho et al., 2017; Lestario et al., 2017). Visto que, de uma maneira geral, a intenção desses estudos, assim como este trabalho, não é só a inclusão do fruto jambolão e de seus subprodutos na dieta usual, a fim de evitar desperdícios, mas também a possibilidade de aplicações com o fruto e os compostos presentes nele que possam ser extraídos e utilizados nas indústrias de alimentos, cosméticos e farmacêuticos.

2.2. Atividade antioxidante

A atividade antioxidante é a capacidade de um composto bioativo prevenir danos oxidativos com a neutralização dos radicais livres e espécies reativas. Diagrama da transferência simultânea de calor e massa, envolvendo a migração de umidade do interior do material para a sua superfície, no processo de secagem (Park et al., 2007). Os radicais livres são produzidos constantemente no organismo humano devido às atividades metabólicas normais e à exposição de fatores (radiação ultravioleta, poluição, estresse, alimentação deficiente, etc.), que levam ao aumento da produção de espécies reativas de oxigênio (EROs) no corpo humano. Os antioxidantes neutralizam a ação dos radicais livres com a doação de elétron, que apresentam um elétron livre e não emparelhado (Figura 1). Assim, os antioxidantes auxiliam na manutenção das estruturas celulares, das funções das células e na prevenção do envelhecimento celular, dos processos inflamatórios e do risco do desenvolvimento de doenças crônicas (Machlin &

Bendich, 1987; Moure et. al., 2001; Ratnam et al., 2006; Oroian & Escriche, 2015; Shahidi & Zhong, 2015).

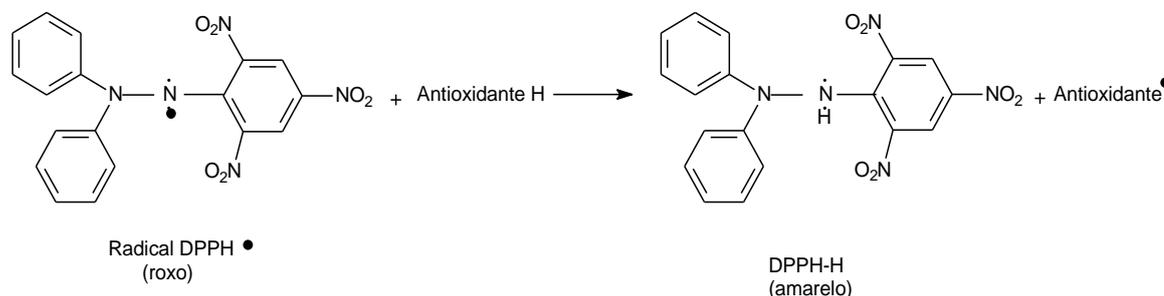


Figura 1. Redução do radical DPPH desemparelhado em contato com a amostra antioxidante e a mudança de cor.

Nas indústrias farmacêuticas, de alimentos, e de cosméticos, a adição de antioxidantes é necessária para preservar *flavour*, cor e evitar destruição de vitaminas. Em favor da saúde dos consumidores, nos últimos anos, o interesse em substituir antioxidantes alimentares sintéticos por produtos naturais extraídos de fontes vegetais aumentou. Por isso, as pesquisas têm explorado a identificação de novos antioxidantes naturais. Os materiais vegetais, como as frutas, além dos seus subprodutos/resíduos, como casca, semente e folhas, contêm, naturalmente, muitos compostos com atividade antioxidante, sendo os polifenóis os principais (Moure et. al., 2001; Ratnam et al., 2006; Shahidi & Zhong, 2015). Inclusive, o teor dos fitoquímicos e a capacidade antioxidante dos frutos são influenciados por fatores como a luz solar, solos, estação, região de cultivo, variedade de frutos e estágios de maturação (Chirinos et al., 2013; Tlili et al., 2014). Então, é de suma importância estudos realizados com antioxidantes naturais para benefícios da saúde humana.

Vários métodos químicos são estabelecidos para determinar a atividade antioxidante, juntamente com tecnologias de detecção altamente sensíveis e automatizadas. O método de sequestro do radical livre estável DPPH[•] está entre os mais utilizados e é baseado em transferência de um único elétron, de átomos de hidrogênio, no qual ocorre a doação de elétrons de antioxidantes para neutralizar o radical DPPH[•]. Dessa forma, a reação é acompanhada com a alteração da cor da solução e a descoloração atua como um indicador da eficácia do antioxidante (Figura 1). O ensaio de DPPH[•] é uma técnica simples e requer um espectrofotômetro UV-Vis ou um espectrômetro de ressonância

paramagnética eletrônica (RPE) (Shahidi & Zhong, 2015). Ambas as técnicas detectam o radical livre DPPH[•] e avaliam a sua taxa de desaparecimento quando em contato com uma amostra que contenha substâncias que apresentem atividade antioxidante.

A RPE detecta a presença de radicais livres e estáveis (Noda et al., 2002; Polovka, Brezová & Stasko, 2003; Santos et al., 2009; Oroian & Escriche, 2015). Além disso, como radicais livres podem ser gerados em substâncias biológicas com reduzido conteúdo de água, como é o caso das especiarias e dos materiais vegetais desidratados, a espectroscopia de RPE pode ser adequada para estudar a presença de radicais nestes sistemas. Essa técnica possui vantagens, como a utilização de pequenas quantidades de amostras (20 a 100 mg), na forma sólida ou líquida, rapidez da análise (alguns minutos), além de realizar medidas não destrutivas (Bernardes, 1966; Yordanova, et al., 2006).

O radical DPPH[•] apresenta um elétron desemparelhado e livre que tem uma característica de alinhar ao campo magnético como um ímã. Assim, o radical DPPH[•] gera um espectro na RPE característico e distinto em campo magnético sob radiação de micro-ondas. A intensidade do sinal no espectro RPE, que é proporcional à concentração de radicais DPPH[•], decai com o tempo na presença de antioxidantes como um resultado da remoção de radicais pelos antioxidantes. A taxa de decaimento do sinal DPPH[•] ou a queda da intensidade do sinal em um ponto final podem servir como um indicador da capacidade de eliminação do antioxidante contra o radical DPPH[•]. A eficiência dos antioxidantes depende da sua concentração e localização no sistema (distribuição) (Oroian & Escriche, 2015; Shahidi & Zhong, 2015).

O ensaio de DPPH[•] pela técnica espectrofotométrica UV-Vis apresenta uma limitação, pois, por ser um método indireto (em solução o DPPH apresenta comprimento de onda máximo de 515 nm), pode ocorrer sobreposição de compostos que absorvem na mesma faixa de comprimentos de onda que o radical DPPH[•], como acontece com as antocianinas, e podem assim interferir nos resultados e em suas interpretações. Enquanto a RPE é uma técnica que apresenta grande sensibilidade e se mostra a mais seletiva na quantificação de radicais, visto que detecta diretamente a presença de spins desemparelhados,

independente de amostras coloridas ou turvas no solvente escolhido (Shahidi & Zhong, 2015).

2.3. Compostos fenólicos e antocianinas

Os compostos fenólicos são metabólitos secundários amplamente distribuídos em frutas e vegetais, no qual contribuem para as características de cor e aspectos sensoriais (Taiz & Zeiger, 2006). Esses compostos são considerados os principais antioxidantes de frutas e vegetais, além de apresentarem muitos benefícios para a saúde humana. Recentemente, é dada importância universal para identificar os estádios de maturidade com os melhores níveis de polifenóis visando o aumento das propriedades funcionais das frutas e legumes. Embora seja difícil estimar o conteúdo real dos compostos fenólicos, devido ao fato de que o teor fenólico de frutas e vegetais é influenciado em grande parte por muitos fatores, tais como estresse biótico e abiótico, senescência, cultivar, tecido, tempo de colheita, - tratamento de colheita e também técnicas de extração (Balasundram et al., 2006; Tlili et al., 2014.)

Os compostos fenólicos são caracterizados estruturalmente por um anel aromático, contendo um ou mais radicais hidroxila, e variam de moléculas fenólicas simples a compostos altamente polimerizados. Dessa forma, eles são referidos como "polifenóis", por serem categorizados em várias classes, como ácidos fenólicos, flavonoides e taninos. Os flavonoides constituem o maior grupo de compostos fenólicos vegetais que ocorrem naturalmente. O grupo mais comum dos flavonoides são as antocianinas (Balasundram et al., 2006; Ratnam et al., 2006; Taiz & Zeiger, 2006).

As antocianinas são pigmentos naturais de frutas e vegetais, cujo espectro de cores varia desde o azul, roxo, violeta, rosa, laranja e vermelho. As antocianidinas (agliconas) são as estruturas básicas das antocianinas, representadas pelo 2-fenilbenzopirona do sal *flavylium*. As antocianinas ocorrem na forma heteroglicosídica, que diferem, principalmente, no número de radicais hidroxilas e/ou metoxila, além da quantidade, tipos e sítios de ligações de açúcares ligados à estrutura básica (Figura 2). Esses radicais influenciam na intensidade e no tom da cor exibida pelas antocianinas, que são diferentes entre elas (Damodaran, Parkin & Fennema, 2010).

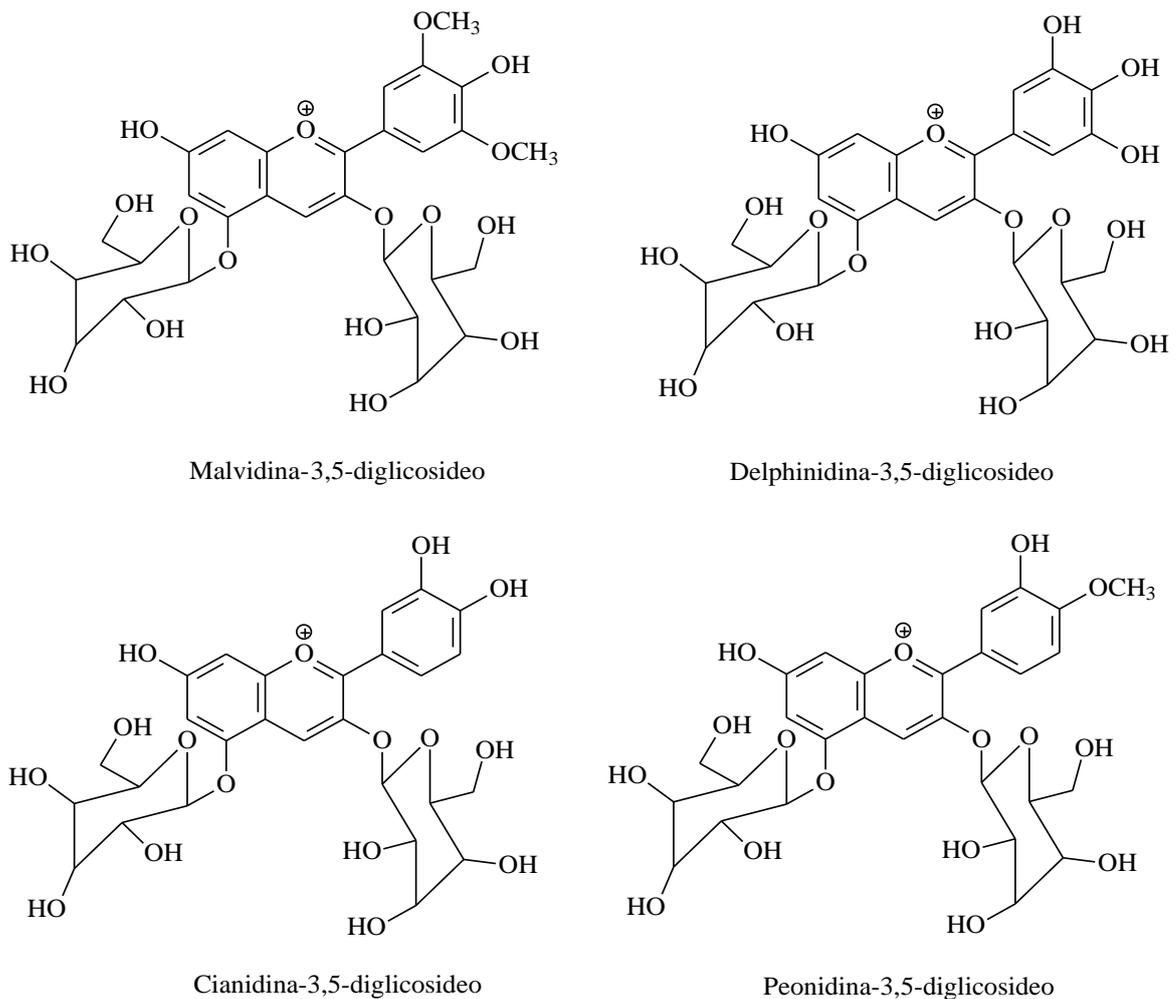


Figura 2. Estrutura das principais antocianinas.

As antocianinas das frutas e vegetais estão localizadas nos vacúolos celulares. Os procedimentos de extração das antocianinas geralmente envolvem o uso de solventes acidificados, que desnaturam as membranas celulares e simultaneamente solubilizam os pigmentos. O ácido tende a estabilizar as antocianinas, mas também pode mudar a forma nativa do pigmento no tecido pela quebra das associações com metais, co-pigmentos e/ou outros compostos (Rodríguez-Saona & Wrolstad, 2001). O método de extração mais utilizado para a obtenção de antocianinas é a extração usando solventes orgânicos (Fellows, 2006; Blackadder & Nedderman, 2004).

As antocianinas presentes no fruto jambolão, principalmente em sua casca, por apresentarem cores brilhantes e atraentes, não serem tóxicas e serem solúveis em água têm despertado interesse quanto à sua incorporação em

sistemas de alimentos aquosos, possibilitando a utilização como corantes naturais. Além de serem ingredientes nutracêuticos, por apresentarem atividade antioxidante, com a possibilidade de serem incorporadas nas indústrias farmacêuticas e de cosméticos (Bobbio & Bobbio, 2003; Gradinaru et al., 2003; Angelo & Jorge, 2007; Longo et al., 2007; Ayyanar & Subash-Babu, 2012). Não só a fração comestível do fruto é reportada por apresentar alta capacidade antioxidante e garantir atividades funcionais, mas a semente também vem sendo reportada. Nos últimos anos, a exploração biotecnológica dos pigmentos antociânicos aumentou drasticamente em razão dos possíveis benefícios para a saúde. No entanto, são pigmentos relativamente instáveis, e a sua estabilidade vem a ser um problema após extração, processamento e armazenamento dos alimentos. A sua estabilidade é afetada por vários fatores, tais como pH, temperatura, estrutura química, concentração, luz, oxigênio, solventes, presença de enzimas, flavonoides, proteínas e íons metálicos (De Brito et al., 2007; Castañeda-Ovando et al., 2009; Damodaran, Parkin & Fennema, 2010; Sari et al., 2012; Sonawane & Arya, 2014; Carvalho et al., 2017).

2.4. Secagem

A secagem é uma operação unitária utilizada como um dos métodos mais antigos de conservação dos alimentos, pois remove a umidade do alimento, o que contribui para reduzir o crescimento e desenvolvimento de microrganismos, além de minimizar as reações químicas e atividades enzimáticas. Assim, a secagem tem o objetivo de prolongar a vida de prateleira dos alimentos, redução de volume e massa em relação ao produto *in natura*, praticidade de consumo, armazenamento e transporte. É uma das alternativas que possibilita o aproveitamento dos alimentos, como resíduos de frutas, para consumo seguro, agregando valores a produtos primários e promovendo um melhor aproveitamento da produção, reduzindo as possíveis perdas (Brennan et al., 1990; Somogyi, Ramaswamy & Hui, 1996; Fellows, 2006; Karam et al., 2016).

A remoção de umidade nos alimentos envolve, simultaneamente, transferência de calor e massa. Na secagem convencional, o ar quente transfere calor para o produto úmido como resultado da diferença de temperatura existente entre eles. Ao mesmo tempo, a diferença de pressão parcial de vapor d'água

existente entre o ar e a superfície do produto promove uma transferência de matéria (massa) para o ar, como mostra a Figura 3. A evaporação de água é determinada pelas condições de temperatura, umidade, pressão e/ou velocidade do ar, além da composição e da estrutura do produto que também influenciam no movimento da umidade que está evaporando (Strumillo & Kudra, 1986; Blackadder & Nedderman, 2004; Fellows, 2006; Park et al., 2007).



Figura 3. Diagrama da transferência simultânea de calor e massa, envolvendo a migração de umidade do interior do material para a sua superfície, no processo de secagem (Park et al., 2007).

As transferências simultâneas de calor e de massa que ocorrem nos alimentos durante a secagem são analisadas pela curva (taxa) de secagem, através da evolução do teor de água do produto, de sua temperatura e da velocidade de secagem, ao longo do tempo, com o ar constante (Park et al., 2007). A curva de secagem geralmente apresenta dois períodos bem definidos depois de um período de indução: período de velocidade constante de secagem e período de velocidade decrescente de secagem (Somogyi, Ramaswamy & Hui, 1996).

O período de indução ou aquecimento é o período de se entrar em regime operacional. A duração deste período é insignificante em relação ao período total de secagem. É quando o produto é mais frio do que o ar, portanto, a transferência de massa e a velocidade de secagem são pequenas (Brennan et al., 1990; Park et al., 2007).

O período de velocidade constante de secagem é caracterizado pela evaporação de toda água livre, disponível em grande quantidade dentro do produto, a partir da superfície do sólido e pode ser previsto pelas transferências de calor e de massa. A pressão de vapor de água na superfície e a temperatura do produto são constantes, logo as transferências de calor e de massa se compensam. Em geral, os materiais biológicos, como os alimentos, dificilmente apresentam período de velocidade constante de secagem. Isso ocorre devido à

estrutura interna do produto que oferece resistência à migração da água, fazendo com que a taxa de evaporação da água na superfície ao ambiente comumente seja superior à taxa de reposição desta umidade (Strumillo & Kudra, 1986; Somogyi, Ramaswamy & Hui, 1996; Blackadder & Nedderman, 2004; Park et al., 2007).

O período de velocidade decrescente de secagem é quando a água começa a ser deficiente na superfície e a troca de calor não é mais compensada, logo a temperatura do produto aumenta. É um período que depende das condições operacionais de secagem e o fator limitante é a migração interna de água. No final, o produto entra em equilíbrio com o ar e a velocidade de secagem é nula. Esse é o período que mais consome tempo e energia em um processo de secagem convectiva e, por isto, a maioria das pesquisas é direcionada para aperfeiçoar essa fase da secagem (Brennan et al., 1990; Fellows, 2006; Park et al., 2007).

De acordo com Fellows (2006), há vários fatores que controlam a taxa de secagem, que podem ser agrupados entre os relacionados às condições de processamento, à natureza do alimento e ao desenho do secador.

As características das frutas são diferentes entre si e as condições de secagem são muito diversas, fazendo com que as características dos processos de secagem em fornecer calor ao material sejam muito variadas. A secagem convectiva pode ser realizada em leito fixo ou móvel (leito fluidizado, leito de jorro), de acordo com a configuração do secador e o fluxo de ar quente sobre a amostra. Desse modo, a escolha do método e do tipo de secador deve ser levada em consideração, bem como as condições de funcionamento, com base nas propriedades físico-químicas das matérias-primas e sensibilidade térmica, assim como sobre as características desejadas dos produtos secos. Principalmente, quando se trata de alimentos com compostos bioativos, como as antocianinas, do grupo de compostos fenólicos, que são pigmentos sensíveis, instáveis e podem sofrer degradação (Brennan et al., 1990; Somogyi, Ramaswamy & Hui, 1996; Bobbio & Bobbio, 2003; Marreto, Freire & Freitas, 2006; Freire & Silveira, 2009; Damodaran, Parkin & Fennema, 2010; Sonawane & Arya, 2014; Karam et al., 2016; Udomkun et al., 2016).

2.5. Secagem em leito de jorro

O secador de leito de jorro foi desenvolvido inicialmente por Mathur & Gishler (1955), citado por Freire & Silveira (2009). A secagem utilizando esse leito móvel é uma tecnologia eficiente para secar materiais granulares, pastas e suspensões, além de possibilitar o recobrimento de partículas (Strumillo & Kudra, 1986; Brennan et al., 1990; Freire & Silveira, 2009).

A secagem em leito de jorro de diferentes geometrias, geralmente encontra-se na forma de coluna cilíndrica e base cônica. O processo de secagem é caracterizado por promover contato direto entre um fluido (em geral ar), material a ser seco e partículas inertes no leito, por movimento sistemático e cíclico com recirculação destas partículas com as amostras, caracterizando o regime do jorro. A estrutura desse sistema é definida pelo formato das partículas, bem como pelo seu tamanho e sua distribuição (Strumillo & Kudra, 1986). Assim como o material inicial antes da secagem, os produtos finais podem ser encontrados em diversas formas, variando desde um pó finamente disperso até grânulos e aglomerados (Ochoa-Martinez, Brennan & Nirjan, 1993; Lescano, 2009; Freire & Ferreira, 2009).

O secador de leito de jorro é dividido em três principais regiões (Figura 4). O jorro, no qual as partículas possuem movimento ascendente concorrente com a entrada de ar. O ânulo, no qual as partículas apresentam movimento descendente e com percolação contracorrente do ar. Por fim, a fonte, que é a região superior ao ânulo na qual as partículas movimentam-se desaceleradamente do jorro caindo no ânulo (Strumillo & Kudra, 1986).

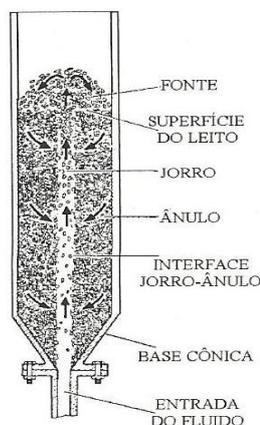


Figura 4. Diagrama esquemático das regiões do leito de jorro, de base cônica (FREIRE e SILVEIRA, 2009).

A secagem em leito de jorro proporciona altas taxas de transferência de calor e de massa para o sistema, pela mistura intensa e recirculação das partículas. O fato de a temperatura média das partículas ser mais baixa do que a temperatura do ar de secagem, o secador em leito de jorro possibilita secar soluções alimentícias que apresentam materiais termicamente sensíveis. Além disso, necessita-se de baixo investimento inicial e baixo custo operacional. As desvantagens do secador na secagem de materiais sólidos se referem às limitações específicas como o fato de não ser recomendado para materiais mecanicamente frágeis ou sensíveis e pelos problemas operacionais, tais como a aglomeração, que normalmente ocorre com materiais pegajosos, as instabilidades hidrodinâmicas do regime de jorro em função da umidade, temperatura e composição da matéria-prima, o acúmulo de produto na câmara de secagem e o difícil aumento de escala de câmaras maiores do que 1 m de diâmetro (Ochoa-Martinez, Brennan & Nirjan, 1993; Marreto, Freire & Freitas, 2006; Freire & Silveira, 2009; Dotto, Souza & Pinto, 2011).

Borges et al. (2016) realizaram a secagem em leito de jorro de bagaço de frutas tropicais, incluindo o jambolão, com ar na condição de 60 °C e 1,8 m/s durante 20 min em uma mistura de 60 g de resíduo de jambolão com 400 g de material inerte (polietileno de alto peso molecular) com ênfase na caracterização físico-química e na avaliação de compostos bioativos. Todavia, não avaliaram a cinética de secagem dos bagaços ou outras condições experimentais. Enquanto, MUSSI et al. (2015) avaliaram a secagem de resíduo de jambolão em leito de jorro sem partículas inertes em função da temperatura (60, 70 e 80 °C) e velocidade do ar (8, 9 e 10 m/s). Eles verificaram degradação das antocianinas influenciada pela temperatura e não pela velocidade do ar, no entanto, a atividade antioxidante foi mantida independente das variáveis do processo. O trabalho anterior sugeriu estudar condições com temperatura do ar em torno de 60 °C para minimizar essas reações de degradação e garantir estabilidade desses pigmentos antociânicos do resíduo de jambolão.

2.6. Secagem por liofilização

A liofilização é o processo pelo qual a água ou outro solvente é removido por sublimação a partir de um produto congelado para reduzir danos à estrutura

celular do alimento e originar canais para o vapor d'água sair do alimento e ser removido. Na secagem primária, os cristais de gelo formados são removidos por sublimação, sob pressão reduzida a vácuo, e o final desta etapa é constatado pela observação visual do desaparecimento da interface entre camada seca e camada congelada. Em seguida ocorre a etapa de dessecamento ou evaporação, com a eliminação da umidade que está fortemente ligada na sua estrutura do alimento. Nessa etapa, a umidade é reduzida a um nível baixo a fim de assegurar em longo prazo a preservação do produto (Brennan et al., 1990; Franks, 1998; Fellows, 2006).

A secagem por liofilização é referência para secar produtos sensíveis ao calor, oxigênio pelo fato de ocorrer em baixas temperaturas e pressões, além de remover a umidade por sublimação (Brennan et al., 1990; Franks, 1998; Ratti, 2001; Fellows, 2006; Freire & Silveira, 2009; Zorić et al., 2015).

A liofilização apresenta maiores vantagens do que qualquer outro método de secagem em produzir produtos com alta porosidade, capacidade em manter a qualidade nutricional do produto, sabor superior, retenção de cor e aroma e melhores propriedades de reidratação. Em específico aos compostos bioativos presentes nos alimentos, a liofilização permite a maior retenção. Em virtude de suas vantagens, muitos trabalhos na literatura utilizam a liofilização para secar frutas. Porém, a desvantagem da liofilização é alto consumo de energia associado à operação do sistema de refrigeração e vácuo, devido ao longo tempo de secagem pela baixa taxa de secagem do material (Somogyi, Ramaswamy & Hui, 1996; Hammami & René, 1997; Ratti, 2001; Karam et al., 2016; Michalska et al., 2016). Por isso, o estudo das características físicas do pó é importante, pois elas estão relacionadas ao comportamento do material, o que leva ao aperfeiçoamento dos processos industriais.

2.7. Parâmetros de qualidade de produtos secos

Os processos de secagem, as condições de armazenamento e as características da embalagem (temperatura, umidade, bem como exposição à luz e ao oxigênio) podem causar alterações físicas, estruturais, químicas e biológicas de um produto seco e interferir na conservação dos mesmos. Dessa maneira, propriedades físicas (densidade, volume, solubilidade, molhabilidade) e os

atributos de qualidade do produto seco, tais como cor, aroma, textura, sabor e valor nutricional (devido à perda de nutrientes, fitoquímicos e atividades) são afetados; por isso a necessidade em avaliar e controlar os processos e suas condições (Somogyi, Ramaswamy & Hui, 1996; Fellows, 2006; Park et al., 2007; Zorić et al., 2015; Karam et al., 2016; Udomkun et al., 2016).

A cor dos alimentos é um dos atributos de qualidade regida pelas alterações químicas, bioquímicas, microbianas e físicas que ocorrem durante o crescimento, maturação, manipulação pós-colheita e processamento (Teixeira & Ferreira, 2003; Chong et al., 2013). A cor é um indicador da severidade do tratamento utilizado e pode ser usada para prever a deterioração da qualidade resultante de um processamento, como a secagem, ou até de um armazenamento, por exemplo. A medição de cor também é uma medida indireta de outros atributos de qualidade, tais como sabor e conteúdo de pigmentos (Pathare, Opara & Al-Said, 2013). Uma das mudanças que ocorre durante a maturação dos frutos é em relação à coloração, cuja cor típica de cada fruto deve-se geralmente ao desaparecimento da clorofila e à síntese de pigmentos (Awad, 1993; Mozetič et al., 2004; Oliveira et al., 2015). Esses pigmentos, como foram relatados anteriormente, são sensíveis e os produtos secos com cor devem ser armazenados e embalados em condições adequadas. Logo, o desafio da ciência é minimizar as reações de degradação química, mas também maximizar a conservação de nutrientes benéficos durante o armazenamento. Assim, além das condições de armazenamento, as propriedades dos materiais de embalagem desempenham um papel importante para a estabilidade da vida útil dos produtos secos (Udomkun et al., 2016).

Portanto, partes do fruto jabolão e o resíduo de seu despulpamento, fontes valiosas de compostos bioativos, na forma em pó podem ser incorporados no desenvolvimento de novos produtos alimentícios, farmacêuticos e de cosméticos. A fim de melhorar sua cor, sabor e, ao mesmo tempo, fornecer ao corpo humano os componentes adicionais relacionados à saúde. Considerando tudo isso, é importante selecionar e adequar o método de secagem e o tipo de secador, bem como as condições de armazenamento e embalagem, para minimizar todos os fatores que afetam negativamente a qualidade do produto final e garantir a sua estabilidade.

3. OBJETIVOS

3.1. *Objetivo Geral*

O objetivo geral dessa pesquisa foi realizar o estudo do fruto *Syzygium cumini* (Myrtaceae), a fim de avaliar o efeito da maturação, características físico-químicas, secagem e estabilidade dos produtos secos.

3.2. *Objetivos Específicos*

- Fazer comparação entre os quatro estádios de maturação do fruto jambolão das frações comestíveis (FCs) e sementes (SEMs) do jambolão quanto à:
 - Caracterização física e composição química;
 - Avaliação da cinética de secagem por liofilização;
 - Determinação da atividade antioxidante pelo método de DPPH• por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE);
- Avaliação da estabilidade da cor e antocianinas totais das FCs liofilizadas durante o armazenamento em temperatura ambiente em duas embalagens;
- Avaliação da estabilidade de antocianinas totais e compostos fenólicos do resíduo de jambolão em diferentes tipos de secadores ao longo do tempo.

4. TRABALHO 1: Liofilização de frações comestíveis e sementes de jambolão: efeito da maturação na caracterização físico-química, características físicas e cinética de secagem

Resumo

Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da maturação nas características físico-químicas e na cinética de liofilização das frações comestíveis (FC) e sementes (SEM) de frutos de jambolão (*Syzygium cumini* L.) em quatro estádios de maturação. Também foi explorada a técnica de fotoacústica na avaliação qualitativa da presença de compostos bioativos e a ressonância paramagnética eletrônica (RPE) na quantificação da atividade antioxidante (AAOX) usando o método de sequestro do radical DPPH*. A RPE mostrou ser uma técnica sensível para avaliar AAOX das FCs. O teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante aumentaram em função da maturação para as sementes. A FC dos frutos imaturos apresentou maior teor de compostos fenólicos e maior atividade antioxidante do que os estádios mais maduros. No entanto, não foram detectadas antocianinas nos frutos imaturos (verdes), mas seus teores aumentaram com o amadurecimento. A complexidade de composição química da FC madura, em virtude da maior concentração de açúcares redutores, interferiu nas características físicas do pó liofilizado. A redução de umidade em função do tempo de secagem foi mais rápida para frutos imaturos (57 h) em comparação aos frutos maduros (108 h). A fotoacústica complementou as análises de colorimetria e quantificação de antocianinas e fenólicos, permitiu identificar a presença dos pigmentos e foi possível verificar a mudança de coloração durante a maturação pela presença de compostos bioativos em geral.

Palavras-chave: *Syzygium cumini*, maturação, secagem, atividade antioxidante, ressonância paramagnética eletrônica, fotoacústica.

4.1. INTRODUÇÃO

Em 2009, o Ministério da Saúde elaborou a Relação Nacional de Plantas Medicinais de Interesse ao SUS (RENISUS), constituída de 71 espécies vegetais com potencial de avançar nas etapas da cadeia produtiva e de gerar produtos terapêuticos de interesse do Ministério da Saúde do Brasil (Brasil, 2009). O Jambolão (*Syzygium cumini* L.) está incluído na RENISUS e tem despertado interesse governamental e científico nos últimos anos por apresentar propriedades biológicas (antifúngica, antibacteriana e alta atividade antioxidante) em virtude da presença de compostos nutracêuticos, como carotenoides e compostos fenólicos (flavonoides, ácido elágico, taninos, e antocianinas) (Grover,

Vats & Rathi, 2000; De Brito et al., 2007; Veigas et al., 2007; Faria, Marques & Mercadante, 2011; Ayyanar & Subash-Babu, 2012; Sari et al., 2012).

A atividade antioxidante é a capacidade de um ou mais compostos bioativos prevenir danos oxidativos com a neutralização dos radicais livres e espécies reativas. Então, são de suma importância estudos realizados com antioxidantes naturais, contidos em frutas e vegetais, para benefícios da saúde humana. A atividade antioxidante é determinada por vários métodos já estabelecidos, sendo o método do sequestro do radical livre estável DPPH• o mais utilizado (Moure et al., 2001; Oroian & Escriche, 2015; Shahidi & Zhong, 2015). Alguns trabalhos têm proposto a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) para detectar os radicais livres e avaliar sua taxa de desaparecimento quando em contato com uma amostra que contenha substâncias que apresentem atividade antioxidante (Noda et al., 2002; Polovka, Brezová & Stasko, 2003; Santos et al., 2009). Esta técnica apresenta grande sensibilidade e se mostra a mais seletiva na quantificação de radicais, visto que detecta diretamente a presença de spins desemparelhados. Além disso, apresenta vantagens como a utilização de pequenas quantidades de amostras (20 a 100 mg), na forma sólida ou líquida, rapidez da análise (alguns minutos), além de realizar medidas não destrutivas (Bernardes, 1966; Yordanova et al., 2006).

As antocianinas são os pigmentos responsáveis pela coloração do fruto maduro de jambolão. São pigmentos do grupo de compostos fenólicos, solúveis em água, não tóxicos e o forte potencial corante dos mesmos poderia viabilizar a sua incorporação em sistemas alimentícios, possibilitando a utilização como corantes naturais. No entanto, são pigmentos relativamente instáveis. Sua instabilidade se torna um problema em processos de extração, processamento e armazenamento por sofrerem degradação por causa dos fatores luz, oxigênio, umidade e temperatura (Hendry & Houghton, 1992; Bobbio & Bobbio, 2003; Veigas et al., 2007; Damodaran, Parkin & Fennema, 2010; Ayyanar & Subash-Babu, 2012).

A secagem por liofilização é considerada como referência para secar produtos sensíveis ao calor, produzindo produtos com alta porosidade, qualidade nutricional inalterada, sabor superior, retenção de cor e aroma e melhores

propriedades de reidratação (Somogyi, Ramaswamy & Hui, 1996; Hammami & René, 1997; Ratti, 2001). Por isso, o estudo das características físicas do pó é importante, pois elas estão relacionadas ao comportamento do material, o que leva ao aperfeiçoamento dos processos industriais (Barbosa-Cánovas & Juliano (2005), citados por Tonon, 2009).

A liofilização é o processo pelo qual a água ou outro solvente é removido por sublimação a partir de um produto congelado para reduzir danos à estrutura celular do alimento e originar canais para o vapor d'água sair do alimento e ser removido. Na secagem primária, os cristais de gelo formados são removidos por sublimação, sob pressão reduzida a vácuo, e o final desta etapa é constatado pela observação visual do desaparecimento da interface entre camada seca e camada congelada. Em seguida ocorre a etapa de dessecção ou evaporação, com a eliminação da umidade que está fortemente ligada na sua estrutura do alimento. Nessa etapa, a umidade é reduzida a um nível baixo a fim de assegurar em longo prazo a preservação do produto (Brennan et al., 1990; Franks, 1998; Fellows, 2006).

Vale salientar que a maturação dos frutos é uma sequência de mudanças bioquímicas, fisiológicas e estruturais, conduzindo a um estado que os torna comestíveis. As principais transformações se refletem nos atributos de qualidade dos frutos, tais como modificação dos pigmentos, textura, sabor e aroma (Awad, 1993; Chitarra & Chitarra, 2005). Sendo assim, a composição dos frutos ao longo da maturação pode influenciar na secagem, além das características físicas dos frutos em pó secos.

Trabalhos na literatura têm avaliado diferentes estádios de maturação da polpa do fruto jambolão em relação à sua composição e à atividade antioxidante (Patel & Rao, 2014; Lestario et al., 2017). Outros têm analisado a influência do amadurecimento sobre acumulação de antocianinas em frutas, além de avaliarem compostos fenólicos, tanto da fração comestível quanto da semente, que contribuem muito provavelmente para a sua biossíntese e influenciam na atividade antioxidante (Benherlal & Arumughan, 2007; Luzia & Jorge, 2009; Mozetic et al., 2004; Usenik, Štampar & Veberic, 2009; Pinelli et al., 2011). Um fato relevante a se observar é que em virtude da composição ou atividade funcional de parte do fruto (FC e SEM) ou ainda o estádio de maturação, existem

diversas aplicações para produção de um ingrediente nutracêutico e também da possível aplicação como corante natural (Lestario et al., 2017).

A espectroscopia fotoacústica tem sido utilizada para detectar compostos, como pigmentos, que absorvem luz em determinados comprimentos de onda, o que possibilita monitorar a maturação de frutos por meio de mudanças nos espectros devido à modificação dos pigmentos entre os estádios. Esta técnica apresenta vantagens de não ter necessidade de preparação da amostra para isolamento de grupos de substâncias, visto que detecta diretamente a absorção da amostra. Além disso, torna-se possível o uso de materiais tanto opacos como pouco absorvedores, nas formas de gel, de pó ou amorfa, situações em que a espectroscopia convencional não é adequada (Rosencwaig & Gersho, 1976; Correa et al., 2011; Mussi et al., 2015).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da maturação de frações comestíveis e sementes do fruto jambolão nas características físico-químicas e na cinética de secagem por liofilização, além de avaliar a presença de pigmentos explorando a espectroscopia fotoacústica, e a atividade antioxidante com a técnica de ressonância paramagnética eletrônica.

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1. Matéria-prima

Os frutos do jambolão foram coletados manualmente no campus da UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, no período entre fevereiro e março de 2016. Os frutos foram divididos em quatro estádios de maturação, de acordo com a coloração de sua casca por observação visual: EI - casca verde, EII - casca verde e rosa, EIII - casca rosa e roxo claro, EIV - casca roxa escura e preta (Figura 5). Eles foram selecionados, higienizados, sanitizados e armazenados no freezer a -20°C em embalagens transparentes com zíper (plástico 100% polietileno de baixa densidade (PEBD) – Talge, Brasil). O despulpamento foi manual com os frutos ainda congelados, separando em duas porções: fração comestível (FC), que corresponde à casca e à polpa, e semente (SEM).

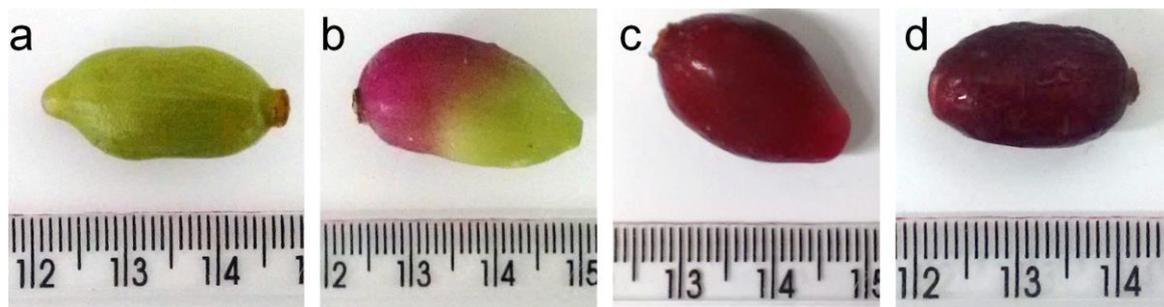


Figura 5. Frutos de jambolão nos quatro estádios de maturação: (a) EI; (b) EII; (c) EIII e (d) EIV.

4.2.2. Liofilização

As FCs e SEMs dos quatro estádios de maturação foram acondicionadas em frascos PET, padronizados no mesmo tamanho, as quais foram colocadas nos frascos do liofilizador (LIOTOP, L202) protegidos da luz. A liofilização, conduzida sob temperatura de -50°C e pressão de vácuo abaixo de $500\ \mu\text{Hg}$, foi realizada até obtenção de massa constante das amostras. A umidade (X) e atividade de água (A_w) das FCs e SEMs dos quatro estádios de maturação do jambolão foram avaliadas antes e após o processo de secagem por liofilização. A determinação do teor de umidade foi realizada pelo método 925.23 da AOAC (1998) em estufa a 105°C por 24 h. A análise de A_w foi realizada a 25°C com o medidor do ponto de orvalho (AquaLab 4 TEV, Decagon).

A cinética de secagem por liofilização foi avaliada de acordo com o modelo de regressão não linear proposto por Lewis (Equação 1).

$$\text{RU} = \exp(-k \cdot t) \quad (1)$$

Sendo que RU é a razão de umidade adimensional, isto é: $\text{RU} = \frac{X_t - X_e}{X_0 - X_e}$, na qual X_t é o teor de umidade em qualquer tempo de secagem, X_e é o teor de umidade na condição de equilíbrio e X_0 é o teor de umidade inicial, t é o tempo de secagem (h) e k é a constante de secagem (h^{-1}).

As FCs e SEMs liofilizadas dos quatro estádios de maturação foram trituradas em um processador (Proficook, 200 W), cujo copo foi envolvido com uma barra de gel congelada com a finalidade de reduzir a temperatura na hora do processamento das amostras. O tempo de processamento foi de 20 s para as FCs e 30 s para as SEMs. Posteriormente, as amostras foram peneiradas em peneira da série Tyler (mesh 25, abertura de 0,71 mm) e armazenadas no freezer a -20°C em embalagens com zíper (Tradbor, linha TradPouch) até a realização

das análises. Essa embalagem é feita de um filme de duas camadas, composto de poliéster metalizado na camada externa e polietileno na camada interna.

4.2.3. Caracterização dos frutos e das FCs e SEMs liofilizadas

Caracterização morfométrica dos frutos e composição físico-química das FCs e SEMs

Os frutos de jambolão nos quatro estádios de maturação foram caracterizados quanto à massa, à largura e ao comprimento, com auxílio de uma balança semianalítica e um paquímetro medindo em três pontos do fruto (extremidades e metade).

Foi feita a avaliação da caracterização físico-química das FCs e SEMs dos frutos *in natura* dos quatro estádios de maturação quanto ao pH, sólidos solúveis totais (SST), acidez total, lipídios (método Bligh & Dyer), cinzas e proteínas (método Kjeldhal) (AOAC, 1998). A quantidade de carboidratos totais das FCs e SEMs foi calculada pela diferença em relação aos valores de umidade, cinzas, lipídios e proteínas.

Açúcares

Os extratos das FCs e SEMs do jambolão dos quatro estádios de maturação para análise de açúcares por HPLC foram preparados na proporção 1:10 (amostra:solvente água ultrapura), agitados por 2 min no vórtex (160 rpm) e centrifugados por 10 min. Em seguida, os sobrenadantes dos extratos foram colocados em outro tubo, separados das biomassas de FCs e SEMs, que foram armazenadas no freezer para posteriormente serem realizadas as leituras das amostras por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para quantificação de açúcares, como sacarose, glicose e frutose. O modelo utilizado foi HPLC System, modelo YL9100 (YL Instrument Co., Ltda., Korea), utilizando uma coluna Rezex RCM – Monosaccharide Ca^{+2} (8%) (*Phenomenex*). A fase móvel utilizada foi água Milli-Q com um fluxo de $0,6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. A temperatura da coluna foi mantida a 40°C . O detector utilizado foi o Índice de Refração. Uma curva de calibração foi obtida com um intervalo de linearidade dos compostos analisados entre 1 a $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ obtendo um coeficiente de correlação R^2 de 0,999.

Antocianinas Totais

A determinação do teor de antocianinas totais das FCs nos estádios II, III e IV foi realizada pelo método do pH diferencial. A extração dos pigmentos antociânicos foi realizada de acordo com Fuleki & Francis (1986) com modificações. Pesou-se em torno de 0,5 g de FC liofilizada e adicionou-se 5 mL de solvente extrator (metanol – proporção amostra:solvente 1:10) e HCl suficiente para ajustar o pH do meio para 2,0. Em seguida, as amostras foram agitadas por 5 min em vórtex (120 rpm), ficaram 30 min no ultrassom e por último foram centrifugadas por 10 min. O material então foi deixado em repouso por 24 h sob refrigeração, ao abrigo de luz, para a extração. No dia seguinte, o material foi centrifugado novamente por 10 min e retirou-se o sobrenadante. Dessa forma, o sobrenadante, isto é, extrato das FCs de jambolão foi utilizado para análise do teor de antocianinas. As soluções tampão pH 1,0 e pH 4,5 foram preparadas. As amostras passaram por uma diluição na proporção de 1:10 antes de adicionar o tampão pH 1,0. Assim, foram adicionados 800 µL de cada tampão (pH 1,0 e pH 4,5) a 200 µL do extrato. Os extratos, após o preparo com os tampões, foram deixados em repouso por 1 h ao abrigo de luz e, posteriormente, a absorbância das soluções nos dois pHs foi determinada pela leitura em espectrofotômetro (ThermoScientific, Genesys 105 UV-VIS) nos comprimentos de onda de 520 e 700 nm, respectivamente.

A concentração das antocianinas totais foi calculada como equivalente a cianidina-3-glicosídeo ($\text{mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$ bs) de acordo com Lee et al. (2005) (Equação 2).

$$\text{Antocianinas Totais (mg/100g bs)} = \frac{A * PM * FD * 1000}{\varepsilon * 1} * 10 \quad (2)$$

fração de sólidos

Sendo A o valor da absorbância calculado pela diferença: ($A_{520\text{nm}} - A_{700\text{nm}}$) pH 1,0 - ($A_{520\text{nm}} - A_{700\text{nm}}$) pH 4,5; PM o peso molecular da cianidina-3-glicosídeo ($449,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); FD o fator de diluição; 1000 o fator para conversão de g para mg e ε o coeficiente de extinção molar (26.900).

Compostos Fenólicos Totais

O teor de compostos fenólicos totais foi determinado pelo método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu utilizando ácido gálico como padrão de referência. A curva padrão foi baseada em diferentes concentrações de ácido gálico. A partir de uma solução estoque de $500 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de ácido gálico em metanol foi construída uma curva padrão com os seguintes pontos: 10, 25, 50, 100, 200 e $250 \mu\text{g.mL}^{-1}$. As amostras utilizadas de FCs e SEMs dos quatro estádios de maturação consistiram em extratos vegetais na concentração de 10 e 1 mg.mL^{-1} , respectivamente, dissolvidas em metanol acidificado (pH em torno de 2,0). O extrato utilizado foi o mesmo para determinação de antocianinas totais.

O método modificado de Folin-Ciocalteu (Singleton et al., 1999) consistiu em transferir $1000 \mu\text{L}$ do solvente utilizado (metanol), $100 \mu\text{L}$ de amostra (curva padrão e extratos) e $100 \mu\text{L}$ do reagente de Folin-Ciocalteu em tubos. Após a homogeneização, esses reagentes ficaram em repouso por 5 minutos e adicionados $1000 \mu\text{L}$ de solução de carbonato de sódio a 7%. Os tubos foram deixados em repouso por 2 h, ao abrigo da luz e, na sequência, foi feita a leitura da absorbância em 760 nm em espectrofotômetro (ThermoScientific, Genesys 105 UV-VIS). Um reagente branco (metanol e reagente Folin-Ciocalteu) foi preparado nas mesmas condições. Os resultados foram expressos em mg GAE.100g^{-1} (GAE: equivalente em ácido gálico).

Espectroscopia Fotoacústica

A radiação foi fornecida por uma lâmpada de xenônio (600 W, Oriel Corporation) que, após passar por um monocromador (Oriel Corporation, 77 250), é modulada mecanicamente (SR540 chopper) em 17 Hz. O feixe modulado e monocromático atinge então a célula fotoacústica convencional (MTEC), na qual está presente a amostra (aproximadamente 5 g, espessura 3 mm), gerando assim as ondas acústicas detectadas pelo microfone. O sinal fotoacústico é registrado por um amplificador síncrono (Stanford, SR830) em varreduras de 300 a 700 nm, com passo de 1 nm.

Os espectros fotoacústicos foram obtidos para as FCs e SEMs liofilizadas dos quatro estádios do fruto de jambolão, normalizados com o sinal fotoacústico do *carbon black*. Uma vez que o sinal fotoacústico é proporcional à absorção do

material para cada comprimento de onda da radiação incidente, o espectro pode revelar a presença de vários centros absorvedores. Neste caso, a análise de dados é realizada com base nos respectivos picos centrais de absorção. As medidas foram realizadas em triplicata para cada amostra e o espectro considerado foi uma média das repetições.

Atividade antioxidante (AAOX)

A atividade antioxidante foi determinada pelo método do sequestro do radical livre estável DPPH[•] (2,2-difenil-1-picrilidrazila) em contato com o extrato das FCs do jambolão em diferentes concentrações nos quatro estádios de maturação por ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Os extratos das FCs e SEMs dos quatro estádios de maturação do jambolão foram preparados em tubos com 40 mg de amostra liofilizada em 10 mL de metanol (4 mg.mL⁻¹). Os tubos com os extratos foram agitados de forma contínua por 2 min no vórtex (Velp Scientifica, mod. ZX3 -120 rpm), depois foram colocados por 10 min no ultrassom (Unique, USC1400) e em seguida foram centrifugados (Centribio, 80-2B) por 1 min (~3200 rpm). Então, os sobrenadantes foram colocados em outros tubos separados da biomassa dos extratos. Foi necessário diluir os extratos das FCs dos E I, II e III e SEM de todos os estádios a partir da concentração inicial do extrato de 4 mg.mL⁻¹ para a concentração de 1 mg.mL⁻¹. A solução metanólica do radical livre DPPH foi preparada na concentração 0,25 mg.mL⁻¹ (Brand-Williams, Cuvelier & Berset, 1995).

As diferentes concentrações dos extratos (E I: 0,025; 0,05; 0,075; 0,10; 0,125; 0,17; 0,25 mg.mL⁻¹; E II: 0,0125; 0,025; 0,05; 0,075; 0,10; 0,125; 0,17; 0,25 mg.mL⁻¹; E III: 0,025; 0,05; 0,075; 0,10; 0,125; 0,17; 0,25; 0,4 mg.mL⁻¹ e E IV: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,4 mg.mL⁻¹) de todas as FCs do jambolão e das SEMs (E I, E II, E III, E IV: 0,025; 0,037; 0,05; 0,063; 0,075; 0,09; 0,125 mg.mL⁻¹) em metanol foram misturadas com uma quantidade fixa de DPPH[•] na proporção 1:1 (concentração do extrato:solução de DPPH[•]) para cada estágio de maturação, em triplicata. O tempo de reação para avaliação da atividade antioxidante foi de 1 h sob agitação no vórtex (100 rpm). Em seguida, foram realizadas as medidas na RPE, na qual as amostras ao serem transferidas para um tubo capilar, lacrado em ambos os lados com parafilm, e colocado dentro de um tubo quartzo padronizado

da RPE para finalmente o conjunto ser levado à cavidade ressonante do espectrômetro.

Em paralelo foram realizadas leituras no espectrofotômetro (ThermoScientific, Genesys 105 UV-VIS) no comprimento de onda de 515 nm para diferentes concentrações dos extratos da FC e SEM do estádio maduro (EIV) com o radical DPPH[•]. Uma medida de referência padrão (DPPH_{padrão}) foi realizada na mesma proporção 1:1 (metanol:solução de DPPH[•]). A Figura 6 mostra a absorção máxima 515 nm do padrão do DPPH[•] (DPPH_{padrão}). As medidas para cada padrão e concentração foram feitas em temperatura ambiente (~25 °C) e em triplicata para cada estádio e o resultado apresentado da atividade antioxidante corresponde à média.

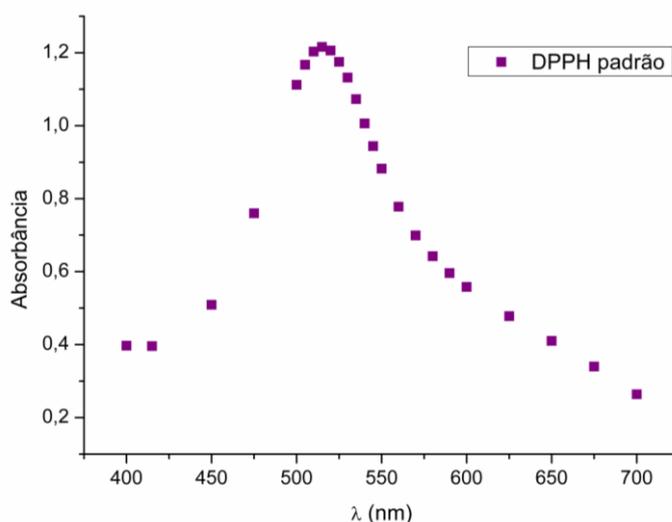


Figura 6. Absorbância do padrão de DPPH em função do comprimento de onda (λ nm).

O controle do espectrômetro de RPE (Bruker EleXsys E500) na banda-X foi realizado por meio de uma interface com um computador e software com a escolha dos parâmetros de aquisição do espectro em relação a quantidade, tempo e largura de varreduras (três vezes de 60 s, 200 gauss), amplitude e frequência de modulação (5 gauss e 100 KHz) e potência de micro-ondas (2.5 mW).

O espectro característico do DPPH[•] está apresentado na Figura 7a. A curva de absorção (Figura 7b) pode ser obtida a partir da integral do espectro, uma vez que o sinal de RPE é registrado sob a forma da primeira derivada da curva de absorção, em virtude do campo de modulação. A intensidade do sinal de

RPE é calculada pela área sob a curva de absorção, que é a segunda integral do espectro (Figura 7c) e é proporcional à concentração do radical livre. A AAOX pode ser avaliada com relação ao decaimento da intensidade do sinal de RPE com o aumento da concentração do extrato (Bartoszek & Polak, 2016).

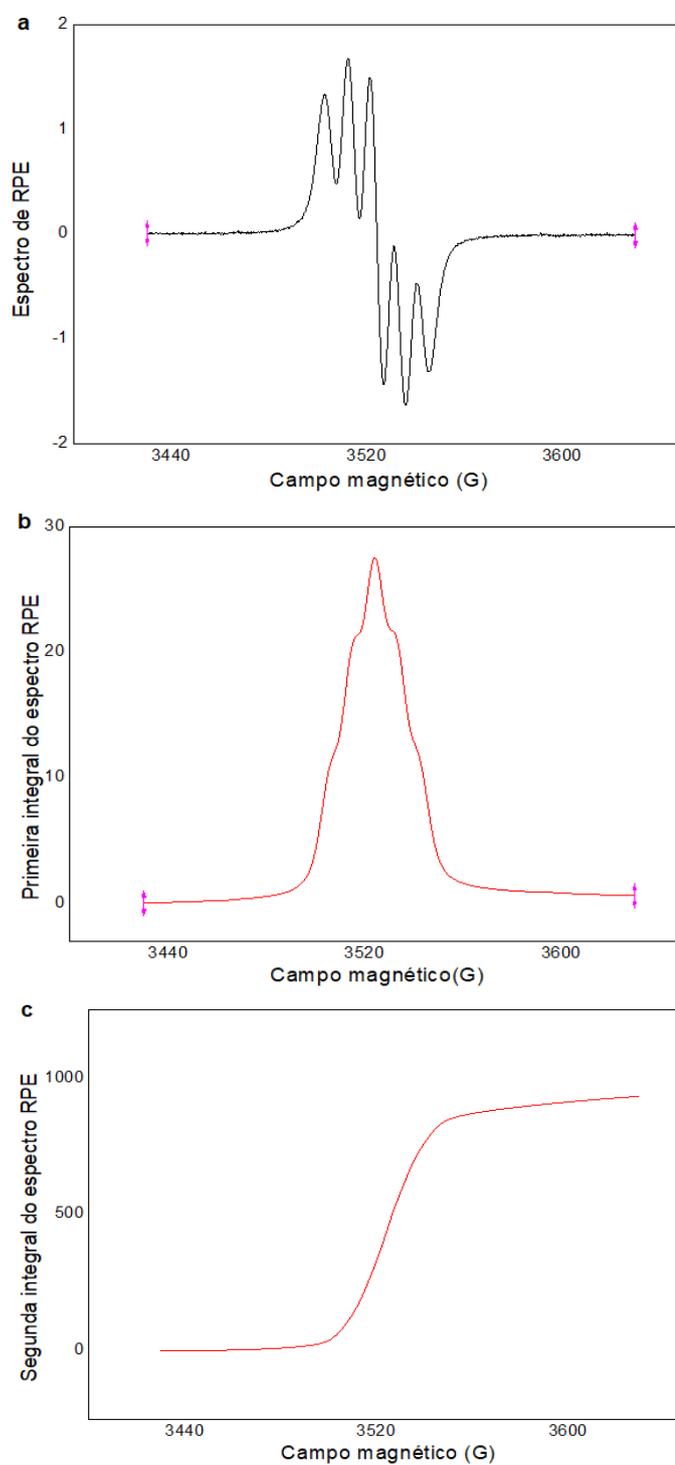


Figura 7. Curvas de RPE para o radical livre DPPH[•]: (a) Espectro de RPE, (b) primeira integral do espectro e (c) segunda integral do espectro RPE.

A AAOX foi determinada pela porcentagem de inibição de oxidação do DPPH• pelos extratos das FCs do jambolão baseada nos valores das absorvâncias por espectroscopia de absorção no UV-Visível e intensidade do sinal do radical livre por RPE. Para o cálculo de atividade antioxidante utilizam-se valores da segunda integral da curva gerada pelo espectro do DPPH_{padrão} e dos extratos (Equação 3).

$$AAOX = \frac{\text{Área ou Abs}_{\text{DPPH padrão}} - \text{Área ou Abs}_{\text{extratos}}}{\text{Área ou Abs}_{\text{DPPH padrão}}} \times 100 \quad (3)$$

Vale ressaltar que as concentrações dos extratos dos EIV da FC e SEM no ensaio de AAOX por espectrometria foram corrigidas, multiplicando por 2 para comparar os métodos por espectrometria e RPE. Isso porque a concentração do DPPH• utilizado nos ensaios da RPE foi o dobro da concentração utilizada nos ensaios espectrométricos por UV.

A partir dos resultados da AAOX das FCs, em função das concentrações dos extratos, foi feita a interpolação das curvas para cada estágio de maturação, em triplicata, a fim de encontrar a concentração do extrato do antioxidante (mg.mL^{-1}) necessária para reduzir em 50% o radical DPPH•, isto é, o IC₅₀. Posteriormente, a média foi calculada para cada estágio de maturação da FC do jambolão.

Densidade *bulk* solta e empacotada

A densidade *bulk* é a razão entre a massa e o volume de partículas que ocupam um volume conhecido, e foi medida com auxílio de uma proveta graduada de 25 mL. A densidade *bulk* solta (ρ_{bs}) foi determinada pelo volume de partículas em arranjo normal que ocuparam um volume com os espaços vazios entre o material. Enquanto a densidade *bulk* empacotada (ρ_{be}) foi determinada após compactação (batendo-se a proveta 50 vezes sobre a bancada). Ou seja, a densidade *bulk* empacotada desconsidera todos os espaços vazios entre o material. Os valores de densidade *bulk* solta e empacotada servem para o cálculo do índice de Carr (Equação 4) (Godoi *et al.*, 2011).

$$\text{Índice de Carr} = 100 \times \left(1 - \frac{\rho_{bs}}{\rho_{be}} \right) \quad (4)$$

Solubilidade

A solubilidade da amostra seca foi determinada seguindo o método descrito por Eastman & Moore (1984), modificado por Cano-Chauca *et al.* (2005). FCs e SEMs liofilizadas e água destilada (0,4 g amostra:40 mL água) foram misturados em um agitador magnético a 2500 rpm por 5 minutos e centrifugados a 3000 rpm por 5 minutos. Uma alíquota do sobrenadante (25 mL) foi transferida para um béquer, previamente pesado, e seco em estufa a 105 °C por 5 h. Antes de a amostra ir para a estufa, a mesma foi concentrada em uma chapa aquecedora por 40 min a 150 °C. A solubilidade em água foi calculada assim como descrito por Chung (2016) pela diferença de massa entre as amostras antes e após a secagem.

Molhabilidade

A molhabilidade das amostras em pó foi determinada pelo tempo necessário para que uma amostra em pó fosse totalmente molhada por água. A amostra foi acondicionada em um dispositivo, como mostra a Figura 8, conforme proposto por Hoge Kamp & Schubert (2003). Esse dispositivo é composto de um cilindro de acrílico de 80 cm³, o qual foi preenchido com água destilada, e um compartimento para a amostra em pó, cuja base apresenta uma lâmina munida de um sistema de acionamento por meio elástico. Depois do preenchimento deste compartimento com 3 g de amostra, o sistema elástico foi acionado e a lâmina foi deslocada. O tempo de molhamento foi considerado até quando não foi mais observada a presença de material em pó na superfície do líquido.



Figura 8. Dispositivo em acrílico para análise de molhabilidade das amostras em pó.

Cor

A análise de cor foi realizada por meio do colorímetro de Hunter (HunterLab MiniScan XE Plus) calibrado com placas refletivas preta e branca, com leituras expressas pelos parâmetros de cor CIE L^* , a^* e b^* . O parâmetro L^* corresponde à luminosidade, o a^* verde/vermelho e o b^* azul/amarelo. A partir dos dados dos parâmetros a^* e b^* (coordenadas retangulares) foi feito o sistema L^*C^*h para encontrar o Cromo C^* e ângulo de tonalidade Hue (coordenadas cilíndricas) (Minolta, 1998). Cerca de 10g de amostra foi colocada em cubeta de cristal acima de um orifício de encaixe sobre a lente do colorímetro e tampadas superiormente com um cilindro de metal preto, para evitar a influência da luz no momento da leitura. As leituras foram feitas em quatro ângulos distintos, a cada 90° (posição 1, 3, 5 e 7), realizando a rotação da cubeta, obtendo uma média de cada amostra. Para minimizar efeito do material da cubeta e da tampa, foram realizadas leituras somente da cubeta de cristal tampada com o cilindro de metal preto (branco) nos mesmos ângulos, com intuito de ser subtraída da leitura da amostra mais cubeta, para cada parâmetro, ao final de todo processo.

4.2.4. Tratamento estatístico

Os dados da caracterização morfométrica dos frutos de jambolão dos quatro estádios de maturação, caracterização físico-química (pH, SST, acidez, lipídios, cinzas e proteínas, umidade, atividade de água, açúcares, antocianinas totais, compostos fenólicos, parâmetros de cor L^* , a^* , b^* , C^* , ângulo de tonalidade Hue), IC_{50} dos extratos, caracterização física das FCs e SEMs do jambolão (densidade bulk solta e empacotada, solubilidade, molhabilidade), constante de secagem (parâmetro k), coeficientes de determinação (R^2) e qui-quadrado (χ^2) do ajuste da cinética de secagem do modelo de Lewis foram avaliados pelo teste comparativo de médias de Tukey ($p \leq 0,05$) usando o *XLStat*. Os resultados apresentados são valores médios de no mínimo três repetições.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Caracterização morfométrica dos frutos

A caracterização morfométrica dos frutos de jambolão em quatro estádios de maturação está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização morfométrica dos frutos de jambolão nos quatro estádios de maturação

Estádio de maturação do jambolão	Massa (g)	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Rendimento de FC (%)
I	1,8 ± 0,5 b	21,3 ± 2,0 a	9,4 ± 1,4 c	41
II	2,3 ± 0,7 b	21,7 ± 2,3 a	10,8 ± 1,6 b	50
III	2,3 ± 0,8 b	21,0 ± 2,0 a	11,3 ± 1,6 b	61
IV	3,8 ± 1,6 a	22,8 ± 3,5 a	13,0 ± 2,0 a	76

Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si para $p \leq 0,05$ pelo teste de Tukey.

Sabe-se que a maturação e a senescência ocorrem após o fruto se desenvolver e atingir o tamanho máximo na planta. Não foi observada diferença no comprimento dos frutos de jambolão ao longo do amadurecimento (Tabela 1). Os frutos maduros (EIV) apresentaram maior massa e largura em relação aos demais frutos de outros estádios (EI, EII e EIII). Uma vez que o aumento do volume e do peso do fruto é característico de seu crescimento, com o aumento da densidade celular que se dá ao longo do seu amadurecimento. A parte carnosa e comestível do fruto é geralmente composta por tecidos que acumulam água e compostos, orgânicos e inorgânicos, os quais contribuem para que o fruto seja consumido no estágio maduro (Awad, 1993). Por isso, o rendimento de FC no fruto jambolão aumenta de 41 para 76% em função do estágio de maturação.

4.3.2. Caracterização físico-química das FCs e SEMs do jambolão

A Tabela 2 apresenta a caracterização físico-química das FCs do jambolão nos quatro estádios de maturação.

Em relação à caracterização físico-química da FC de jambolão apresentada na Tabela 2, a FC do fruto imaturo (EI) apresentou menor umidade (81%) em relação aos demais estádios de maturação do jambolão (86-88), em razão do acúmulo de água nos tecidos ao longo do crescimento do fruto (Awad, 1993; Chitarra & Chitarra, 2005). A Aw foi superior a 0,98 em todos os estádios de maturação, característica de frutas, o que contribui à deterioração e ao desenvolvimento de microrganismos patogênicos (Damodaran, Parkin & Fennema, 2010). O pH ficou mais baixo e aumentou a acidez total nos estádios mais avançados de amadurecimento (EIII e EIV) em virtude da presença dos

compostos fenólicos que são ácidos e contribuem com a acidez e adstringência do fruto. O teor de SST, utilizado para indicar o grau de maturação de frutos, aumentou em função do amadurecimento do mesmo. O teor de proteínas também aumentou com o amadurecimento do fruto, possivelmente pela ligação que elas têm com compostos fenólicos (Chitarra & Chitarra, 2005). O teor de cinzas, referente, aos resíduos inorgânicos, foi maior para o estágio imaturo EI em relação aos demais estádios de maturação das FCs. O teor de lipídios na FC de jambolão é baixo e diminui ainda mais com a maturação do fruto.

Tabela 2. Caracterização físico-química da fração comestível nos quatro estádios de maturação do jambolão

Caracterização Físico-química	Fração comestível			
	EI	EII	EIII	EIV
pH ₁	4,56 ± 0,01 a	3,91 ± 0,05 b	3,61 ± 0,08 c	3,61 ± 0,04 c
SST (°Brix) ₁	5 ± 2 c	6 ± 1 bc	7 ± 1 b	22 ± 2 a
Acidez Total (%) ₁	0,74 ± 0,02 c	0,77 ± 0,02 c	1,01 ± 0,05 b	1,18 ± 0,03 a
Aw ₁	0,989 ± 0,002 a	0,992 ± 0,001 a	0,992 ± 0,002 a	0,994 ± 0,003 a
Umidade (%) ₁	80,6 ± 0,1 c	86,0 ± 0,3 b	88,0 ± 0,7 a	86,5 ± 0,2 b
Cinzas (%) ₁	7,1 ± 0,8 a	4,0 ± 0,6 b	4,8 ± 0,8 b	5,0 ± 0,5 b
Lipídios (%) ₁	0,5 ± 0,1 a	0,6 ± 0,2 a	0,6 ± 0,1 a	0,2 ± 0,1 b
Proteínas (%) ₁	0,8 ± 0,2 b	1,22 ± 0,02 a	1,5 ± 0,1 a	1,4 ± 0,1 a
Carboidratos (%) ₁	11	8.18	5.1	6.9
Açúcares e Sacaros	17 ± 1,0 c	36 ± 2 b	49 ± 3 a	42 ± 2 a
(mg.g ⁻¹ bs) ₂ Glicose	15,5 ± 1,0 d	28,0 ± 1,2 c	88,4 ± 7 b	275,3 ± 19,5 a
Frutose	19 ± 1,0 d	36 ± 2 c	100,4 ± 7 b	275 ± 22 a
Antocianinas Totais (mg.100g ⁻¹ bs) ₂	-	79 ± 3 c	263 ± 6 b	864 ± 6 a
Comp. Fenólicos (mg GAE.100g ⁻¹ bs) ₂	1790 ± 75 b	2400 ± 100 a	2300 ± 100 a	1500 ± 200 b
L* ₂	61,4 ± 0,2 b	64,3 ± 0,3 a	49,7 ± 0,2 c	23,1 ± 0,1 d
a* ₂	4,5 ± 0,3 d	7,4 ± 0,2 c	22,3 ± 0,1 a	19,9 ± 0,2 b
b* ₂	22,5 ± 0,3 a	13,9 ± 0,2 b	-0,90 ± 0,2 c	-5,70 ± 0,2 d
C* ₂	22,9 ± 0,2 a	15,8 ± 0,2 c	22,4 ± 0,1 a	20,8 ± 0,2 b
Ângulo de tonalidade Hue (graus) ₂	79 ± 1 c	62 ± 1 d	358 ± 1 a	344,0 ± 0,4 b

Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas linhas não diferem entre si para $p \leq 0,05$ pelo teste de Tukey. ₁ refere-se a amostras *in natura* e ₂ a amostras liofilizadas.

Os carboidratos totais presentes na FC diminuíram em função da maturação do fruto (Tabela 2). Isso acontece porque os açúcares são utilizados para a síntese de amido (reserva), substâncias pépticas, outros componentes das

paredes celulares (estrutura), além de usar na interconversão em outros açúcares para produção de energia ou biossíntese de outros compostos que dão características peculiares de cada espécie (Chitarra & Chitarra, 2005).

Os teores de carboidratos simples (sacarose, glicose e frutose) aumentaram na FC com o amadurecimento do fruto (Tabela 2). A proporção de concentração de açúcares redutores (glicose e frutose) é maior e quase igual entre eles em relação à de sacarose com o avanço da maturação. No trabalho de Sturm et al. (2003), que avaliaram 13 variedades de morango ao longo do amadurecimento, também foi observado aumento do teor de glicose e frutose e diminuição do teor de sacarose em variedades de morango. Eles relataram que a acumulação de glicose e frutose na fruta é dependente da hidrólise da sacarose translocada. O aumento de glicose com o amadurecimento também decorre do fato dessa hexose estar glicosilada com agliconas de antocianina na posição 3 e 5 (Figura 2). Os trabalhos de Brito et al. (2007), Veigas et al. (2007) e Sharma et al. (2015) relataram altos teores de mavidina-3,5-diglicosídeo, petunidina-3,5-diglicosídeo, delphinidina-3,5-diglicosídeo, cianidina-3,5-diglicosídeo e peonidina-3,5-diglicosídeo em extratos de frutos do jabolão.

Os teores de acidez total, de proteínas, de lipídios e de açúcares apresentaram uma variação com os resultados encontrados na literatura para a FC ou polpa do jabolão no estágio maduro do fruto. Isso pode ter ocorrido pelo fato da localização geográfica da matéria-prima e condições climáticas e nutricionais dos solos serem diferentes (Benherlal & Arumughan, 2007; Baliga et al., 2011; Brandão et al., 2011; Da Silva e Sá e Sabaa-Srur, 2012; Patel & Rao, 2014; Mussi et al., 2015; Santiago et al., 2015).

O teor de antocianinas totais nas FCs do jabolão apresentado na Tabela 2 mostra o efeito da maturação na rota biossintética desses pigmentos no fruto jabolão, iniciando no EII. Ou seja, à medida que o fruto amadurece o teor de antocianinas totais aumenta. A FC do fruto totalmente maduro (EIV) apresentou $864 \text{ mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$ bs de antocianinas totais, onze vezes mais que o EII, com $79 \text{ mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$ bs. Patel & Rao (2014) e Lestario et al. (2017) avaliaram o fruto de jabolão em diferentes estágios de maturação e também observaram o aumento das antocianinas em função do amadurecimento.

Lestario et al. (2017) encontraram valores de antocianinas totais superiores aos deste trabalho no fruto maduro (1318,4 mg.100g⁻¹ bs). Eles separaram em mais estádios de maturação e possivelmente o estágio maduro abrangia mais frutos ricos em antocianinas.

O resultado de antocianinas totais do fruto maduro está próximo ao encontrado por De Brito et al. (2007), Santos et al. (2013) e Santiago et al. (2015), que caracterizaram o fruto, e está superior ao trabalho de De Brito et al. (2017), que encontraram 296 mg.100g⁻¹ bs, Faria et al. (2007) com 158-210 mg.100g⁻¹ bs, Veigas et al. (2007) com 230 mg.100g⁻¹ bs e Tavares et al. (2016) com 270 mg.100g⁻¹ bs na FC do fruto de jabolão, todos em solvente metanólico.

O teor de compostos fenólicos totais (Tabela 2) da FC do EI aumenta na FC EII e EIII e depois diminui na FC EIV do fruto maduro. Chirinos et al. (2010) também observaram que o conteúdo de compostos fenólico total no camu camu aumentou do estágio verde para verde-avermelhado e em seguida, diminuiu no estágio vermelho (maduro). Singh et al. (2016) avaliaram a polpa de jabolão liofilizada e encontraram teor de compostos fenólicos próximos a este trabalho. No entanto, outros trabalhos na literatura (Veigas et al., 2007, Faria et al., 2011, Brandão et al., 2011, Patel & Rao, 2014) encontraram teores de compostos fenólicos da polpa de jabolão inferiores. Essa variação dos teores de compostos fenólicos como relatado anteriormente pode ser devido à localização geográfica diferente da matéria-prima e também diferenças no solvente de extração, tempo de extração e base utilizada para a medição (g extrato ou material g).

Brandão et al. (2011) e Patel & Rao (2014) avaliaram polpa de jabolão em diferentes estádios de maturação e também observaram diminuição do teor de compostos fenólicos em função do amadurecimento. Esse resultado era o esperado, como relatado por esses autores, pois à medida que o fruto amadurece ocorre a associação desses compostos fenólicos com os açúcares, influenciando na sua solubilidade, conseqüentemente diminuição da adstringência nos frutos maduros. O aumento de açúcares também foi observado neste trabalho com o amadurecimento da FC do jabolão apresentado na Tabela 2.

Os valores dos parâmetros L*a*b*C* e o ângulo de tonalidade *Hue* para as FCs entre os estádios de maturação do fruto de jabolão são diferentes entre eles. O que caracteriza a evolução do amadurecimento do fruto de jabolão e a

coloração específica dentro de cada estágio. De tal modo que, a FC do fruto de jambolão inicia no tom verde amarelado (EI), depois passa para o tom verde rosa claro (EII), em seguida para o tom rosa (EIII) e por fim o tom roxo, violeta de um fruto maduro (EIV). Todas as FCs dos quatro estádios de maturação do jambolão apresentaram um índice de saturação (C^*) dentro da faixa do sujo, isto é, cores menos saturadas.

A Tabela 3 apresenta a caracterização físico-química da SEM nos quatro estádios de jambolão. A SEM do fruto imaturo (EI) apresentou menor umidade (47%) em relação aos demais estádios de maturação do jambolão (48-49%). A A_w das SEMs foi superior a 0,98 para todos os estádios de maturação. O pH da SEM é baixo e ficou em torno de 4,4 em todos os estádios de maturação. A acidez total da SEM aumentou em função do amadurecimento do fruto, sendo mais ácida em relação à FC do jambolão, pelo fato de que a SEM apresenta maior teor de compostos fenólicos. O teor de SST das SEMs aumentou ao longo da maturação do fruto. Os teores de cinzas, de lipídios e de carboidratos totais diminuíram em função do amadurecimento. Não foi observado aumento significativo dos teores dos três açúcares em função do amadurecimento nas SEMs.

O teor de compostos fenólicos da SEM (Tabela 3) aumentou em função do estágio de maturação, de 2400 mg GAE.100g⁻¹ da SEM EI para 6100 mg GAE.100g⁻¹ bs na SEM EIV. Esses resultados mostram que as sementes apresentam teores de compostos fenólicos superiores aos da FC, possivelmente pelo fato das sementes apresentarem menor teor de açúcares, o que diminui a associação deles aos compostos fenólicos.

Os valores dos parâmetros $L^*a^*b^*C^*$ e o ângulo de tonalidade *Hue* para as SEMs entre os estádios de maturação do fruto de jambolão não são diferentes entre eles. Assim, todos os estádios de maturação da SEM de jambolão apresentam tom verde amarelado e o índice de saturação (C^*) está dentro da faixa do sujo, com cor menos saturada.

Tabela 3. Caracterização físico-química da semente nos quatro estádios de maturação do jambolão

Caracterização Físico-química	Semente				
	EI	EII	EIII	EIV	
pH ₁	4,38 ± 0,04 a	4,49 ± 0,12 a	4,49 ± 0,09 a	4,43 ± 0,08 a	
SST (°Brix) ₁	10 ± 1 b	7 ± 1 c	11 ± 1 b	22 ± 4 a	
Acidez Total (%) ₁	1,32 ± 0,04 c	1,2 ± 0,2 c	1,6 ± 0,2 b	2,1 ± 0,1 a	
Aw ₁	0,987 ± 0,002 a	0,988 ± 0,002 a	0,988 ± 0,001 a	0,987 ± 0,001 a	
Umidade (%) ₁	46,5 ± 0,4 b	48,1 ± 0,5 a	48,2 ± 0,4 a	49,3 ± 0,5 a	
Cinzas (%) ₁	2,8 ± 0,1 a	2,2 ± 0,2 b	2,2 ± 0,2 b	2,3 ± 0,1 b	
Lipídios (%) ₁	0,4 ± 0,1 ab	0,7 ± 0,2 a	0,7 ± 0,1 a	0,3 ± 0,1 b	
Proteínas (%) ₁	2 ± 1 a	3 ± 1 a	3,6 ± 0,2 a	1,9 ± 0,4 a	
Carboidratos (%) ₁	48.3	45.9	45.3	46.2	
Açúcares (mg.g ⁻¹ bs)	Sacarose	41 ± 3 a	41 ± 1 a	27 ± 0,5 c	38 ± 1,5 b
	Glicose	17 ± 1 a	24 ± 1 a	30,6 ± 0,3 a	23 ± 18 a
	Frutose	10 ± 1 b	21 ± 2 a	14 ± 1 b	18,6 ± 0,3 a
Comp. Fenólicos (mg GAE.100g ⁻¹ bs) ₂	2400 ± 100 c	4700 ± 100 b	4500 ± 200 b	6100 ± 300 a	
L* ₂	72,7 ± 0,1 a	73,6 ± 0,1 a	73,3 ± 0,1a	70,4 ± 0,1 b	
a* ₂	1,3 ± 0,2 a	-0,8 ± 0,5 b	-0,6 ± 0,4 b	1,1 ± 0,5 a	
b* ₂	21,0 ± 0,1a	21,6 ± 0,3 a	21,5 ± 0,3 a	21,1 ± 0,3 a	
C* ₂	21,1 ± 0,1 a	21,6 ± 0,4 a	21,5 ± 0,3 a	21,1 ± 0,3 a	
Ângulo de tonalidade Hue (graus) ₂	86,4 ± 0,5 a	92 ± 1 a	92 ± 1 a	87 ± 1 a	

Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas linhas não diferem entre si para $p \leq 0,05$ pelo teste de Tukey. ₁ refere-se a amostras *in natura* e ₂ a amostras liofilizadas.

Os espectros de absorção da fotoacústica das FCs nos quatro estádios de maturação (Figura 9A) também permitiram verificar a evolução do amadurecimento dos frutos. A alteração de cor das FCs se dá pela presença de pigmentos que apresentam absorção máxima para comprimentos de onda específicos, o que pode ser revelado pelos espectros fotoacústicos. Para as FCs, observam-se principalmente picos em torno de 660 nm (EI, EII e EIII) e 540 nm (EII, EIII e EIV).

As principais antocianinas presentes no jambolão, reportadas na literatura, são cianidina, delphinidina, petunidina e malvidina, as quais absorvem principalmente em 535, 546, 543 e 542 nm, respectivamente (De Brito et al.,

2007; Faria et al., 2011). De um modo geral, as antocianinas apresentam absorção entre os comprimentos de onda 465 e 550 nm e uma banda de absorção menos intensa na região do ultravioleta, entre 270 e 280 nm. Os carotenoides absorvem entre 380 e 480 nm (Bobbio & Bobbio, 2003) e as clorofilas entre 600 e 700 nm (Correa et al., 2011). O trabalho prévio do grupo (Mussi et al., 2015) explorou a técnica de fotoacústica para avaliar a presença de compostos bioativos, como antocianinas e outros pigmentos, no resíduo de jambolão, composto pela casca, polpa residual e semente de frutos maduros, antes e após sua secagem. Os autores detectaram no resíduo *in natura* picos centrados em 548, 474 e 628 nm.

No espectro da FC do fruto de jambolão no EI destaca-se apenas o pico em 660 nm, que é atribuído à presença da clorofila, que confere a coloração verde de frutos imaturos (Hendry & Houghton, 1992; Awad, 1993). No espectro da FC EIV do estágio maduro do fruto de jambolão observa-se o desaparecimento total do pico em 660 nm das clorofilas e fica evidente a presença de apenas um pico centrado em 540 nm, devido à presença dos pigmentos carotenoides, compostos fenólicos, flavonoides e antocianinas. A biossíntese destes pigmentos tem início na FC EII, e fica evidente com o aparecimento do pico centrado em 540 nm, quando se inicia o desaparecimento da cor verde e o surgimento da cor rosa (Hendry & Houghton, 1992; Bobbio & Bobbio, 2003). Esses resultados qualitativos da fotoacústica estão de acordo com o teor de antocianinas totais das FCs do jambolão apresentado na Tabela 2, o qual se inicia no EII e aumenta nos estádios de maturação do fruto EIII e EIV.

Com relação às SEMs, com base nos espectros de absorção da fotoacústica para os quatro estádios de maturação (Figura 9B), não é possível observar o efeito da maturação dos frutos, visto que se observa apenas o pico em 660 nm das clorofilas em todos os estádios.

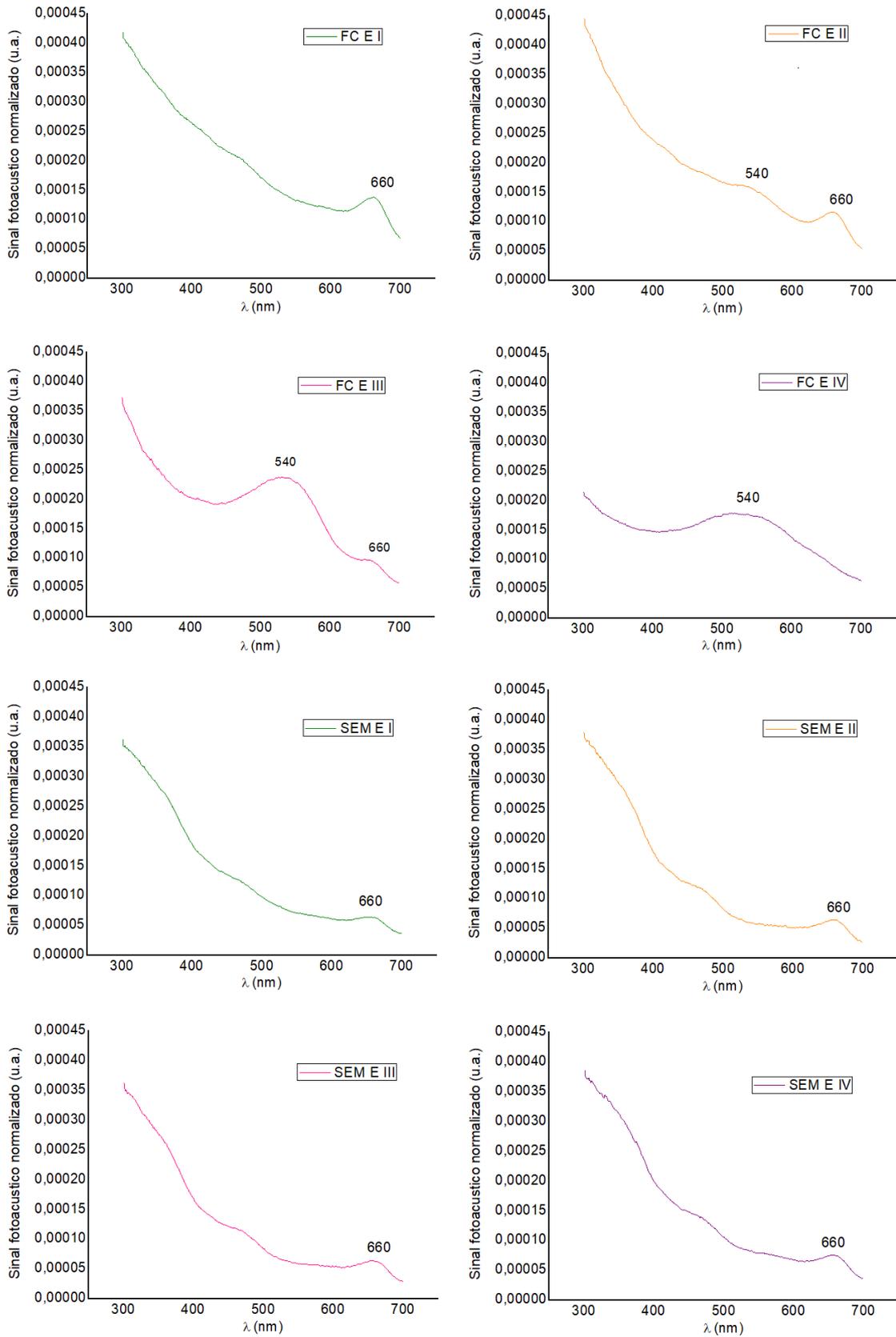


Figura 9. Sinal fotoacústico normalizado das frações comestíveis (FC) e das sementes (SEM) dos quatro estádios de maturação (EI-IV) do jambolão com seus respectivos picos centrais de absorção.

Vale ressaltar que a técnica de fotoacústica mostrou ser sensível às alterações dos pigmentos antociânicos presentes nas FCs do fruto de jambolão durante o seu amadurecimento. Além disso, é uma técnica simples e não destrutiva para avaliar a presença dos pigmentos ao longo da maturação de forma fácil e rápida, sem a necessidade de extração dos pigmentos.

4.3.3. Avaliação da atividade antioxidante (AAOX)

Antes de avaliar a atividade antioxidante das FCs e SEMs do fruto jambolão ao longo da maturação, a intensidade do sinal (segunda integral do espectro) gerado pela RPE e a absorbância obtida pelo espectrofotômetro UV-Vis foram avaliadas em função de diferentes concentrações do radical DPPH[•], como mostra a Figura 10.

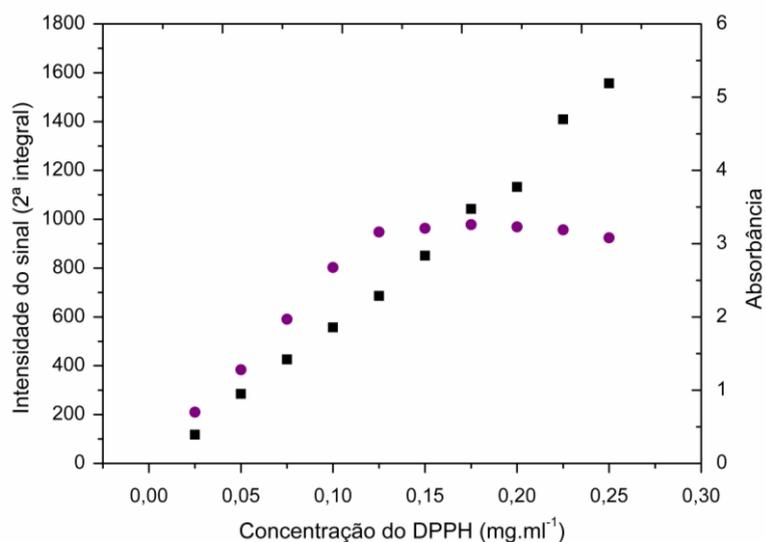


Figura 10. Intensidade do sinal pela RPE (■) e absorbância pelo espectrofotômetro UV-Vis (●) em função de diferentes concentrações do radical livre DPPH[•] (mg.mL⁻¹).

A absorbância lida no espectrofotômetro apresenta uma limitação em relação à linearidade. A partir da concentração de 0,12 mg.mL⁻¹, deixa de haver proporcionalidade entre concentração e absorbância, como pode ser observado na Figura 10. De acordo com a lei de Lambert-Beer deve haver uma relação linear entre a concentração e a absorbância. A faixa de linearidade depende da substância e das interações entre as substâncias a serem avaliadas, mas também depende do aparelho (Bracht, Kelmer-Bracht e Amado, 2003). Por outro lado,

observa-se que a RPE não apresenta limitação em relação à faixa de concentração de DPPH[•], pelo menos neste intervalo de concentração.

A fim de determinar o tempo de agitação necessário para reação do radical livre DPPH[•] com os extratos em diferentes concentrações, foi realizado um teste de saturação do sequestro de radicais livres por extratos da FC EIV em diferentes concentrações em função do tempo de agitação (Figura 11).

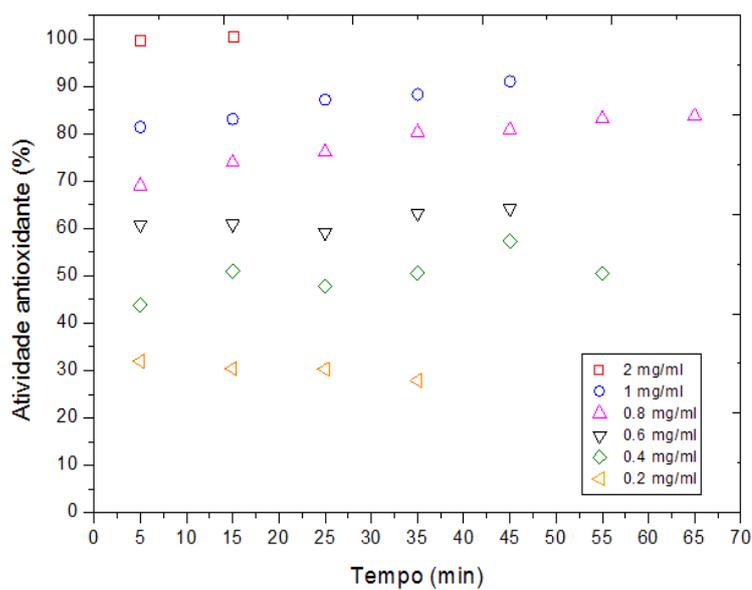
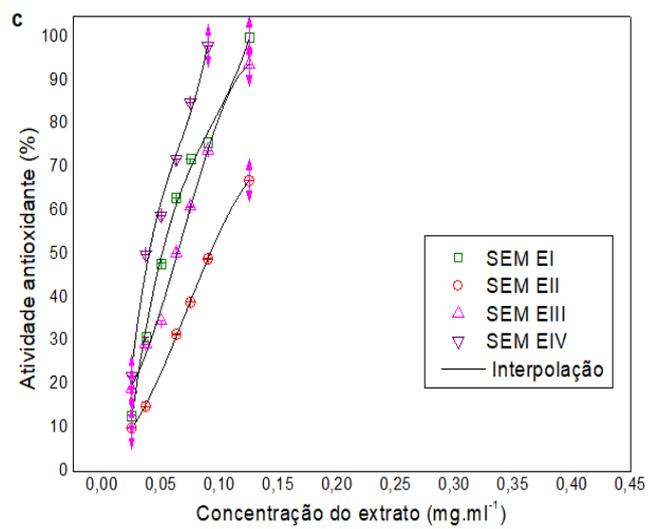
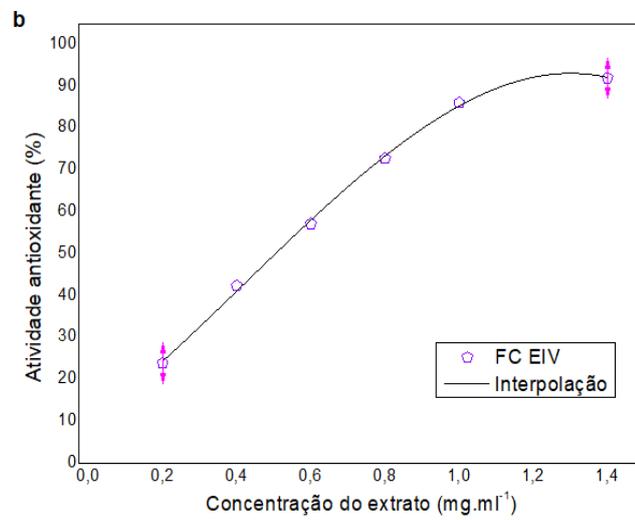
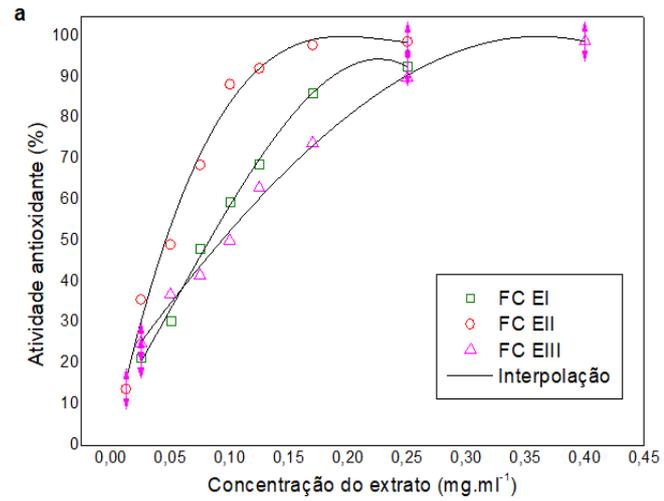


Figura 11. Teste de saturação: Atividade antioxidante (%) de diferentes concentrações do extrato da fração comestível (FC) do EIV do jambolão em função do tempo de agitação com o radical DPPH[•].

O teste de saturação de atividade antioxidante da FC EIV apresentado na Figura 11 mostrou que para concentrações menores de extrato (entre 0,2 e 0,6 mg.mL⁻¹) a atividade antioxidante apresentou estabilidade em sequestrar os radicais livres até 55 min de agitação. Enquanto para as concentrações maiores de extrato (entre 0,8 e 2 mg.mL⁻¹) a atividade antioxidante foi aumentando gradativamente aos poucos a partir de 15 min de agitação. A partir deste ensaio, optou-se por agitar as misturas, para cada concentração de amostra, por 60 min antes de iniciar as medidas. As três medidas realizadas para cada concentração duravam em torno de 15 min.

A Figura 12 apresenta a AAOX em função das diferentes concentrações dos extratos (mg.mL⁻¹) das FCs e SEMs dos quatro estádios de maturação do jambolão.



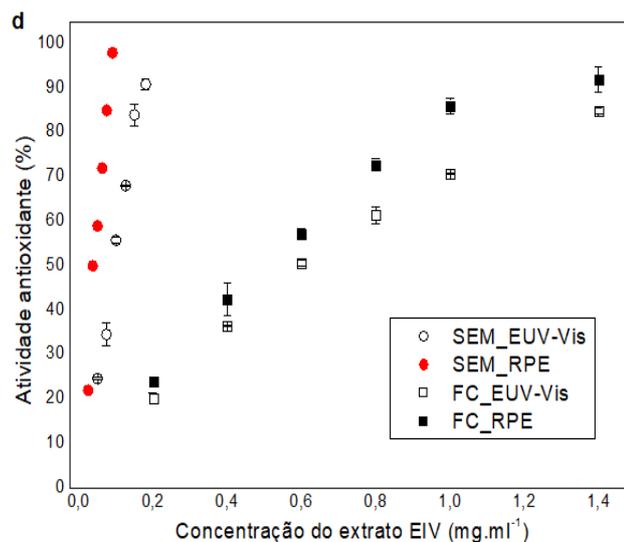


Figura 12. Atividade antioxidante (%) em função das diferentes concentrações dos extratos (mg.mL^{-1}) das frações comestíveis (FCs) e sementes (SEM) do jambolão nos quatro estádios de maturação, obtida por RPE: (a) FCs dos estádios EI, EII e EIII. (b) FCs do estádio EIV. (c) SEM dos quatro estádios. (d) Comparação entre a AAOX obtida por RPE (■, ●) e por espectrofotometria UV-Vis (□, ○) para FCs e SEM do estádio EIV.

Nota-se na Figura 12 que a AAOX da FC e SEM aumenta com o aumento da concentração do extrato. Quando se trata da FC, as concentrações dos extratos dos estádios imaturos (EI, II e III - Figura 12a) são menores em relação às do estádio maduro EIV (Figura 12b). Assim, as FCs dos frutos imaturos EI, II e III apresentaram AAOX maior do que a FC do EIV de frutos maduros. A AAOX das SEMs não apresenta diferenças significativas comparando os quatro estádios de maturação (Figura 12c). De modo geral, observa-se que AAOX das SEMs foi maior do que as FCs.

Ao comparar as técnicas RPE e espectrofotometria UV-Vis na curva de AAOX da SEM e FC do EIV apresentadas na Figura 12d, verifica-se que a tendência do comportamento em ambas as técnicas é semelhante, ou seja, a AAOX aumenta com o aumento da concentração do extrato. No entanto, a sensibilidade da RPE ao radical livre é maior em comparação com a espectrofotometria. A RPE é um método direto, pois detecta o radical livre e não a absorção de luz visível por uma amostra colorida em um dado comprimento de onda, como acontece na espectrofotometria, por isso decidiu-se avaliar a AAOX pela técnica de RPE.

A Tabela 4 apresenta os resultados do IC₅₀ das FCs e SEMs ao longo dos quatro estádios de maturação, que foram obtidos a partir da interpolação das curvas de AAOX.

Tabela 4. IC₅₀ do extrato das FCs e SEMs do jambolão nos quatro estádios de maturação

Amostras	Concentração IC ₅₀ (mg.mL ⁻¹)
	RPE
FC EI	0,082 ± 0,01 ab
FC EII	0,046 ± 0,002 b
FC EIII	0,093 ± 0,002 a
FC EIV	0,50 ± 0,02 c
SEM EI	0,051 ± 0,004 c
SEM EII	0,090 ± 0,005 a
SEM EIII	0,064 ± 0,002 b
SEM EIV	0,036 ± 0,003 d

Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem entre si para $p \leq 0,05$ pelo teste de Tukey.

Os resultados de IC₅₀ das FCs do jambolão (Tabela 4) revelaram que conforme aumenta o grau de maturação necessita-se de uma concentração maior de extrato para reduzir em 50% o radical DPPH*. O IC₅₀ da FC do estádio maduro (EIV: 0,5 mg.mL⁻¹) foi onze vezes maior que o do estádio imaturo EII (0,046 mg.mL⁻¹), enquanto o IC₅₀ da SEM do EIV foi o menor (0,036 mg.mL⁻¹) em relação aos demais estádios.

Ao comparar as SEMs com as FCs, percebe-se que a AAOX das SEMs é similar à das FCs dos estádios imaturos. Esse fato pode ser correlacionado, principalmente, com o teor de compostos fenólicos. Há uma redução no teor de compostos fenólicos em frutos maduros e maiores concentrações no fruto imaturo. As SEMs apresentam maiores teores desses compostos em função do amadurecimento, como foi verificado nas Tabela 2 e 3. Trabalhos na literatura que relacionaram a evolução de compostos fenólicos em função do amadurecimento também evidenciaram maiores atividades antioxidantes para frutos imaturos de jambolão, tanto para a polpa (Brandão et al., 2011; Patel & Rao, 2014; Lestario, 2017) quanto para a semente (Benherlal & Arumughan, 2007; Luzia & Jorge, 2009).

Benherlal & Arumughan (2007) avaliaram a AAOX de frutos maduros de jambolão, especificamente polpa, casca e semente, além do padrão BHT, ácido

gálico e Trolox e constataram que o IC₅₀ da casca (0,009 mg.mL⁻¹) é maior do que o da semente (0,05 mg.mL⁻¹) e o da polpa (0,16 mg.mL⁻¹), embora o IC₅₀ da casca seja menor que o IC₅₀ da vitamina C (0,007 mg.mL⁻¹), Trolox (0,004 mg.mL⁻¹) e ácido gálico (0,001 mg.mL⁻¹). Benherlal & Arumughan (2007) alegaram que a semente do jambolão é rica em polifenóis e flavonoides com alta atividade antioxidante.

Na literatura, há trabalhos com outras frutas que também relataram variações significativas na atividade de neutralização de DPPH* em função dos estádios de maturação. Chirinos et al. (2010), Fawole & Opara (2013) e Wang et al. (2016) também verificaram maior capacidade antioxidante em frutos imaturos, seguindo a mesma tendência do conteúdo de compostos fenólicos durante o amadurecimento. Tlili et al. (2014) avaliaram a AAOX de frutos da espécie *Rhus tripartitum*, da Tunísia, em diferentes estádios de maturação e localidade. Eles observaram que, diferentemente deste trabalho, nas duas localidades, a AAOX aumentou significativamente com a maturação. Mas, eles detectaram que este aumento na AAOX pode ser atribuído ao conteúdo de compostos fenólicos, que teve efeito positivo do amadurecimento do fruto.

4.3.4. Caracterização física das FCs e SEMs liofilizadas do jambolão

A Tabela 5 apresenta os resultados da caracterização física das FCs e SEMs liofilizadas do jambolão nos quatro estádios de maturação.

Em relação às características físicas das FCs liofilizadas apresentadas na Tabela 5, para os resultados de densidade *bulk* solta e empacotada, foi observada diferença significativa entre os estádios de maturação. A densidade depende da geometria, do tamanho, da composição e das propriedades superficiais individuais de cada material (Moreyra & Peleg, 1981; Marousis & Saravacos, 1990; Hoge Kamp & Schubert, 2003). O valor de densidade *bulk* solta aumentou com o amadurecimento do fruto entre os estádios EI e EIII, enquanto entre os estádios EIII e EIV não há diferença significativa ($p \leq 0,05$). Os valores obtidos estão próximos aos valores encontrados por Lescano (2009) para o resíduo do leite de soja (Okara) seco em três tipos de secadores, cujos valores variaram de 0,347 – 0,391 g.mL⁻¹.

Tabela 5. Caracterização física das frações comestíveis (FC) e sementes (SEM) de jambolão liofilizadas em quatro estádios de maturação

Amostras	Densidade <i>bulk</i> (g.mL ⁻¹)		Índice de Carr (%)	Solubilidade (g.100g ⁻¹)	Molhabilidade (min)
	Solta	Empacotada			
FC EI	0,29 ± 0,01 c	0,34 ± 0,02 d	15,6 ± 0,3 b	21 ± 2 c	10,4 ± 0,2 b
FC EII	0,34 ± 0,01 b	0,44 ± 0,01 c	23 ± 2 a	25 ± 1 c	7 ± 1 c
FC EIII	0,46 ± 0,01 a	0,61 ± 0,02 a	24 ± 1 a	40 ± 3 b	30,0 ± 0,2 a
FC EIV	0,44 ± 0,01 a	0,49 ± 0,01 b	11 ± 2 c	65 ± 4 a	30,2 ± 0,1 a
SEM EI	0,67 ± 0,02 a	0,87 ± 0,02 a	23 ± 1 a	23 ± 2 a	9,3 ± 0,5 a
SEM EII	0,625 ± 0,003 ab	0,83 ± 0,02 ab	25 ± 2 a	23,7 ± 0,5 a	8,9 ± 0,4 a
SEM EIII	0,65 ± 0,02 a	0,85 ± 0,05 a	27 ± 1 a	27 ± 1 a	10 ± 1 a
SEM EIV	0,57 ± 0,04 b	0,73 ± 0,02 b	23 ± 4 a	28 ± 2 a	10 ± 1 a

Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si para $p \leq 0,05$ pelo teste de *Tukey*.

A densidade *bulk* empacotada desconsidera todos os espaços vazios entre o material, assim, os resultados das FCs foram diferentes nos quatro estádios de maturação, e mostra uma tendência de aumento na densidade com o estádio de maturação. Dantas (2009) obteve valores próximos de densidade empacotada para pós de misturas de polpas de frutas com diferentes fontes lipídicas (0,33 - 0,40 g.mL⁻¹) (Tabela 5). O índice de Carr relaciona as duas densidades *bulk* (solta e empacotada) e não apresentou diferença significativa entre os estádios I e IV, caracterizando essas frações como de boa fluidez, mas apresentou diferença entre os estádios II e III, caracterizados como de fluidez média.

Observa-se que a solubilidade das FCs aumentou com o amadurecimento do fruto em até 3,1 vezes (Tabela 5). A capacidade de solubilização do pó liofilizado de jambolão no estádio maduro (EIV) foi próxima à encontrada por Bezerra (2015), que também estudou a caracterização físico-química dos pós de jambolão maduro obtidos pelos processos de liofilização (54,64 g.100g⁻¹). Esse aumento de solubilização das FCs no EIV pode ser decorrente do aumento do teor de sólidos solúveis totais, apresentado na Tabela 2.

Na análise de molhabilidade das FCs (Tabela 5), foi possível perceber que as amostras dos estádios mais maduros (EIII e IV) levaram mais tempo para submergir (30 min), enquanto as amostras dos estádios I e II apresentaram um tempo de molhamento menor (entre 3 a 4,3 vezes menores que EIII e EIV). Isso pode ser justificado pela composição do fruto, que varia com a maturação. A molhabilidade de pós tende a diminuir com a presença dos componentes

hidrofóbicos na superfície de partículas (Medeiros & Lannes, 2010). Os valores obtidos para EI e II estão próximos ao encontrado por Tonon (2009) para partículas de açaí produzidas por secagem por atomização com maltodextrina 10DE ($8,61 \pm 0,37$) e goma arábica ($10,77 \pm 0,57$). Segundo Hogekamp & Schubert (2003), o inchaço das partículas pode resultar em uma taxa de molhamento mais lenta.

Os valores de densidade *bulk* solta e empacotada das SEMs foram maiores do que os das FCs (Tabela 5), o que pode explicar o comportamento dos pós nas análises de molhabilidade e solubilidade que serão discutidas a seguir. Praticamente não há diferença significativa nos valores de densidade *bulk* (solta e empacotada) entre as sementes nos diferentes estádios de maturação, cujos valores estão entre $0,57 - 0,67 \text{ g.mL}^{-1}$ para densidade *bulk* solta e $0,73 - 0,87 \text{ g.mL}^{-1}$ para densidade *bulk* empacotada. Na densidade *bulk* empacotada dos diferentes estádios de maturação da semente é possível perceber que não houve diferença significativa nos estádios I, II e III. Apenas a amostra do estágio IV diferiu-se das demais. O índice de Carr não apresentou diferença significativa entre os estádios de maturação da semente. A semente liofilizada pode ser caracterizada como de média fluidez ($23 \geq \text{IC} \leq 27$). Os resultados obtidos de densidade *bulk* empacotada da semente são superiores aos valores encontrados por Medeiros & Lannes (2010), que analisaram o cacau em pó e seus substitutos, cujos valores variam de $0,49$ a $0,69 \text{ g.mL}^{-1}$.

As amostras de SEMs apresentaram baixa solubilidade, semelhante aos estádios mais imaturos da FC, dessa forma não parece ter relação com aumento de sólidos solúveis devido ao amadurecimento do fruto. Em relação à molhabilidade, as amostras de semente nos diferentes estádios de maturação foram completamente molhadas entre 8,9 e 10,2 min, Estes valores são superiores ao encontrado para misturas de cacau, alfarroba e açúcar, que foram inferiores a 5 min (Medeiros & Lannes, 2010). De acordo com os autores, a adição de açúcar influencia positivamente na molhabilidade dos produtos em pó.

4.3.5. Cinética de liofilização das FCs e SEMs do jambolão

A Figura 13 apresenta as curvas de secagem em função do tempo de secagem por liofilização das FCs e SEMs do jambolão em quatro estádios de maturação.

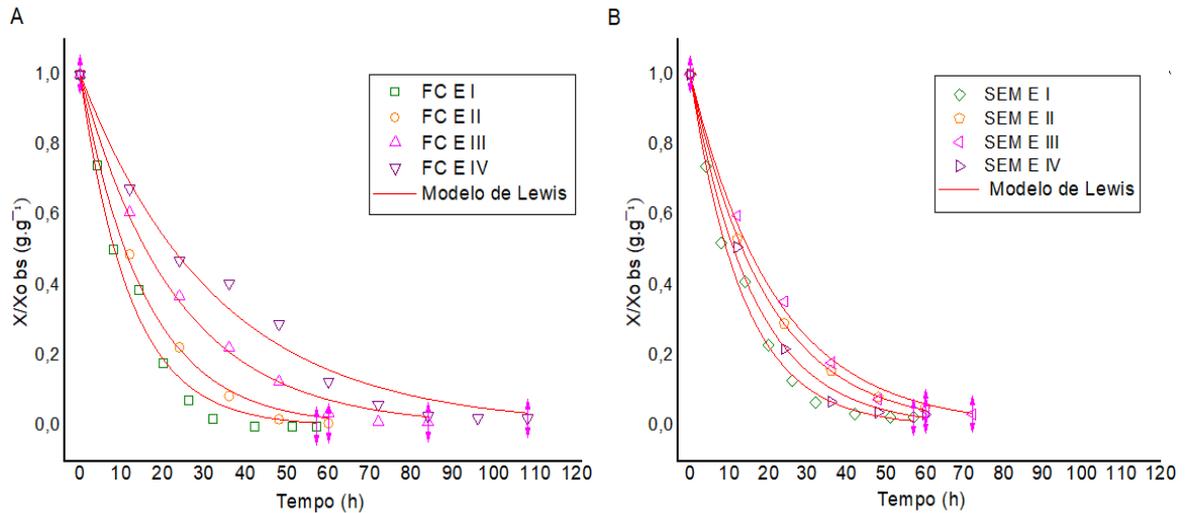


Figura 13. Curvas de secagem em umidade adimensional em base seca (X/X_o b.s.) em função do tempo (h) de secagem por liofilização das frações comestíveis (FC – A) e sementes (SEM – B) do jambolão em quatro estádios de maturação (EI-EIV) ajustadas com modelo de Lewis.

A secagem por liofilização ocorre em duas etapas: Sublimação, até um teor de umidade de cerca de 15%, e depois dessorção da água não congelada, até 2% de umidade (Fellows, 2006). De acordo com as curvas de secagem das FCs e SEMs do jambolão nos quatro estádios de maturação (Figura 13A-B), pode-se avaliar o impacto do grau de maturação sobre a remoção de umidade ao longo do tempo durante a liofilização, principalmente na primeira etapa, a de sublimação. Ou seja, a FC e a SEM do estágio imaturo do fruto jambolão (EI) apresentaram maior velocidade de secagem em relação ao maduro (EIV). As curvas de secagens das SEMs apresentaram mesmo comportamento que as FCs dos estádios imaturos EI e EII.

A FC madura EIV apresenta em sua composição maior teor de açúcares redutores e outros componentes, além de ter maior rendimento de porção (Tabela 1 e 2), na qual a água está ligada diretamente à estrutura. Dessa forma, a FC EIV apresenta maior dificuldade para que o vapor d'água seja removido e maior resistência à sublimação e dessorção, conseqüentemente, a velocidade de secagem durante a sublimação ocorre lentamente, aumentando o tempo para

alcançar a umidade de equilíbrio (Strumillo & Kudra, 1986; Brennan *et al.*, 1990; Hammami & René, 1997; Franks, 1998; Fellows, 2006).

Tabela 6. Valores de umidade (X) e atividade de água (Aw) após a secagem, parâmetro k do modelo exponencial de Lewis, de qui-quadrado (χ^2) e coeficientes de determinação (R²), ajustados na curva de umidade adimensional em base seca das frações comestíveis do jambolão liofilizadas em quatro estádios de maturação

Amostras	X (%)	Aw	k (h ⁻¹)	χ^2	R ²
FC EI	2,7 ± 0,3 d	0,24 ± 0,01 b	0,083 ± 0,004 a	0,0013 ab	0,990 ab
FC EII	4,8 ± 0,4 c	0,05 ± 0,02 c	0,063 ± 0,002 b	0,0004 b	0,998 a
FC EIII	8,0 ± 0,5 b	0,16 ± 0,03 a	0,043 ± 0,001 c	0,0005 b	0,996 a
FC EIV	13,0 ± 0,5 a	0,185 ± 0,004 a	0,031 ± 0,002 d	0,0019 a	0,983 b
SEM EI	2,4 ± 0,4 b	0,2 ± 0,2 a	0,074 ± 0,002	0,001	0,995
SEM EII	4,9 ± 0,2 a	0,05 ± 0,01 a	0,0516 ± 0,0004	0,00002	0,999
SEM EIII	3,2 ± 0,2 b	0,16 ± 0,01 a	0,046 ± 0,001	0,0004	0,996
SEM EIV	3,0 ± 0,3 b	0,15 ± 0,01 a	0,062 ± 0,003	0,001	0,996

Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas colunas para cada amostra (FC e SEM) não diferem entre si para $p \leq 0,05$ pelo teste de Tukey.

Após a liofilização, a umidade das FCs dos quatro estádios de maturação do jambolão foi reduzida de 2,7-12,9% e das SEMs de 2,4-4,9% (Tabela 6). A diferença de umidade final entre os quatro estádios de maturação da FC do jambolão mostra que conforme o fruto amadurece a água fica mais ligada à estrutura, dificultando a evaporação e, conseqüentemente, o processo de secagem é mais demorado para a FC do estágio maduro (EIV).

A atividade de água (Aw) é um indicador de teor de água disponível para o crescimento microbiano e para as reações químicas e bioquímicas (Bobbio & Bobbio, 2003). A Aw das FCs e SEMs foi superior a 0,98 para todos os estádios de maturação (Tabela 6), o que é característico de frutas e as tornam susceptíveis à deterioração e ao desenvolvimento de micro-organismos patogênicos (Damodaran, Parkin & Fennema, 2010). Os resultados obtidos após a liofilização das FCs e SEMs de todos os estádios de maturação do jambolão ficaram dentro da faixa estabelecida para alimentos secos e estáveis do ponto de vista microbiológico, uma vez que apresentaram Aw inferior a 0,6.

Os maiores valores do coeficiente de determinação (R²) e menores valores de qui-quadrado (χ^2), foram utilizados como base para indicar se o modelo exponencial de Lewis foi capaz de predizer de maneira mais eficiente as curvas

de secagem por liofilização das FCs e SEMs do jambolão nos quatro estádios de maturação (Tabela 6). Verificou-se que os dados experimentais da cinética de secagem por liofilização da FC e SEM do jambolão nos quatro estádios de maturação ajustaram bem ao modelo de Lewis, apresentando baixos valores de desvio padrão, e valores do χ^2 tenderam a zero e R^2 acima de 0,98. Uma vez que no presente trabalho se realiza as mesmas condições em todas as secagens, os parâmetros relacionados com a resistência externa (umidade, temperatura e velocidade) não são avaliados. O modelo de Lewis é suficiente para explicar a resistência interna à transferência de umidade durante a secagem por liofilização.

A velocidade de redução de umidade pode ser esclarecida pelo valor do parâmetro k do modelo de Lewis, que está relacionado com a difusividade da água através do material durante a secagem. Quanto maior for o valor do parâmetro k , mais acentuado é o decaimento da curva de secagem, que ocorre de forma mais rápida (Strumillo & Kudra, 1986). Os valores do parâmetro k para as curvas da FC e SEM EI foram superiores em relação aos outros estádios de maturação, enquanto a curva da FC EIV apresentou o menor valor do parâmetro k . Isso demonstra que o processo de difusividade da água foi mais lento para a FC EIV durante a secagem perante as outras FCs dos outros estádios em função de sua estrutura, que apresenta maior complexidade devido aos maiores conteúdos de açúcares, proteínas, pigmentos antociânicos na composição química, como já foi relatado anteriormente (Figura 13A, Tabela 2).

4.4. CONCLUSÃO

O presente trabalho conclui que existe o efeito da maturação nas características físico-químicas da FC e SEM do jambolão, o que conseqüentemente influencia na atividade antioxidante, nas propriedades físicas das amostras liofilizadas e na cinética de secagem da liofilização.

As FCs dos frutos em desenvolvimento (EI, II e III) apresentaram maior AAOX em relação à FC do fruto maduro (EIV), ou seja, conforme aumenta o grau de maturação necessita-se de uma concentração maior de extrato para reduzir em 50% o radical livre estável DPPH. Em relação às SEMs ocorre o contrário, o estágio EIV apresenta maior AAOX. Isto se dá em decorrência do teor de

compostos fenólicos, que aumenta em função da maturação na SEM e está mais presente nos estádios imaturos da FC.

Os espectros de absorção fotoacústica confirmaram o efeito da maturação nas FCs, pois permitiram verificar a mudança de pigmentos durante a maturação do fruto jambolão, além de complementar qualitativamente as análises de cor, antocianinas e compostos fenólicos totais. Nas SEMs não foi observado o efeito da maturação, pois há apenas o pico referente à clorofila em todos os estádios.

As características físicas das FCs liofilizadas foram mais influenciadas pela composição química do fruto e por sua estrutura celular em função do amadurecimento do que as características das SEMs, principalmente pelo maior teor de açúcares redutores, que influenciou na densidade *bulk* (solta e empacotada) e solubilidade das FCs e podem ser caracterizadas de média a boa fluidez. No entanto, o amadurecimento reduziu a molhabilidade das FCs em 3 a 4 vezes em relação aos frutos imaturos. As SEMs apresentaram maiores densidades *bulk* solta e empacotada e menor solubilidade, em relação às FCs e são caracterizadas de média fluidez.

O amadurecimento influenciou negativamente a velocidade de secagem da FC, isto é, a redução de umidade em função do tempo foi mais rápida para frutos imaturos (EI) em comparação com os frutos maduros (EIV). A complexidade da composição de açúcares, proteínas e pigmentos antociânicos atrelados no fruto maduro dificulta a evaporação da água na FC EIV.

Em virtude disso, seria interessante utilizar métodos de transformação, como a secagem por liofilização, para incorporar esses frutos imaturos, ricos em compostos bioativos com alta atividade antioxidante nos alimentos, embora as frutas sejam normalmente consumidas na fase ótima de maturação determinada por atributos sensoriais. Por isso, o conhecimento de alterações na composição do fruto ao longo do processo de amadurecimento é essencial para selecionar o estádio de maturação mais adequado em função do que se deseja. Isso permitirá ampliar a utilização do fruto de jambolão.

Por fim, vale dizer que a técnica de RPE contribuiu com sensibilidade para quantificação da AAOX das FCs e SEMs nos diferentes estádios de maturação do jambolão. Este trabalho foi pioneiro na UENF com relação ao uso

da RPE para avaliação da AAOX, de forma que a metodologia e o procedimento para tratamento dos dados desenvolvidos serão de grande utilidade para estudos futuros.

4.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ayyanar, M., & Subash-Babu, P. (2012). *Syzygium cumini* (L.) Skeels: A review of its phytochemical constituents and traditional uses. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 2(3), 240–6.
- Awad, M. (1993). *Fisiologia Pós-Colheita de Frutos*. São Paulo: Nobel, 114p.
- Aoac. (1998). *Official Methods of Analysis*. Washington: Association of Official Analytical Chemists.
- Barbosa-Cánovas, G.V. & Juliano, P. (2005). “Physical and chemical properties of food powders”. In: ONWULATA, C. (Ed.). *Encapsulated and powdered foods*, Boca Raton, Taylor & Francis, p. 39-71.
- Bartoszek, M. & Polak, J. (2016). A comparison of antioxidative capacities of fruit juices, drinks and nectars, as determined by EPR and UV–vis spectroscopies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153, 546–549.
- Benherlal, P. S. & Arumughan, C. (2007). Chemical composition and *in vitro* antioxidant studies on *Syzygium cumini* fruit. *J. Sci. Food Agric.*, 87, 2560-2569.
- Bezerra, M. (2015). Polpa de jambolão (*Eugenia jambolana* Lam.) fresca e desidratada: características físico-químicas, bioativas e funcionais, efeitos biológicos em *Caenorhabditis elegans* e uso para produção de frozen yogurt caprino probiótico. Tese de doutorado – UFRRN/RN.
- Bobbio, F. O. & Bobbio, P. A. (2003). *Introdução à química de alimentos* (p. 238). São Paulo: Varela.
- Brand-Williams, W.; Cuvelier, M. E. & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*, 28(1), 25–30.
- Brasil. Ministério da Saúde. (2009). *MS elabora Relação de Plantas Medicinais de Interesse ao SUS*. Disponível em: <<http://portalsaude.saude.gov.br/index.php/cidadao/principal/agencia->

- saude/noticias-anteriores-agencia-saude/3487-ms-elabora-relacao-de-plantas-medicinais-de-interesse-ao-sus> Acesso em: 8 jun. 2014.
- Bracht, A.; Kelmer-Bracht, A.M.; Amado, C.A.B. (2003). Espectrofotometria e fluorometria. In: BRACHT, A.; ISHII-IWAMOTO, E. L. (Org.). *Métodos de laboratório em bioquímica*. Barueri: Manole, p. 77-192.
- Brito, B.N.C; Pena, R.S.; Lopes, A.S e Chisté, R.C. (2017). Anthocyanins of Jambolão (*Syzygium cumini*): extraction and pH-dependent color changes. *Journal of Food Science*, 82 (10), 2286-2290.
- Brennan, J. G.; Butters, J. R.; Cowell, N. D. & Lilly, A. E. V. (1990). *Food Engineering Operations*, Elsevier, London, UK. 700p.
- Cano-Chauca, M.; Stringheta, P. C.; Ramos, A. M. & Cal-Vidal, J.(2005). "Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization". *Food Science and Emerging Technologies*, 6 (4), 420–428.
- Chitarra, M. I. F & Chitarra, A. B. (2005). *Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio*. 2ª Ed. Lavras, UFLA.
- Chirinos, R.; Galarza, J.; Betalleluz-Pallardel, I., Pedreschi, R. & Campos, D. (2010) Antioxidant compounds and antioxidant capacity of Peruvian camu camu (*Myrciaria dubia* (H.B.K.) McVaugh) fruit at different maturity stages. *Food Chemistry*, 120 (4):1019–24.
- Chung, M. (2016). Polpa de guavira (*Campomanesia cambessedeanana* Berg) desidratada em *Spray Dryer*. Efeitos das condições de processo e composição de alimentação nas propriedades físico químicas e atividade antioxidante. Dissertação de mestrado – USP/SP.
- Correa, S. F., Mota, L., Paiva, L. B., Couto, F. M., Silva, M. G., Oliveira, J. G., et al. (2011). Effects of ozone exposure on "Golden" papaya fruit by photoacoustic phase resolved method: physiological changes associated with carbon dioxide and ethylene emission rates during ripening. *Journal of Applied Physics*, 109 (11), 114701-1-7.
- Dantas, T. N. P; Souza, J. S. de; Júnior, F. E. S & Medeiros, M. F. D. (2009). Propriedades físicas e físico-químicas de pós de misturas de polpas de frutas com diferentes fontes lipídicas. VIII COBEQ-IC.

- Damodaran, S.; Parkin, K. L. & Fennema, O. R. (2010). *Química de alimentos de Fennema* (4ªed). Porto alegre, RS: Artmed. 900p.
- De Brito, E. S.; de Araújo, M. C. P.; Alves, R. E., Carkeet, C.; Clevidence, B. a, & Novotny, J. a. (2007). Anthocyanins present in selected tropical fruits: acerola, jambolão, jussara, and guajiru. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(23), 9389–94.
- Eastman, J. E. & Moore, C. O. (1984). Cold water soluble granular starch for gelled food composition. *United States Patent* 4.465.702.
- Faria, A. F.; Marques, M. C. & Mercadante, A. Z. (2011). Identification of bioactive compounds from jambolão (*Syzygium cumini*) and antioxidant capacity evaluation in different pH conditions. *Food Chemistry*, 126 (4), 1571–1578.
- Fawole, O. A. & Opara, U. L. (2013). Effects of maturity status on biochemical content, polyphenol composition and antioxidant capacity of pomegranate fruit arils (cv. 'Bhagwa'). *South African Journal of Botany*, 85, 23–31.
- Franks, F. (1998). Freeze-drying of bioproducts: putting principles into practice. Review. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 45, 221–229.
- Grover, J. K.; Vats, V. & Rathi, S. S. (2000). Anti-hyperglycemic effect of *Eugenia jambolana* and *Tinospora cordifolia* in experimental diabetes and their effects on key metabolic enzymes involved in carbohydrate metabolism. *Journal of Ethnopharmacology*, 73(3), 461–70.
- Hogekamp, S & Schubert, H. (2003). "Rehydration of Food Powders". *Food Science and Technology International*, 9, 223-235.
- Fellows, P. J. (2006). *Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática*. 2ª ed. Porto Alegre, RS, Artmed, 203p.
- Fuleki, T. & Francis, J. (1968). Quantitative methods for anthocyanins. 2. Determination of total anthocyanin and degradation index for cranberry juice. *Journal of Food Science*, 33, 78-83.
- Godoi, F. C.; Pereira, N. R. & Rocha, S. C. S.. (2011). Analysis of the drying process of a biopolymer (poly-hydroxybutyrate) in rotating-pulsed fluidized bed. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50, (7), 623-629.

- Gonçalves, B.; Silva, A. P.; Moutinho-Pereira, J.; Bacelar, E.; Rosa, E. & Meyer, A. S. (2007). Effect of ripeness and postharvest storage on the evolution of colour and anthocyanins in cherries (*Prunus avium* L.). *Food Chemistry*, 103, 976–984.
- Hammami, C. & René, F. (1997). Determination of Freeze-drying Process Variables for Strawberries. *Journal of Food Engineering*, 32, 133-154.
- Hendry, G. A. F. & Houghton, J. D. (1992). *Natural food colorants*. London: Blackie academic. 280p.
- Juliano, F. F.; Da Silva, P. P. M.; Casemiro, R. C.; Costa, M. H.; Spoto, M. H. F. (2014). Polpa de camu-camu liofilizada e armazenada em diferentes embalagens. *Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial*, 08, 1374-1384.
- Lee, J.; Durst, R. W. & Wrolstad, R. (2005). Determination of Total Monomeric Anthocyanin Pigment Content of Fruit Juices, Beverages, Natural Colorants, and Wines by the pH Differential Method: Collaborative Study. *Journal of Aoac International*, 88 (5), 1269-1278.
- Lescano, C. A. A. (2009). *Análise da secagem de resíduo de leite de soja “OKARA” em secadores de leite de jorro e de cilindro rotativo assistindo a micro-ondas*. Tese de doutorado – UNICAMP/SP.
- Lestario, L. N.; Howard, L. R.; Brownmiller, C.; Stebbins, N. B.; Liyanage, R. & Lay, J. O. (2017). Changes in polyphenolics during maturation of Java plum (*Syzygium cumini* Lam.). *Food Research International*, 100 (March), 385–391.
- Luzia, D.M.M. & Jorge, N. (2009). Composição centesimal, potencial antioxidante e perfil dos ácidos graxos de sementes de jabolão (*Syzygium cumini* L.). *Revista Ciência Agronômica*, 40 (2), 219-223.
- Marousis, S. N & Saravacos, G. D. (1990). “Density and Porosity in Drying Starch Materials”. *Journal of Food Science*, 55, (5), 1367-1372.
- Moreyra, R. & Peleg, M. (1981). “Effect of Equilibrium Water Activity on the Bulk Properties of Selected Food Powders”. *Journal of Food Science*, 1918-1922.
- Machlin, L. J & Bendich, A. (1987). Free radical tissue damage: protective role of antioxidant nutrients. *The FASEB Journal*, 1 (6), 441-445.
- Medeiros, M. L & Lannes, M. L. (2010). “Propriedades físicas de substitutos do cacau”. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 30, (1), 243-253.

- Minolta, K. (1998). *Comunicação precisa da cor: controle de qualidade da percepção à instrumentação*. Osaka. 59p.
- Moure, A.; Cruz, J. M.; Franco, D.; Domínguez, J. M.; Sineiro, J.; Domínguez, H.; Núñez, M. J. & Parajó, J. C. (2001). Natural antioxidants from residual sources. Review. *Food Chemistry*, 72, 145-171.
- Mozetic, B.; Trebse, P.; Simcic, M. & Hribar, J. (2004). Changes of anthocyanins and hydroxycinnamic acids affecting the skin colour during maturation of sweet cherries (*Prunus avium* L.). *LWT - Food Science and Technology*, 37, 123–128.
- Mussi, L. P.; Guimarães, A. O.; Ferreira, K. S. & Pereira, N. R. (2015). Spouted bed drying of jambolão (*Syzygium cumini*) residue: Drying kinetics and effect on the antioxidant activity, anthocyanins and nutrients contents. *LWT - Food Science and Technology*, 61, 80-88.
- Patel, P. R. & Rao, T. V. R. (2014). Growth and Ripening in Black Plum [*Syzygium cumini* (L.) Skeels]. *International Journal of Fruit Science*, 14, 147-156.
- Pathare, P.B.; Opara, U.L. & Al-Said, F.A. (2013). Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. *Food Bioprocess Technol.*, 6, 36–60.
- Pineli LLO, Moretti CL, Santos MS, Campos AB, Brasileiro AV, Cordova AC & Chiarello MD (2011) Antioxidants and other chemical and physical characteristics of two strawberry cultivars at different ripeness stages. *Journal Food Composition and Analysis*, 24:11-16.
- Ratti, C. (2001). Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. *Journal of Food Engineering*, 49, 311-319.
- Rosencwaig, A. & Gersho, J. (1976). Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*, 47, 64–69.
- Santos, A. B.; Silva, D. H. S.; Bolzani, V. S.; Santos, L. Á.; Schmidt, T. M. & Baffad, O. (2009). Antioxidant Properties of Plant Extracts: an EPR and DFT Comparative Study of the Reaction with DPPH, TEMPOL and Spin Trap DMPO. *J. Braz. Chem. Soc.*, 20 (8), 1483-1492.
- Santos, 2015. *Extração de compostos bioativos da polpa de jambolão (Syzygium cumini Lamark) com CO₂ supercrítico*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pará.

- Santos, D.T.; Albarelli, J.Q.; Beppu, M.M. & Meireles, M.A.A. (2013). Stabilization of anthocyanin extract from jaboticaba skins by encapsulation using supercritical CO₂ as solvent. *Food Research International*, 50, 617-624.
- Santiago, M.C.P.A.; Gouvêa, A.C.M.S.; Peixoto, F.M.; Borguini, R.G.; Godoy, R.L.O. & Pacheco, S. (2015). Characterization of jamelão (*Syzygium cumini* (L.) Skeels) fruit peel powder for use as natural colorant. *Fruits*, 70 (6), 1-7.
- Sari, P.; Wijaya, C. H.; Sajuthi, D. & Supratman, U. (2012). Colour properties, stability, and free radical scavenging activity of jambolan (*Syzygium cumini*) fruit anthocyanins in a beverage model system: Natural and copigmented anthocyanins. *Food Chemistry*, 132 (4), 1908–1914.
- Shahidi, F. & Zhong, Y. (2015). Measurement of antioxidant activity. *Journal of Functional Foods*, 18, 757–781.
- Sharma, R. J.; Gupta, R. C.; Bansal, A. K. & Singh, I. P. (2015). Metabolite Fingerprinting of Eugenia jambolana Fruit Pulp Extracts using NMR, HPLC-PDA-MS, GC-MS, MALDI-TOF-MS and ESI-MS/MS Spectrometry. *Natural Product Communications*, 10 (6), 969 -976.
- Singh, J. P.; Kaur, A.; Singh, N.; Nim, L.; Shevkani, K.; Kaur, H. & Arora, D. S. (2016). In vitro antioxidant and antimicrobial properties of jambolan (*Syzygium cumini*) fruit polyphenols. *LWT - Food Science and Technology*, 65, 1025 – 1030.
- Singleton, V. L.; Orthofer, R.; Lamuela-Raventós, R. S. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu Reagent. *Methods in Enzymology*, 299, 152 –178.
- Somogyi, L. P.; Ramaswamy, H. S. & Hui, Y. H. (1996). *Biology, principles and applications processing fruits: science and technology*. Vol. I. Technomic Pub. Co. Inc. Lancaster. Pensilvania. 501p.
- Strumillo, C. & Kudra, T. (1986). *Topics in Chemical Engineering; Drying: principles, applications and desing*. Gordon and Breach Science Publishers S.A. 448p.
- Sturm, K., Koron, D., & Stampar, F. (2003). The composition of fruit of different strawberry varieties depending on maturity stage. *Food Chemistry*, 83 (3), 417-422.

- Tavares, I. M. C.; Lago-Vanzela, E. S.; Rebello, L. P. G.; Ramos, A. M.; Gómez-Alonso, S.; García-Romero, E.; Da-Silva, R. & Hermosín-Gutiérrez, I. (2016). Comprehensive study of the phenolic composition of the edible parts of jambolan fruit (*Syzygium cumini* (L) Skeels). *Food Research Internatinal*, 82, 1–13.
- Teixeira, A. R. N. & Ferreira, R. M. B. (2003). *Ripening of fruit*. In: “*Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*”, (B. Caballero, L. Trugo e P. Finglas, eds.), Academic Press, London. 5006–5014.
- Tlili, N.; Mejri, H.; Yahia, Y.; Saadaoui, E.; Rejeb, S.; Khaldi, A. & Nasri, N. (2014). Phytochemicals and antioxidant activities of *Rhus tripartitum* (Ucria) fruits depending on locality and different stages of maturity. *Food Chemistry*, 160, 98–103.
- Tonon, R. (2009). *Secagem por atomização do suco de açaí: Influência das variáveis de processo, qualidade e estabilidade do produto*. Tese de doutorado – UNICAMP/SP.
- Usenik, V.; Štampar, F. & Veberic, R. (2009). Anthocyanins and fruit colour in plums (*Prunus domestica* L.) during ripening. *Food Chemistry*, 114, 529–534.
- Veigas, J.; Narayan, M.; Laxman, P. & Neelwarne, B. (2007). Chemical nature, stability and bioefficacies of anthocyanins from fruit peel of *Syzygium cumini* Skeels. *Food Chemistry*, 105 (2), 619–627.
- Wang, B.; Huang, Q.; Venkitasamy, C.; Chai, H.; Gao, H.; Cheng, N.; Cao, W.; Lv, X. & Pan, Z. (2016). Changes in phenolic compounds and their antioxidant capacities in jujube (*Ziziphus jujuba* Miller) during three edible maturity stages. *LWT - Food Science and Technology*, 66, 56-62.

5. TRABALHO 2: Estabilidade da cor e de antocianinas totais de frações comestíveis de jambolão liofilizadas em diferentes estádios de maturação durante armazenamento

Resumo

Este trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade da cor e do teor de antocianinas totais de frações comestíveis (FCs) liofilizadas do fruto jambolão (*Syzygium cumini* L.) de quatro estádios de maturação durante o armazenamento em temperatura ambiente em embalagens transparentes e metalizadas. Foi possível observar que em 90 dias de armazenamento ocorreu uma mudança da cor dos pós das frações comestíveis (FCs), no qual os estádios imaturos escureceram e os mais maduros ficaram mais claros, além de perceber que a intensidade do tom vermelho aumentou com o estágio de maturação. A atividade de água das FCs variou entre 0,05 a 0,24, cujos valores aumentaram, com valores variando entre 0,48 a 0,66 dependendo da maturação dos frutos. O que indicou e foi confirmada a higroscopicidade das FCs. A embalagem metalizada garantiu maior proteção da cor, contra a degradação de antocianinas e no ganho de umidade de todos os pós das FCs de jambolão em relação à embalagem transparente. A estabilidade dos pigmentos antociânicos foi diferente entre os estádios de maturação das FCs. A mais susceptível à degradação foi a FC do fruto totalmente maduro em ambas as embalagens. Com relação às amostras dos demais estádios de maturação, a embalagem transparente apresentou menor manutenção das antocianinas. O armazenamento a -20°C, após 60 dias, proporcionou menos de 10% de alteração da cor característica das FCs liofilizadas do fruto de jambolão nos quatro estádios de maturação. Portanto, o uso de embalagens com alta barreira contra a luz e umidade promove maior estabilidade da cor, do teor de antocianinas e da umidade do pó de jambolão liofilizado durante o armazenamento.

Palavras-chave: *Syzygium cumini*, liofilização, antocianinas, cor e embalagem.

5.1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o uso do fruto de jambolão (*Syzygium cumini* Lamarck) e de seus extratos têm despertado interesses em razão de seus benefícios à saúde humana. A composição dos frutos apresenta diversos compostos com propriedades funcionais, nutracêuticas, alta atividade antioxidante, anticâncer, antimicrobiana, proteção cardiovascular, entre outros (Grover et al., 2000; Vikrant et al., 2001; Benherlal & Arumughan, 2007; De Brito et al., 2007; Longo et al., 2007; Faria et al., 2011; Ayyanar & Subash-Babu, 2012; Sharma et al., 2015; Singh et al., 2016).

A composição dos compostos fenólicos presentes em frutas varia ao longo dos estádios de maturação. Os frutos mais imaturos de jambolão apresentam maiores teores de taninos hidrolisáveis (galitaninos, elagitaninos, ácido elágico e ácido gálico) e flavonoides, o que o indica como ingrediente nutracêutico natural para auxiliar no combate às enfermidades relatadas anteriormente. Enquanto os frutos mais maduros apresentam antocianinas, que são pigmentos que caracterizam a coloração roxa da casca e polpa do fruto. Portanto, os produtos secos de jambolão, ricos em antocianinas, podem ser usados como corante natural em alimentos e cosméticos, além de serem usados como ingrediente nutracêutico, com a vantagem de apresentar várias atividades biológicas em razão dessa e outras substâncias em sua composição (Patel & Rao, 2014; Lestario et al., 2017).

Dentro desse contexto, vários processos tecnológicos são reportados para viabilizar a comercialização de polpa de fruta e seus extratos na forma de pó seco, como secagem convectiva em leito fixo e leito de jorro, liofilização, camada de espuma e *spray drier* (Sonawane & Arya, 2014; Mussi et al., 2015; Santiago et al., 2015; Borges et al., 2016; Sharma et al., 2016; Carvalho et al., 2017). A liofilização é um dos métodos de secagem mais interessantes no que diz respeito à minimização da degradação de compostos instáveis durante o processamento (Brennan et al., 1990; Somogyi, Ramaswamy & Hui, 1996; Hammami & René, 1997; Franks, 1998; Ratti, 2001; Fellows, 2006). Contudo, as antocianinas apresentam instabilidade em relação à temperatura, oxigênio, umidade e luz (Hendry & Houghton, 1992; Bobbio & Bobbio, 2003; Veigas et al., 2007; Castañeda-Ovando et al., 2009; Damodaran, Parkin & Fennema, 2010; Cavalcanti, Santos & Meireles, 2011; Ayyanar & Subash-Babu, 2012; Sharma et al., 2016).

A cor é um dos atributos fundamentais para a qualidade dos alimentos e também está associada à maturação dos frutos, pela presença dos pigmentos (Awad, 1993; Chitarra & Chitarra, 2005; Gonçalves et al., 2007; Usenik, Štampar & Veberic, 2009; Damodaran, Parkin & Fennema, 2010; Pathare, Opara, & Al-Said, 2013). Durante o armazenamento de alimentos processados, a estrutura das antocianinas e, conseqüentemente, sua cor, podem mudar em função dos fatores que interferem na estabilidade dos pigmentos. Dessa forma, as condições de

armazenamento e as embalagens utilizadas para conter os alimentos secos podem interferir na vida de prateleira deles. A vida de prateleira dos alimentos é controlada pelas propriedades do alimento em si e também das propriedades de barreira específica de cada embalagem (Brennan et al., 1990; Wrolstad, 2004; Fellows, 2006; Tonon, Brabet & Hubinger, 2010; Zorić et al., 2015; Udomkun et al., 2016; Sinela et al., 2017).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade da cor e do teor de antocianinas totais de frações comestíveis de jambolão liofilizadas em diferentes estádios de maturação ao longo do armazenamento à temperatura ambiente em embalagens transparentes e metalizadas.

5.2. MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1. Matéria-prima

Os frutos do jambolão foram coletados manualmente no campus da UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, no período entre fevereiro e março de 2016. Os frutos foram coletados em quatro estádios de maturação, de acordo com a coloração de sua casca por observação visual: EI - casca verde, EII - casca verde e rosa, EIII - casca rosa e roxo claro, EIV - casca roxa escura e preta (Figura 14). Após a seleção, os frutos foram higienizados em água corrente, sanitizados e armazenados no freezer a -20°C em embalagens transparentes com zíper (plástico 100% polietileno de baixa densidade (PEBD) – Talge, Brasil). Os frutos, ainda congelados foram despulpados manualmente com faca, separando em duas porções: fração comestível (FC), que corresponde à casca e a polpa, e semente (SEM).

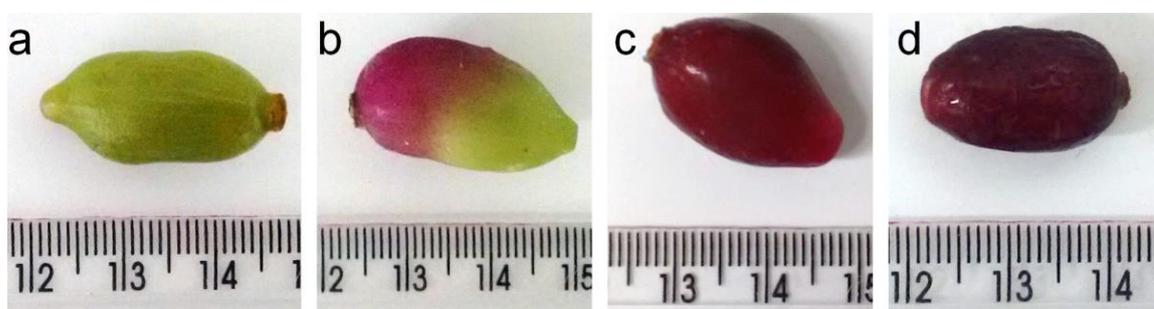


Figura 14. Frutos de jambolão nos quatro estádios de maturação: (a) EI; (b) EII; (c) EIII e (d) EIV.

5.2.2. Liofilização

As FCs dos quatro estádios de maturação foram adicionadas em suportes de garrafas de plástico padronizadas no mesmo tamanho e colocadas nos frascos do liofilizador (LIOTOP, L202) protegidos da luz. A liofilização, conduzida sob temperatura de -50°C e pressão de vácuo abaixo de $500\ \mu\text{Hg}$, foi realizada até massa constante das amostras. Assim, a umidade (X) e atividade de água (A_w) das FCs dos quatro estádios de maturação do jambolão foram avaliadas antes e após o processo de secagem por liofilização. A determinação do teor de umidade foi realizada pelo método 925.23 da Aoac (1998) em estufa a 105°C por 24 h. A análise de A_w foi realizada a 25°C com o medidor do ponto de orvalho (AquaLab 4 TEV, Decagon).

As FCs liofilizadas dos quatro estádios de maturação do fruto jambolão foram trituradas em um processador (Proficook, 200 W), cujo copo do processador foi envolvido com uma barra de gel congelada com a finalidade de reduzir a temperatura na hora do processamento das amostras. O tempo de processamento foi de 20 s. Posteriormente, as amostras foram peneiradas em peneira da série Tyler (mesh 25, abertura de 0,71 mm).

5.2.3. Armazenamento e embalagem

As FCs liofilizadas dos quatro estádios de maturação foram armazenadas em dois tipos de embalagens com zíper, sendo uma metalizada (feita de um filme de duas camadas, composto de poliéster metalizado na camada externa e polietileno na camada interna – TradPouch, Tradbor, Brasil - espessura $0,125 (\pm 0,001)$ mm) e outra transparente (feita de plástico 100% polietileno de baixa densidade (PEBD) – Talge, Brasil – espessura $0,035 (\pm 0,001)$ mm) (Figura 15). As FCs foram avaliadas pelas análises de cor e teor de antocianinas totais, descritas abaixo, após serem processadas (0 dia) e ao longo de até 90 dias de armazenamento em temperatura ambiente, em ambas as embalagens. Adicionalmente, a atividade de água das amostras em 60 e 90 dias foi medida para avaliar o ganho de umidade durante o armazenamento.

Paralelamente, avaliou-se também a cor durante o armazenamento a -20°C das FCs liofilizadas dos quatro estádios de maturação de jambolão, em

embalagens metalizadas e fechadas com zíper, após serem processadas (0 dia) e no período de 7, 30, 45 e 60 dias.



Figura 15. Foto das frações comestíveis (FCs) liofilizadas armazenadas à temperatura ambiente nas embalagens transparentes e metalizadas.

5.2.4. Cor

A análise de cor foi realizada por meio do colorímetro de Hunter (HunterLab MiniScan XE Plus) calibrado com placas refletivas preta e branca, com leituras expressas pelos parâmetros de cor CIE L^* , a^* e b^* . O parâmetro L^* corresponde a luminosidade (preto (0) a branco (100)), o a^* verde ($-a^*$) / vermelho ($+a^*$) e o b^* azul ($-b^*$) / amarelo ($+b^*$).

A partir dos dados dos parâmetros a^* e b^* (coordenadas retangulares) foi feito o sistema L^*C^*h para encontrar o Cromo C^* e ângulo de tonalidade Hue (coordenadas cilíndricas). Além disso, no espaço de cores $L^*a^*b^*$, a diferença de cor foi expressa como um único valor, ΔE^*ab , considerando o $L^*a^*b^*$ da amostra inicial. ΔE^*ab indica o tamanho da diferença de cor, mas não mostra de que forma as cores são diferentes (Minolta, 1998). Cerca de 10g de FC liofilizada do jambolão de cada estágio de maturação foram colocadas em uma cubeta de cristal acima de um orifício de encaixe sobre a lente do colorímetro e tampadas superiormente com um cilindro de metal preto, para evitar a influência da luz no momento da leitura. As leituras foram feitas em quatro ângulos distintos, a cada 90° (posição 1, 3, 5 e 7), realizando a rotação da cubeta, obtendo uma média de cada amostra. Para minimizar o efeito do material da cubeta e da tampa, foram realizadas leituras somente da cubeta de cristal tampada com o cilindro de metal

preto (branco) nos mesmos ângulos, com intuito de ser subtraída da leitura da amostra mais cubeta, para cada parâmetro, ao final de todo processo.

5.2.5. Antocianinas totais

A determinação do conteúdo de antocianina da FC nos estádios II, III e IV foi realizada pelo método do pH diferencial nos dias 0, 7, 14, 21, 30, 60 e 90 durante o armazenamento à temperatura ambiente das FCs armazenadas em embalagens transparentes e metalizadas. A extração dos pigmentos antociânicos foi realizada de acordo com Fuleki & Francis (1986) com modificações. Pesou-se em torno de 0,5 g de FC liofilizada e adicionou-se 5 mL de solvente extrator (metanol – proporção amostra:solvente 1:10) e HCl suficiente para ajustar o pH do meio para 2,0. Em seguida, as amostras foram agitadas por 5 min em vórtex (120 rpm), ficaram 30 min no ultrassom e por último centrifugadas por 10 min. O material então foi deixado em repouso por 24 h sob refrigeração, ao abrigo de luz, para a extração. No dia seguinte, o material foi centrifugado novamente por 10 min e retirou-se o sobrenadante. Com isso, o sobrenadante, isto é, o extrato das FCs de jambolão foi utilizado para análise do teor de antocianinas. As soluções tampão, pH 1,0 e pH 4,5, foram preparadas. As amostras passaram por uma diluição na proporção de 1:10 antes de adicionar o tampão pH 1,0. Assim, foram adicionados 800 µl de cada tampão (pH 1,0 e pH 4,5) a 200 µl do extrato. Após o preparo dos extratos com os tampões, foi deixado em repouso por 1 h, ao abrigo de luz, e posteriormente, a absorbância das soluções nos dois pHs foi determinada pela leitura em espectrofotômetro UV-Visível (ThermoScientific, Genesys 105 UV-VIS) nos comprimentos de onda de 520 e 700nm respectivamente.

A concentração das antocianinas totais foi calculada como equivalente a cianidina-3-glucosídeo (mg/100g bs) de acordo com Lee et al. (2005) (Equação 5).

$$\text{Antocianinas Totais (mg/100g bs)} = \frac{A * PM * FD * 1000}{\varepsilon * 1} * 10 \quad (5)$$

Sendo, “A” o valor da absorbância calculado pela diferença: ($A_{520\text{nm}}$ - $A_{700\text{nm}}$) pH 1,0 - ($A_{520\text{nm}}$ - $A_{700\text{nm}}$) pH 4,5; “PM” o peso molecular da cianidina-3-glicosídeo (449,2 g/mol); “FD” o fator de diluição; 1000 o fator para conversão de

g para mg, “ ϵ ” é o coeficiente de extinção molar (26.900) e 10 o fator de conversão para 100g.

5.2.6. Higroscopicidade

A higroscopicidade das FCs liofilizadas dos quatro estádios de maturação do jambolão foi determinada de acordo com Cai & Corke (2000), com algumas modificações feitas por Tonon, Brabet & Hubinger (2008). Cerca de 1 g de cada amostra foi pesada e a mesma foi acondicionada em um dessecador contendo uma solução saturada de NaCl (umidade relativa de 75%) a 25°C (Figura 16). Após uma semana, as amostras foram levadas para estufa a 105°C, até atingir peso constante para determinação de massa seca. Posteriormente as amostras foram pesadas e a higroscopicidade foi calculada e expressa como g de umidade adsorvida por 100 g de massa seca da amostra (g/ 100g).



Figura 16. Foto das frações comestíveis (FCs) liofilizadas armazenadas em dessecador à temperatura ambiente (25°C) durante a análise de higroscopicidade.

5.2.7. Açúcares totais

Os extratos das FCs e SEMs do jambolão dos quatros estádios de maturação para análise de açúcares por HPLC foram preparados na proporção 1:10 (amostra:solvente água ultrapura), agitados por 2 min no vórtex (160 rpm) e centrifugados por 10 min. Em seguida, os sobrenadantes dos extratos foram colocados em outro tubo, separados das biomassas de FCs e SEMs, que foram armazenadas no freezer para posteriormente serem realizadas as leituras das amostras por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para quantificação de açúcares, como sacarose, glicose e frutose. O modelo utilizado foi HPLC System, modelo YL9100 (YL *Instrument Co.*, Ltda., Korea), utilizando uma coluna Rezex

RCM – Monosaccharide Ca²⁺ (8%) (*Phenomenex*). A fase móvel utilizada foi água Milli-Q com um fluxo de 0,6 mL.min⁻¹. A temperatura da coluna foi mantida a 40°C. O detector utilizado foi o Índice de Refração. Uma curva de calibração foi obtida com um intervalo de linearidade dos compostos analisados entre 1 a 4 g.L⁻¹ obtendo um coeficiente de correlação R² de 0,999.

5.2.8. Tratamento estatístico

Os resultados de umidade, atividade de água, parâmetros de cor (L*a*b*), C*, ângulo de tonalidade *Hue*, ΔE^*ab , teor de antocianinas totais nos dias de armazenamento das FCs de jambolão dos quatro estádios de maturação, em ambas as embalagens, higroscopicidade e açúcares totais foram avaliados pelo teste de comparação de médias de *Tukey* ($p \leq 0,05$) usando o *XLStat*. Os resultados apresentados são valores médios de no mínimo três repetições.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. Avaliação das FCs do jambolão liofilizadas

Sabe-se que a parte comestível do fruto é geralmente composta por tecidos que acumulam água ao longo do amadurecimento (Awad, 1993; Chitarra & Chitarra, 2005), por isso, a FC do fruto imaturo (EI) apresentou menor umidade (81%) em relação aos demais estádios de maturação do jambolão (86-88%), como pode ser observado na Tabela 7. Após a liofilização, a umidade das FCs dos quatro estádios de maturação do jambolão foi reduzida de 2,7-12,9%.

Tabela 7. Umidade (X) e atividade de água (Aw) das frações comestíveis (FC) dos frutos de jambolão nos quatro estádios de maturação (E I- IV) antes e após a liofilização

FC	Antes da liofilização		Após a liofilização	
	X (%)	Aw	X (%)	Aw
EI	80,6 ± 0,1 c	0,989 ± 0,002 a	2,7 ± 0,3 d	0,24 ± 0,01 a
EII	86,0 ± 0,3 b	0,992 ± 0,001 a	4,8 ± 0,4 c	0,05 ± 0,02 c
EIII	88 ± 1 a	0,992 ± 0,002 a	7,9 ± 0,5 b	0,16 ± 0,03 b
EIV	86,5 ± 0,2 b	0,994 ± 0,003 a	12,9 ± 0,5 a	0,185 ± 0,004 b

Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si para $p \leq 0,05$ pelo teste de *Tukey*.

A atividade de água (Aw) é um indicador de teor de água livre do alimento, disponível para o crescimento microbiano e para as reações químicas e

bioquímicas (Bobbio & Bobbio, 2003). A A_w das FCs, antes da liofilização, foi superior a 0,98 para todos os estádios de maturação, o que é característico de frutas e as tornam susceptíveis à deterioração e ao desenvolvimento de microorganismos patogênicos (Damodaran, Parkin & Fennema, 2010). Os resultados obtidos após a liofilização das FCs de todos os estádios de maturação do jambolão ficaram dentro da faixa estabelecida para alimentos secos e estáveis do ponto de vista microbiológico, uma vez que apresentaram A_w inferior a 0,6 (Tabela 7).

A diferença de umidade final e atividade de água entre FCs nos quatro estádios de maturação do jambolão mostra que conforme o fruto amadurece a água fica mais ligada à estrutura, dificultando a evaporação e, conseqüentemente, o processo de secagem é mais lento para a FC do estádio maduro (EIV). Estudos anteriores relatam que há acúmulo de água e aumento do teor de açúcares nos frutos ao longo do amadurecimento, com aumento mais intenso da glicose e frutose (Sturm et al., 2003; Chitarra & Chitarra, 2005; Patel & Rao, 2014). Moléculas de água apresentam menor mobilidade quando ligadas aos açúcares redutores, que promovem maior redução da atividade de água (Damodaran, Parkin & Fennema, 2010).

A Tabela 8 apresenta os parâmetros de cor e o teor de antocianinas totais das FCs liofilizadas de jambolão. Todos os parâmetros de cor apresentaram diferença estatística entre as FCs liofilizadas nos diferentes graus de maturação ($p \leq 0,05$). Observou-se que as FCs liofilizadas ficaram mais escuras (diminuição nos valores de L^*), apresentaram mais cor vermelha (aumento nos valores a^*), com o aumento do grau de maturação. Os valores do parâmetro b^* indicaram que as FCs liofilizadas têm sua cor variando de menos amarelo para mais azul (diminuição dos valores b^*). Sendo assim, ambos os valores a^* e b^* contribuíram para a característica da cor específica dentro de cada estádio, representada pelo ângulo de tonalidade *Hue*. De tal modo que a FC do fruto de jambolão inicia no tom verde amarelado (EI), depois passa para o tom verde rosa claro (EII), em seguida para o tom rosa (E III) e, por fim o tom roxo, violeta de um fruto maduro (EIV). Todas as FCs dos quatro estádios de maturação do jambolão apresentaram um índice de saturação (C^*) dentro da faixa do sujo, isto é, cores menos saturadas.

Tabela 8. Parâmetros de cor e teor de antocianinas totais das frações comestíveis (FC) liofilizadas dos frutos de jabolão nos quatro estádios de maturação (E I- IV)

FC	L*	a*	b*	C*	Ângulo de tonalidade Hue (graus)	Antocianinas totais (mg.100g ⁻¹ bs)
EI	63,1 ± 0,1 b	3,11 ± 0,01 d	25,85 ± 0,03 a	26,01 ± 0,02 a	83,19 ± 0,02 a	-
EII	66,3 ± 0,1 a	5,8 ± 0,2 c	14,5 ± 0,2 b	15,6 ± 0,2 c	68,1 ± 0,5 c	26 ± 1 c
EIII	50,6 ± 0,4 c	17,6 ± 0,3 a	-3,2 ± 0,3 c	17,9 ± 0,2 b	350 ± 1 b	209 ± 7 b
EIV	21,9 ± 0,1 d	13,6 ± 0,3 b	-6,5 ± 0,5 d	15,0 ± 0,2 b	335 ± 2 b	891 ± 32 a

Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si para $p \leq 0,05$ pelo teste de Tukey.

A mudança de cor que se observa durante a maturação dos frutos é a transformação óbvia e o critério mais importante utilizado para avaliar a maturidade. A cor típica de cada fruto deve-se geralmente ao desaparecimento da clorofila e à síntese de pigmentos (Awad, 1993; Mozetič et al., 2004; Damodaran, Parkin & Fennema, 2010). No caso do fruto jabolão, as antocianinas são os pigmentos responsáveis pela coloração de sua casca, que inicia a formação a partir do estágio II, conforme mostra a Figura 14. Então, como esperado, o teor de antocianinas totais aumenta com o estágio de maturação do fruto. Dessa forma não é detectado esse pigmento no estágio verde (EI) do fruto jabolão. A evolução da formação de antocianinas apresenta um caráter exponencial, com aumento brusco nos últimos estádios de maturação. Lestario et al (2017) também reportaram o aumento do teor de antocianinas totais ao longo do amadurecimento dos frutos de jabolão.

5.3.2. Avaliação da estabilidade da cor das FCs liofilizadas do jabolão durante o armazenamento em temperatura ambiente

As Figura 17 e 18 apresentam os parâmetros de cor das FCs liofilizadas nos quatro estádios de maturação em função do tempo de armazenamento em temperatura ambiente (25°C) nas embalagens transparente e metalizada.

Observou-se que os valores do parâmetro L* (Figura 17) diminuíram para as FCs dos estádios I, II e III, por isso, elas ficaram mais escuras ao longo do armazenamento, em ambas as embalagens. Porém, as FCs do EIV apresentaram um comportamento ligeiramente diferente. As FCs EIV armazenadas em ambas as embalagens mostraram um aumento nos valores de L* durante os primeiros 14

dias, seguido por uma diminuição. Depois disso, a FC EIV armazenada na embalagem transparente, apresentou um aumento no parâmetro L^* e a amostra em pó ficou um pouco mais clara. Enquanto, a FC EIV armazenada na embalagem metalizada apresentou uma tendência a diminuir o parâmetro L^* ao final do armazenamento.

Em relação ao parâmetro a^* , ocorreu um aumento com o tempo de armazenamento para as amostras imaturas (EI e EII) e as maduras (EIV) (Figura 17). Esse aumento do parâmetro a^* fez com que as amostras ficassem mais vermelhas, como pode ser verificado pela Figura 19 com as imagens das FCs. Com exceção para as FCs EIII que a partir dos 30 dias de armazenamento diminuíram novamente, em ambas as embalagens. Essa diferença para a FC EIII pode ser uma consequência da composição de antocianinas e diferenças na glicosilação e co-pigmentação com outras substâncias ao longo da maturação dos frutos (Sari et al., 2012; Lestario et al., 2017). Os valores do parâmetro a^* de todas as amostras foram sempre ligeiramente superiores para a embalagem transparente em comparação com a metalizada durante o tempo de armazenamento.

Os valores do parâmetro b^* , em ambas as embalagens, diminuiu nas FCs dos estádios I e II após sete dias de armazenamento e depois seus valores mantiveram-se constantes até os 90 dias de armazenamento (Figura 17). Essa diminuição do parâmetro b^* indica que a cor variou do amarelo em direção ao azul, por isso escureceu. As FCs do EIII e EIV apresentaram aumento do parâmetro b^* ao longo dos dias de armazenamento, por isso ficaram mais claras. O material de embalagem não apresentou influência nos valores do parâmetro b^* para todos os estádios de maturação, com exceção do EIII. Para esta amostra, a embalagem metalizada resultou em amostras com menores valores de b^* até 60 dias de armazenamento em comparação à embalagem transparente e aos 90 dias ambas tendem a ter os mesmos valores.

Em relação aos parâmetros C^* (Croma) e ângulo de tonalidade *Hue*, foram analisados em dois grupos, dependendo do estágio de maturação da FC do jambolão (Figura 18). Os pós das FCs imaturas (EI e EII) apresentaram uma diminuição no C^* e no ângulo *Hue* durante o armazenamento. Esses pós apresentavam tons claros e ao final de 60 e 90 dias de armazenamento ficaram

com o tom mais amarelado e rosa mais forte, como pode ser observada visualmente pelas imagens na Figura 19. Observou-se um aumento no C^* durante o armazenamento de pós da FC EIII, enquanto para a FC EIV observou-se um aumento, seguido por uma diminuição até 30 dias e um aumento mais lento até 90 dias. Essas amostras eram mais escuras e mais roxas que as imaturas, como consequência da formação de pigmentos, especificamente antocianinas e carotenoides, e diminuição da clorofila (Hendry & Houghton, 1992; Mozetič et al., 2004; Faria et al., 2011; Lestario et al., 2017). As FCs EIII e EIV apresentaram um aumento do ângulo Hue com o tempo de armazenamento ao final de 60 e 90 dias de armazenamento.

A diferença de cor (ΔE^*ab) para todos os estádios de maturação das FCs liofilizadas de jambolão aumentou ao longo do tempo de armazenamento (Figura 18). O que indica uma mudança de coloração dos pós durante o armazenamento. Quanto ao efeito da embalagem na estabilidade de cor, pode-se ver que a embalagem metalizada proporcionou maior proteção na cor de todos os pós das FCs de jambolão.

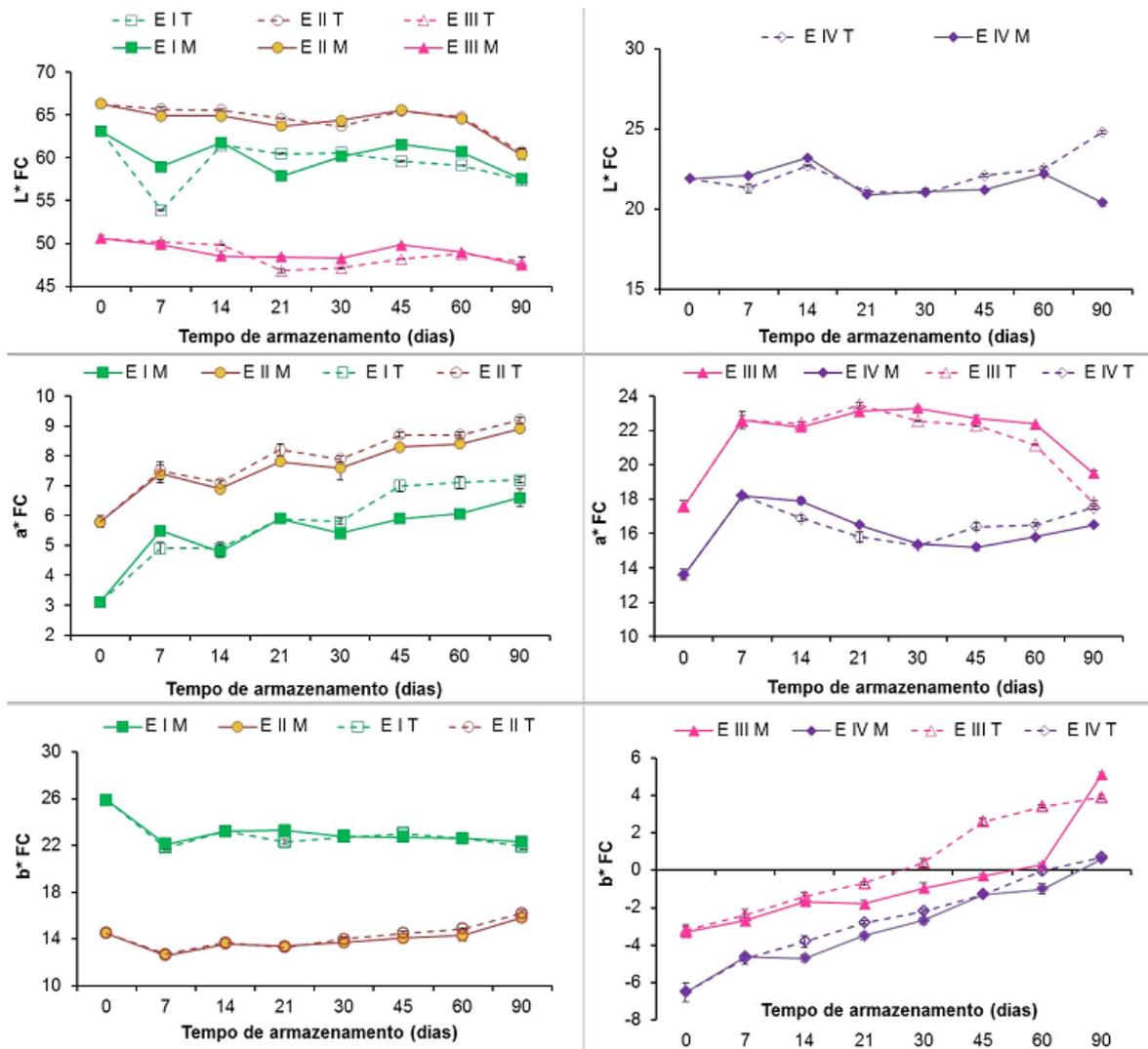


Figura 17. Parâmetros de cor CIE $L^*a^*b^*$ das FCs liofilizadas do jambolão nos quatros estádios de maturação (EI, EII, EIII e EIV) nas embalagens, transparente (T) e metalizada (M), avaliados em 0, 7, 14, 21, 30, 45, 60 e 90 dias de armazenamento à temperatura ambiente.

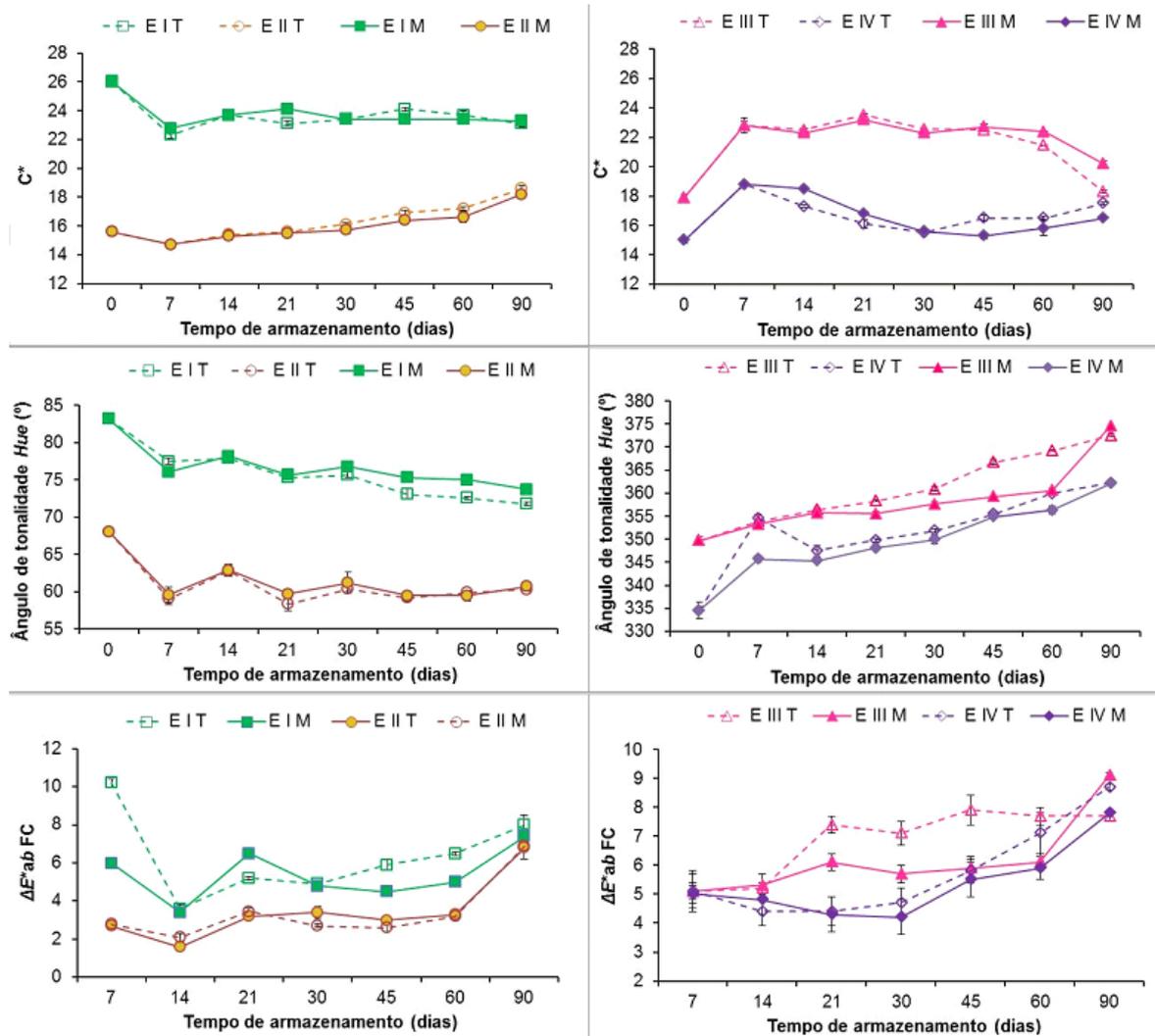


Figura 18. Parâmetros de cor CIE Croma C^* , ângulo de tonalidade Hue e ΔE^*_{ab} das FCs liofilizadas do jambolão nos quatro estádios de maturação (EI, EII, EIII e EIV) nas embalagens, transparente (T) e metalizada (M), avaliados em 0, 7, 14, 21, 30, 45, 60 e 90 dias de armazenamento à temperatura ambiente.

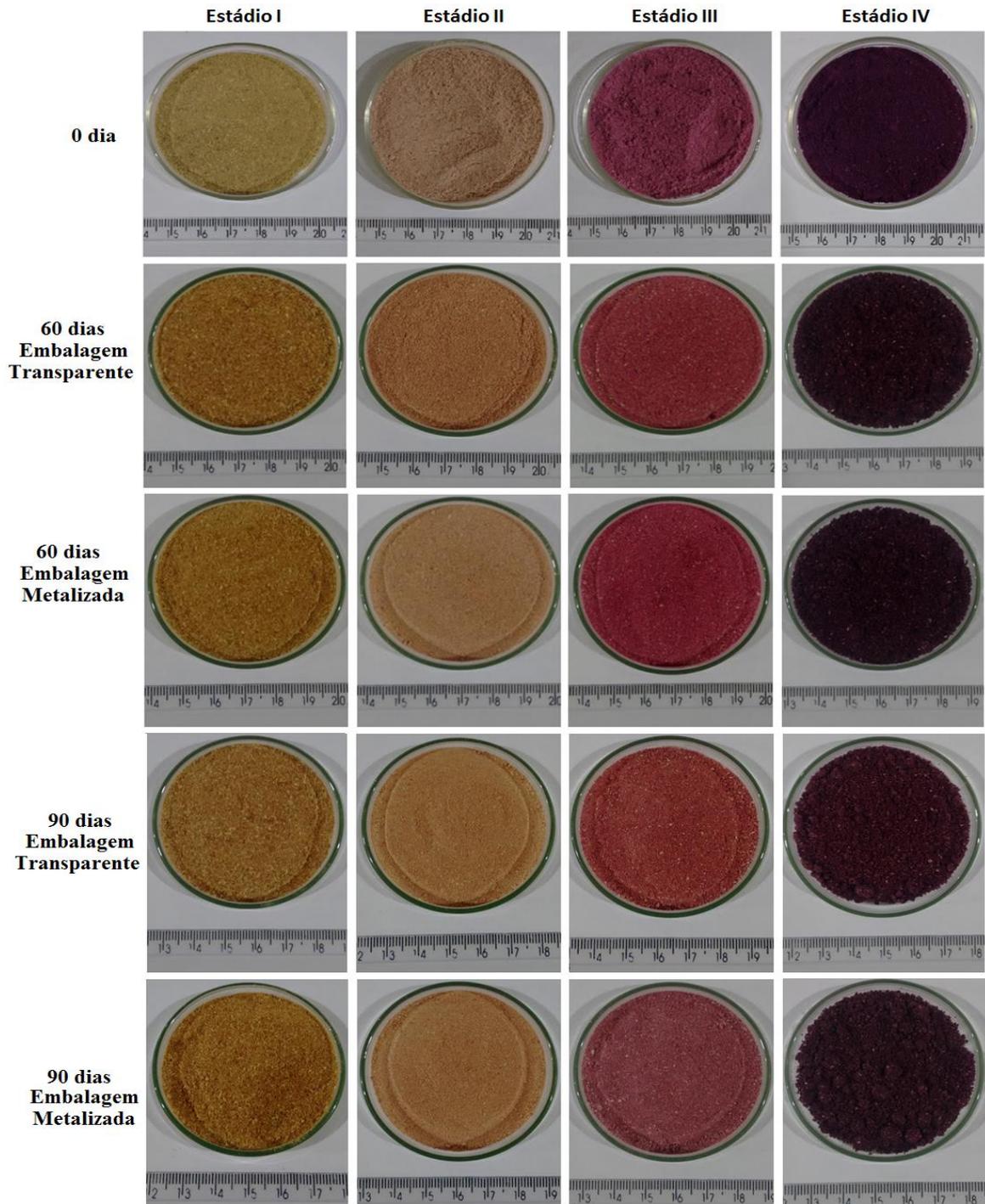


Figura 19. Imagem das frações comestíveis (FCs) liofilizadas dos quatro estádios de maturação do jambolão (EI - EIV) após 60 e 90 dias de armazenamento nas embalagens transparente e metalizada.

A Tabela 9 apresenta a atividade de água analisada das FCs após o processo de liofilização e após 60 e 90 dias de armazenamento à temperatura ambiente. De acordo com os resultados, a A_w aumentou para todas as FCs após o armazenamento em ambos os materiais de embalagem, em comparação com as amostras iniciais (após a liofilização). No entanto, como esperado, os pós armazenados em embalagem metalizada apresentaram menor aumento (3 vezes) na A_w do que os armazenados em embalagens transparentes (3,4 vezes) ($p \leq 0,05$). Isso indica que as FCs em pó de todos os estádios de maturação apresentaram caráter higroscópico. Isto é, a higroscopicidade descreve a capacidade do pó em absorver água da umidade ambiente, aumentando a sua coesão e diminuindo a sua fluidez, dificultando o transporte e armazenamento (Schuck, Dolivet & Jeantet, 2012; Juarez-Enriquez, 2017). O que pode ser confirmado com os resultados de higroscopicidade das FCs liofilizadas de jambolão apresentados na Tabela 10.

De acordo com Schuck, Dolivet & Jeantet (2012) os pós podem ser classificados em função da higroscopicidade quando expostos em uma atmosfera de 75% de UR. Dessa forma, os pós das FCs de jambolão nos estádios EI, EII e EIII são classificados como levemente higroscópicos, pois a porcentagem de higroscopicidade deles ficou entre 10,1 e 15%. Enquanto o pó da FC EIV do fruto maduro é muito higroscópico, uma vez que a porcentagem ficou entre 15,1 e 20% (Tabela 10).

Os resultados da Tabela 10 mostram que a higroscopicidade das FCs de jambolão aumentou em função do estágio de maturação. Esse fato está correlacionado com o teor de açúcares totais (frutose, glicose e sacarose) presente na FC de jambolão que também aumentou em função do estágio de maturação (Tabela 10).

A capacidade higroscópica dos pós depende da estrutura física e da natureza química existente (Schuck, Dolivet & Jeantet, 2012; Juarez-Enriquez, 2017). Os açúcares de baixo peso molecular (frutose, glicose e sacarose) presentes em frutas favorecem a higroscopicidade, principalmente a glicose e a frutose, que são responsáveis pela forte interação com a molécula de água devido aos terminais polares presentes nessas moléculas (Jaya & Das, 2004). Assim como a FC EIV, o pó da maçã liofilizada apresentou ser muito higroscópica por

conter várias moléculas hidrofílicas de baixo peso molecular, como os açúcares totais (Schuck, Dolivet & Jeantet, 2012).

Segundo Zorić et al. (2015), as amostras liofilizadas exibem fortes propriedades higroscópicas e elas podem ser adversamente afetadas pela umidade durante o período de armazenamento, o que pode ser refletido na qualidade das frutas secas. Principalmente quando a liofilização é com frutas, os pós com altas quantidades de açúcares amorfos promovem um fenômeno conhecido como *caking*, tornando o produto altamente higroscópico e sensível às mudanças físicas, químicas e microbiológicas, as quais prejudicam a vida de prateleira e a estabilidade do produto que dificulta sua utilização desses produtos (Carlos et al., 2005; Alves et al., 2008). Duarte et al. (2017) ao liofilizar um fruto do cerrado (cagaita) verificaram alta higroscopicidade, provavelmente devido ao alto teor de frutose, que é mais higroscópica quando comparada a glicose e sacarose.

Sabe-se que o material de embalagem e espessura das camadas pode interferir na proteção do produto seco contra umidade (Zorić et al., 2015; Karam et al., 2016). Além disso, a absorção e a retenção de água de um pó são parâmetros cruciais na identificação das condições de secagem e armazenamento e na escolha da embalagem adequada (Schuck, Dolivet & Jeantet, 2012). Henríquez et al. (2013) também observaram maior ganho de umidade em pós de casca de maçã armazenados em polietileno de alta densidade (transparentes) do que em bolsas de filmes metalizados de alta barreira. O ganho de umidade tem um papel na qualidade e vida de prateleira dos pós secos. Pós das FCs totalmente maduros (EIV) apresentaram aglomeração em 90 dias de armazenamento (Figura 19), o que indica a hipótese de que esse pó não estava no estado vítreo. Os produtos armazenados sob condições vítreas mostraram maior mobilidade molecular, o que favorece reações de degradação (Tonon, Brabet & Hubinger, 2010).

Tabela 9. Atividade de água (A_w) das frações comestíveis (FCs) do jambolão nos quatros estádios de maturação (EI-EIV), avaliada após a liofilização e após 60 e 90 dias de armazenamento à temperatura ambiente

FCs	A_w				
	Após liofilização	60 dias de armazenamento		90 dias de armazenamento	
		Embalagem transparente	Embalagem metalizada	Embalagem transparente	Embalagem metalizada
EI	0,24 ± 0,01 a	0,63 ± 0,02 a A	0,580 ± 0,002 a B	0,66 ± 0,02 a A	0,612 ± 0,003 a B
EII	0,05 ± 0,02 c	0,595 ± 0,002 b A	0,523 ± 0,001 b B	0,648 ± 0,002 a A	0,610 ± 0,004 a B
EIII	0,16 ± 0,03 b	0,579 ± 0,001 c A	0,4821 ± 0,0001 c B	0,647 ± 0,001 a A	0,571 ± 0,003 b B
EIV	0,185 ± 0,004 b	0,5687 ± 0,0003 c A	0,483 ± 0,001 c B	0,645 ± 0,001 a A	0,575 ± 0,001 b B

Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas colunas e letras maiúsculas iguais nas linhas não diferem entre si para $p \leq 0,05$ pelo teste de Tukey.

Tabela 10. Higroscopicidade das frações comestíveis (FCs) liofilizadas do jambolão nos quatros estádios de maturação (EI-EIV)

FC	Higroscopicidade (g/100g)	Açúcares totais (mg/g bs)		
		Frutose	Glicose	Sacarose
EI	10,3 ± 0,3 d	19 ± 1,0 d	15,5 ± 1,0 d	17 ± 1,0 c
EII	11,6 ± 0,1 b	36 ± 2 c	28,0 ± 1,2 c	36 ± 2 b
EIII	13,5 ± 0,1 b	100,4 ± 7 b	88,4 ± 7 b	49 ± 3 a
EIV	18,43 ± 0,02 a	275 ± 22 a	275,3 ± 19,5 a	42 ± 2 a

Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si para $p \leq 0,05$ pelo teste de Tukey.

5.3.3. Avaliação da estabilidade do teor de antocianinas totais das FCs liofilizadas do jambolão durante o armazenamento em temperatura ambiente

Conforme discutido anteriormente, as antocianinas são os pigmentos responsáveis pela cor do fruto jambolão e seu teor aumenta em função do estágio de maturação. Sendo que as FCs EI de frutos imaturos verdes não foram avaliadas durante o armazenamento quanto à estabilidade das antocianinas, uma vez que elas não foram detectadas em sua composição.

A Figura 20 apresenta o adimensional do teor de antocianinas totais em base seca (C/C_0 bs) das FCs dos estádios de maturação II, III e IV nas embalagens transparente e metalizada ao longo dos dias de armazenamento em temperatura ambiente.

O teor de antocianinas das FCs de jambolão liofilizadas diminuiu ao longo do tempo de armazenamento à temperatura ambiente (Figura 20). Como esperado, a embalagem metalizada forneceu mais proteção contra a degradação de antocianinas em comparação com a embalagem transparente durante o armazenamento para todos os estádios de maturação das FCs liofilizadas de jambolão. Zorić et al. (2015) e Udomkun et al. (2016) também observaram que a embalagem metalizada sob condições ambientais preservou melhor os compostos bioativos e apresentou menor A_w nos produtos liofilizados.

Em relação à estabilidade de antocianinas frente ao estágio de maturação, observaram que a FC EIV apresentou maior velocidade de degradação de antocianinas em ambas as embalagens. Mesmo que a FC EII tenha apresentado ao final de 90 dias de armazenamento maior redução de antocianinas totais (70% da concentração inicial) na embalagem transparente e apenas 30% na embalagem metalizada. A FC EIII apresentou uma redução de 20 e 30% da concentração inicial em 30 dias na embalagem metalizada e transparente, respectivamente. Em seguida, o teor de antocianinas na FC EIII apresentou até os 90 dias de armazenamento uma pequena redução da concentração inicial na embalagem metalizada (30%) em relação à embalagem transparente (50%).

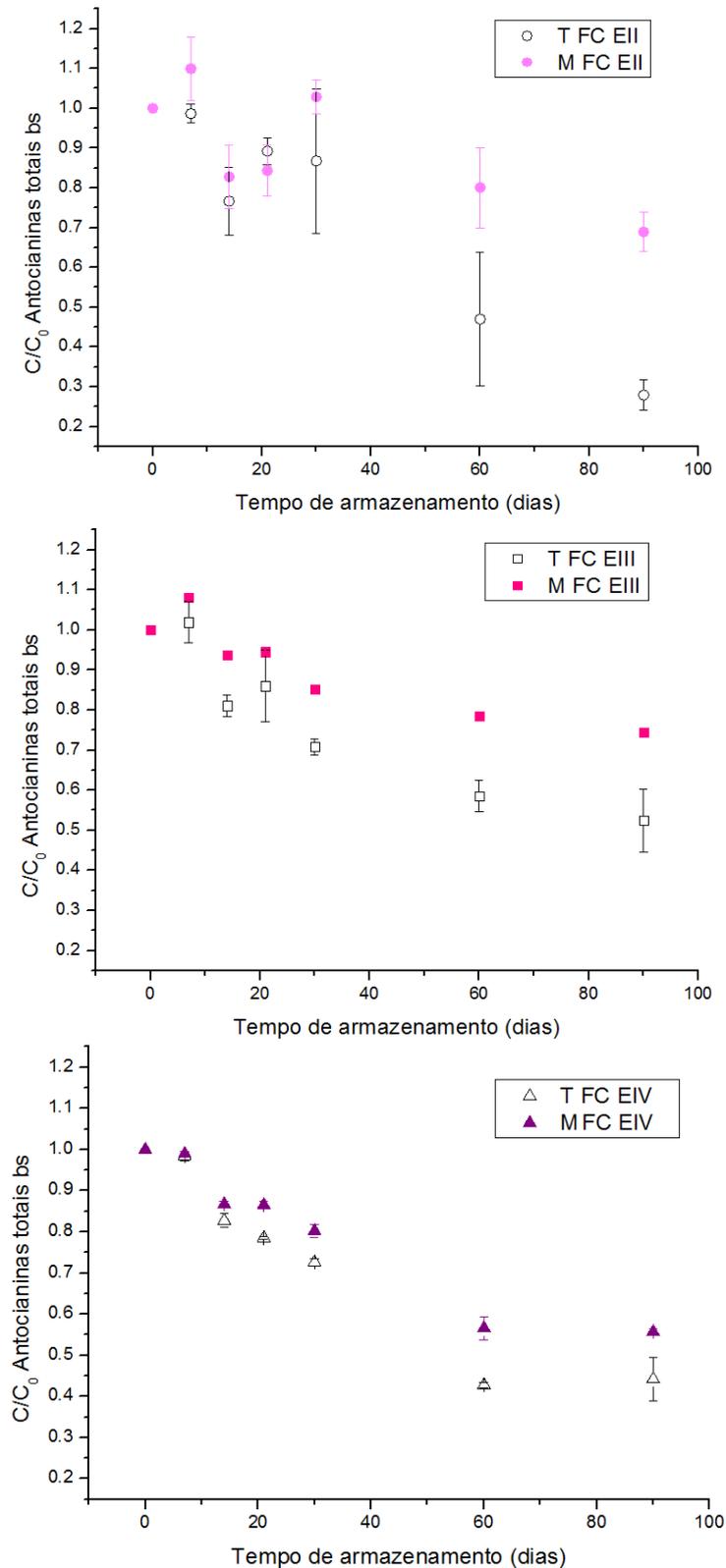


Figura 20. Adimensional do teor de antocianinas totais (C/C_0 bs) das FCs EII, EIII e EIV nas duas embalagens (T= transparente; M= metalizada), em função do tempo de armazenamento (dias) à temperatura ambiente.

Sabe-se que o maior teor de antocianinas totais pode favorecer as reações de degradação mais intensamente do que os menores teores, uma vez que a taxa de reação é proporcional à concentração dos reagentes (Damodaran, Parkin & Fennema, 2010). O conteúdo de antocianinas da FC EIV (antes do armazenamento) foi de 97 e 77% maior que os de EII e EIII, respectivamente (Tabela 8). Além disso, a composição dos frutos (açúcares, ácido ascórbico, ácidos e minerais) e o perfil de antocianinas e outros polifenóis (Castañeda-Ovando et al., 2009) podem explicar a maior taxa de redução de antocianinas durante o armazenamento de pós da FC EIV.

É bem relatado na literatura que a luz é um dos fatores que acelera a degradação de antocianinas durante o armazenamento, bem como o teor de umidade (Sharma et al., 2016; Gradinaru et al., 2003; Wrolstad, 2004; Sari et al., 2012). Como já discutido anteriormente, as FCs liofilizadas apresentaram caráter higroscópico e a embalagem metalizada protegeu mais contra a migração de umidade.

A reação de degradação das antocianinas produz pigmentos marrons (Skrede et al., 2000; Wrolstad, 2004) ou compostos incolores (Sari et al., 2012), por mecanismos enzimáticos ou não enzimáticos. As antocianinas apresentaram maior taxa de degradação na presença de açúcares das FCs maduras (Amr & Al-Tamimi, 2007; Cavalcanti, Santos & Meireles, 2011). O processo de amadurecimento envolve a biossíntese de antocianinas (Tabela 8), bem como sacarose e açúcares reduzidos (Chitarra & Chitarra, 2005). De acordo com Lestario et al. (2017), a composição de antocianinas do jambolão é composta, principalmente, por delfinidina-3,5-diglicosídeo, representando 37-48% do total de antocianinas, seguido por petunidina-3,5-diglicosídeo (29-33%), malvidina-3,5-diglicosídeo (19-27%), cianidina-3,5-diglicosídeo (3%), delfinidina-3-O-glicosídeo (2-3%) e peonidina-3,5-diglicosídeo (1-2%). A mesma proporção de antocianinas é mantida ao longo do amadurecimento, com exceção da delfinidina-3-O-diglicosídeo e da peonidina-3,5-O-diglicosídeo, que começam a ser detectadas no estágio de maturação EII (verde-rosa). Um perfil semelhante para extratos de jambolão totalmente maduro também foi relatado por Faria et al. (2011) e Sharma et al. (2016). De acordo com Sharma et al. (2016), a malvidina-3,5-diglicosídeo diminui mais do que a petunidina-3,5-diglicosídeo, seguida da delfinidina-3,5-

diglicosídeo nos extratos brutos do jambolão. Além disso, as antocianinas apresentam cores diferentes dependendo de sua estrutura química (Castañeda-Ovando et al., 2009; Cavalcanti, Santos & Meireles, 2011).

Portanto, diferentes antocianinas podem apresentar estabilidade diferente diante dos fatores externos (Castañeda-Ovando et al., 2009), o que pode explicar a diferença na estabilidade das antocianinas das FCs de jambolão liofilizadas. Do mesmo modo que a perda de cor roxa para o vermelho (valores de parâmetro a^* (Figura 17) foi verificada nas FCs de todos os estádios durante o armazenamento pode estar relacionada com a maior taxa de degradação de algumas antocianinas em relação às demais, com formação de pigmentos marrons e/ou incolores. Paralelamente, a diferença de composição dos frutos em diferentes estádios de maturação pode estar relacionada e interferir nas diferentes taxas de degradação das antocianinas nos pós das FCs de jambolão. Por exemplo, Sinela et al. (2017) detectaram que a taxa de degradação da delfinidina 3-O-sambubiosídeo foi maior que a da cianidina 3-O-sambubiosídeo do extrato de roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) durante o armazenamento em diferentes temperaturas (4-37°C) por 60 dias. A cianidina e delfinidina conferem a cor magenta (rosa) e roxo, respectivamente (Cavalcanti, Santos & Meireles, 2011). Sinela et al. (2017) relataram que a um dado pH, a forma hidratada (mais instável que o cátion *flavylium*) da delfinidina 3-O-sambubiosídeo é mais abundante que a correspondente para a cianidina 3-O-sambubiosídeo e sugerem que a degradação térmica está relacionada com esta forma hidratada. Além disso, a composição da matriz ligada à estrutura das antocianinas pode ter influenciado na mudança estrutural e, conseqüentemente, perda de cor com maior degradação de antocianinas.

5.3.4. Avaliação da estabilidade da cor das FCs liofilizadas durante o armazenamento no freezer

A Figura 21 e a Tabela 11 apresentam, respectivamente, a avaliação dos parâmetros de cor $L^*a^*b^*$ e C^* , ângulo de tonalidade *Hue*, das FCs liofilizadas do fruto de jambolão nos quatro estádios de maturação após a liofilização (0 dia) e durante o armazenamento no freezer a -20 °C no período de 7, 30, 45 e 60 dias.

Ao avaliar os parâmetros de cor durante os 60 dias de armazenamento no freezer (-20°C) (Tabela 11 e Figura 21), observou-se diferença significativa menor

que 10% na alteração da cor característica das FCs liofilizadas do fruto de jambolão nos quatro estádios de maturação. Isso mostra que o armazenamento no freezer garantiu a estabilização da cor das FCs após a liofilização nesse período de armazenamento. A redução da temperatura de armazenamento é um dos métodos mais comuns para estender a vida de prateleira dos frutos, mesmo que estejam secos, pois diminui a taxa do metabolismo em geral e pelo seu efeito direto sobre a velocidade das reações catalisadas por enzimas, que possam vir a influenciar em possíveis alterações da cor (Teixeira & Ferreira, 2003). Vale ressaltar também que o armazenamento no freezer protege os produtos secos com pigmentos, por protegê-los da luz e também é uma barreira contra o oxigênio, atuando como uma atmosfera controlada.

Tabela 11. Parâmetros de cor CIE $L^*C^*h^*$ com os respectivos valores de croma C^* e ângulo de tonalidade Hue das frações comestíveis liofilizadas do jambolão nos quatro estádios de maturação (EI - EIV), avaliados em 0, 7, 30, 45 e 60 dias de armazenamento a $-20\text{ }^\circ\text{C}$

Amostras/ Dias	Croma C^*				
	0	7	30	45	60
FC E I	22,9 ± 0,2 d	23,3 ± 0,1 cd	23,8 ± 0,2 a	23,7 ± 0,1 ab	23,4 ± 0,2 bc
FC E II	15,8 ± 0,2 a	15,3 ± 0,2 b	15,1 ± 0,1 bc	15,0 ± 0,1 bc	14,7 ± 0,1 c
FC E III	22,4 ± 0,1 a	22,3 ± 0,2 a	21,8 ± 0,1 b	22,3 ± 0,2 a	22,1 ± 0,2 ab
FC E IV	20,8 ± 0,2 ab	20,9 ± 0,2 a	20,7 ± 0,3 ab	20,3 ± 0,1 bc	20,1 ± 0,1 c

Amostras/ Dias	Ângulo de tonalidade Hue (graus)				
	0	7	30	45	60
FC E I	79 ± 1 b	79,0 ± 0,4 ab	79,3 ± 0,2 ab	79,9 ± 0,1 a	79,9 ± 0,4 a
FC E II	62 ± 1 b	62 ± 1 b	63,5 ± 0,2 ab	64,4 ± 0,3 a	62 ± 1 b
FC E III	358 ± 1 a	355,4 ± 0,5 b	353,8 ± 0,3 c	354,9 ± 0,2 b	353,9 ± 0,2 c
FC E IV	344,0 ± 0,4 a	343,7 ± 0,1 a	342,7 ± 0,3 b	343,6 ± 0,2 a	344 ± 1 a

Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas linhas dos dias de armazenamento para cada parâmetro (C^* e ângulo de tonalidade Hue) de cada estádio de maturação não diferem entre si para $p \leq 0,05$ pelo teste de Tukey.

Gonçalves et al. (2007) avaliaram a evolução da cor em cerejas frescas durante o armazenamento pós-colheita em temperatura fria ($1,5 \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$) durante 30 dias e a temperatura ambiente para 6 dias. Eles observaram que as cerejas podem ser armazenadas durante pelo menos um mês a $1,5\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura refrigerada) sem degradação das antocianinas devido à estabilização por pH e co-pigmentação, o que garantiram a estabilidade da cor.

Além do armazenamento, o processo de secagem por liofilização garantiu a estabilidade de possíveis alterações da cor das FCs do fruto de jambolão pela redução da atividade de água, como foi relatado anteriormente. Juliano et al. (2014) obtiveram características satisfatórias de conservação durante os 150 dias de armazenamento à temperatura ambiente de polpa de camu-camu liofilizada embalada em bolsa de polietileno revestida com camada de alumínio. Essa embalagem também manteve o produto estável em virtude da menor aquisição de umidade, e da prevenção de oxidação dos pigmentos e alterações na cor do pó.

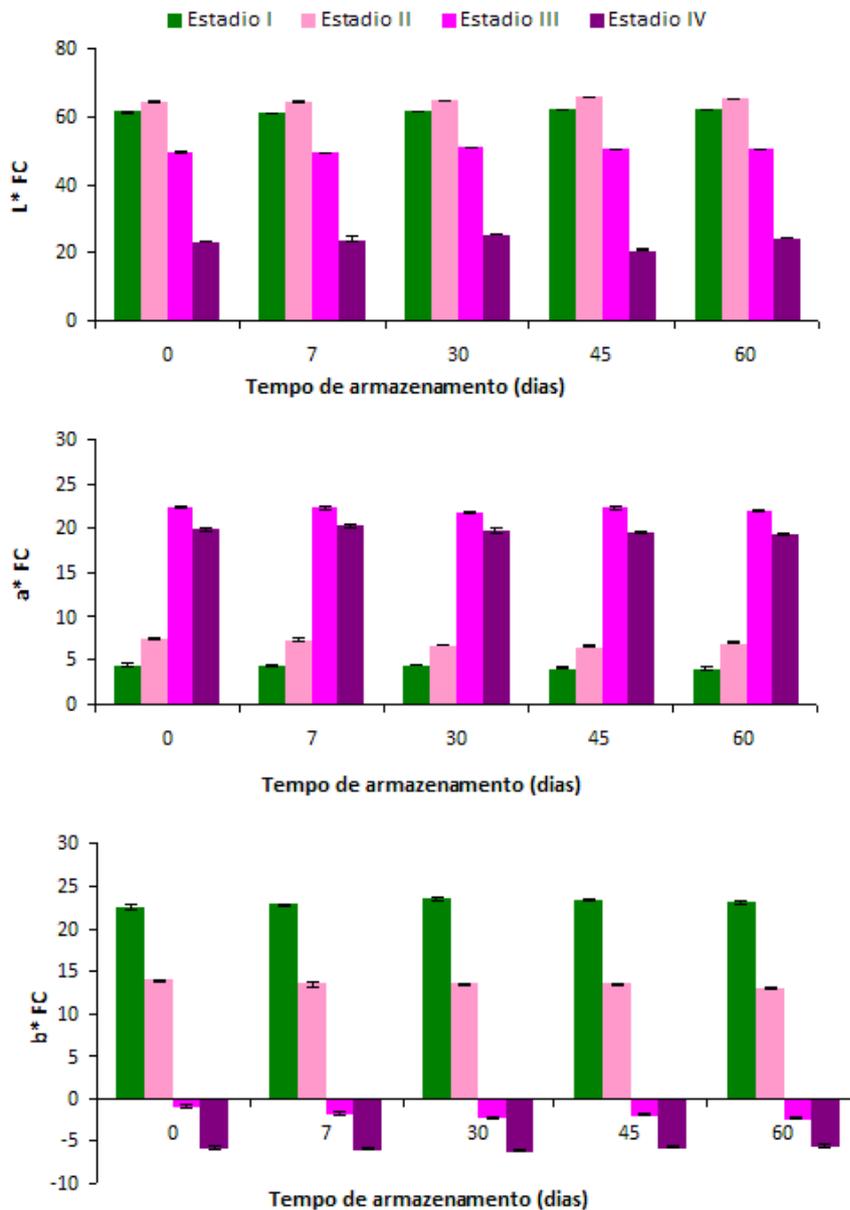


Figura 21. Parâmetros de cor CIE L*a*b* das FCs liofilizadas do jambolão nos quatros estádios de maturação, avaliados em 0, 7, 30, 45 e 60 dias de armazenamento a -20 °C.

5.4. CONCLUSÃO

A liofilização favoreceu uma redução de umidade em torno de 80% nos quatro estádios de maturação das FCs do jambolão, atingindo valores de atividade de água (A_w) dentro da faixa estabelecida para alimentos secos e estáveis do ponto de vista microbiológico, inferior a 0,2. Mas, a A_w das FCs liofilizadas do jambolão aumentou após 60 e 90 dias de armazenamento, sendo mais expressiva nas embalagens transparentes do que nas metalizadas. O que indica um caráter higroscópico dos pós das FCs de jambolão.

A cor dos pós das FCs durante o armazenamento para as FCs dos estádios imaturos (EI e EII) indicou escurecimento e para as FCs mais maduras (EIII e EIV) a cor ficou mais clara. Considerando o amadurecimento, conforme aumentou o estágio de maturação, a FC em pó ficou mais vermelha após o armazenamento. Dessa forma, ocorreu uma mudança da cor dos pós durante o armazenamento e a embalagem metalizada proporcionou maior proteção na cor de todos os pós das FCs de jambolão. Além disso, durante o período de armazenamento, a embalagem metalizada garantiu maior proteção contra a degradação de antocianinas em comparação com a embalagem transparente durante o armazenamento para todas as FCs liofilizadas de jambolão. Em relação ao estágio de maturação, foi verificado que existe uma diferença na estabilidade das antocianinas entre as FCs liofilizadas de jambolão. Sendo a FC do fruto maduro (EIV) mais susceptível às degradações em ambas as embalagens. As FCs EII e EIII em embalagens transparentes, mas a FC EII é muito mais instável em relação às demais. O armazenamento no freezer (-20°C) durante 60 dias proporcionou menos que 10% na alteração da cor característica das FCs liofilizadas do fruto de jambolão nos quatro estádios de maturação.

Portanto, para preservar os pigmentos em pós das FCs, é necessário armazená-las sob embalagens metalizadas de alta barreira da luz e umidade, em condições adequadas de temperatura, que são fatores limitantes do prazo de validade dos produtos secos e sensíveis.

5.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amr, A. & Al-Tamimi, E. (2007). Stability of the crude extracts of *Ranunculus asiaticus* anthocyanins and their use as food colourants. *International Journal of Food Science and Technology*, 42 (8), 985–991.
- Aoac. (1998). *Official Methods of Analysis*. Washington: Association of Official Analytical Chemists.
- Ayyanar, M., & Subash-Babu, P. (2012). *Syzygium cumini* (L.) Skeels: A review of its phytochemical constituents and traditional uses. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 2(3), 240–6.
- Awad, M. (1993). *Fisiologia Pós-Colheita de Frutos*. São Paulo: Nobel, 114p.
- Benherlal, P. S. & Arumughan, C. (2007). Chemical composition and *in vitro* antioxidant studies on *Syzygium cumini* fruit. *J. Sci. Food Agric.*, 87, 2560–2569.
- Bobbio, F. O. & Bobbio, P. A. (2003). *Introdução à química de alimentos* (p. 238). São Paulo: Varela.
- Borges, K. C.; Azevedo, J. C.; Medeiros, M. F. & Correia, R. T. (2016). Physicochemical characterization and bioactive value of tropical berry pomaces after spouted bed drying. *Journal of Food Quality*, 39, 192–200.
- Brennan, J. G.; Butters, J. R.; Cowell, N. D. & Lilly, A. E. V. (1990). *Food Engineering Operations*, Elsevier, London, UK. 700p.
- Cai, Y. Z. & Corke, H. (2000). Production and properties of spray-dried amaranthus betacyanin pigments. *Journal of Food Science*, 65 (7), 1248-1252.
- Carvalho, T. I. M.; Nogueira, T. Y. K.; Mauro, M. A.; Gómez-Alonso, S. Gomes, E.; Silva, R.; Hermosín-Gutiérrez, I. & Lago-Vanzela, E. S. (2017). Dehydration of jambolan [*Syzygium cumini* (L.)] juice during foam mat drying: Quantitative and qualitative changes of the phenolic compounds. *Food Research International*, 102, 32–42.
- Castañeda-Ovando, A.; Pacheco-Hernandez, M. L.; Paez-Hernandez, M. E.; Rodriguez, J. A. & Galan-Vidal, C. A. (2009). Chemical studies of anthocyanins: A review. *Food Chemistry*, 113, 859–871.
- Cavalcanti, R. N.; Santos, D. T. & Meireles, M. A. A. (2011). Non-thermal stabilization mechanisms of anthocyanins in model and food systems-An overview. *Food Research International*, 44 (2), 499–509.

- Chitarra, M. I. F & Chitarra, A. B. (2005). *Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio*. 2ª Ed. Lavras, UFLA.
- Damodaran, S.; Parkin, K. L. & Fennema, O. R. (2010). *Química de alimentos de Fennema* (4ªed). Porto alegre, RS: Artmed. 900p.
- De Brito, E. S.; de Araújo, M. C. P.; Alves, R. E., Carkeet, C.; Clevidence, B. a, & Novotny, J. a. (2007). Anthocyanins present in selected tropical fruits: acerola, jambolão, jussara, and guajiru. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(23), 9389–94.
- Faria, A. F.; Marques, M. C. & Mercadante, A. Z. (2011). Identification of bioactive compounds from jambolão (*Syzygium cumini*) and antioxidant capacity evaluation in different pH conditions. *Food Chemistry*, 126 (4), 1571–1578.
- Franks, F. (1998). Freeze-drying of bioproducts: putting principles into practice. Review. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 45. p. 221–229.
- Grover, J. K.; Vats, V. & Rathi, S. S. (2000). Anti-hyperglycemic effect of *Eugenia jambolana* and *Tinospora cordifolia* in experimental diabetes and their effects on key metabolic enzymes involved in carbohydrate metabolism. *Journal of Ethnopharmacology*, 73(3), 461–70.
- Fellows, P. J. (2006). *Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática*. 2ª ed. Porto Alegre, RS, Artmed, 203p.
- Fuleki, T. & Francis, J. (1968). Quantitative methods for anthocyanins. 2. Determination of total anthocyanin and degradation index for cranberry juice. *Journal of Food Science*, v.33, p.78-83.
- Gonçalves, B.; Silva, A. P.; Moutinho-Pereira, J.; Bacelar, E.; Rosa, E. & Meyer, A. S. (2007). Effect of ripeness and postharvest storage on the evolution of colour and anthocyanins in cherries (*Prunus avium* L.). *Food Chemistry*, 103, 976–984.
- Gradinaru, G.; Biliaderis, C.G.; Kallithraka, S.; Kefalas, P. & Garcia-Viguera, C. (2003). Thermal stability of *Hibiscus sabdariffa* L. anthocyanins in solution and in solid state: effects of copigmentation and glass transition. *Food Chemistry*, 83 (3), 423–436.
- Hammami, C. & René, F. (1997). Determination of Freeze-drying Process Variables for Strawberries. *Journal of Food Engineering*, 32, 133-154.

- Hendry, G. A. F. & Houghton, J. D. (1992). *Natural food colorants*. London: Blackie academic. 280p.
- Henríquez, C.; Córdova, A.; Lutz, M. & Saavedra, J. (2013). Storage stability test of apple peel powder using two packaging materials: High-density polyethylene and metalized films of high barrier. *Industrial Crops and Products*, 45, 121–127.
- Juliano, F. F.; Da Silva, P. P. M.; Casemiro, R. C.; Costa, M. H. & Spoto, M. H. F. (2014). Polpa de camu-camu liofilizada e armazenada em diferentes embalagens. *Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial*, 08, 1374-1384.
- Karam, M. C.; Petit, J.; Zimmer, D.; Djantou, E. B. & Scher, J. (2016). Effects of drying and grinding in production of fruit and vegetable powders: A review. *Journal of Food Engineering*, 188, 32-49.
- Lee, J.; Durst, R. W. & Wrolstad, R. E. (2005). Determination of Total Monomeric Anthocyanin Pigment Content of Fruit Juices, Beverages, Natural Colorants, and Wines by the pH Differential Method: Collaborative Study. *Journal of AOAC International*, 88 (5), 1269–1278.
- Lestario, L. N.; Howard, L. R.; Brownmiller, C.; Stebbins, N. B.; Liyanage, R. & Lay, J. O. (2017). Changes in polyphenolics during maturation of Java plum (*Syzygium cumini* Lam.). *Food Research International*, 100 (March), 385–391.
- Longo, L.; Scardino, A.; Vasapollo, G. & Blando, F. (2007). Anthocyanins from *Eugenia myrtifolia* Sims. cultures. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 8, 329-332.
- Minolta, K. (1998). *Comunicação precisa da cor: controle de qualidade da percepção à instrumentação*. Osaka. 59p.
- Mozetič, B.; Trebse, P.; Simcic, M. & Hribar, J. (2004). Changes of anthocyanins and hydroxycinnamic acids affecting the skin colour during maturation of sweet cherries (*Prunus avium* L.). *LWT - Food Science and Technology*, 37, 123–128.
- Mussi, L. P.; Guimarães, A. O.; Ferreira, K. S. & Pereira, N. R. (2015). Spouted bed drying of jambolão (*Syzygium cumini*) residue: Drying kinetics and effect on the antioxidant activity, anthocyanins and nutrients contents. *LWT - Food Science and Technology*, 61, 80-88.

- Patel, P. R. & Rao, T. V. R. (2014). Growth and Ripening in Black Plum [*Syzygium cumini* (L.) Skeels]. *International Journal of Fruit Science*, 14, 147-156.
- Pathare, P. B.; Opara, U. L. & Al-Said, F. A. (2013). Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. *Food Bioprocess Technol.*, 6, 36–60.
- Ratti, C. (2001). Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. *Journal of Food Engineering*, 49, 311-319.
- Santiago, M.C.P.A.; Gouvêa, A.C.M.S.; Peixoto, F.M.; Borguini, R.G.; Godoy, R.L.O. & Pacheco, S. (2015). Characterization of jamelão (*Syzygium cumini* (L.) Skeels) fruit peel powder for use as natural colorant. *Fruits*, 70 (6), 1-7.
- Sari, P.; Wijaya, C. H.; Sajuthi, D. & Supratman, U. (2012). Colour properties, stability, and free radical scavenging activity of jambolan (*Syzygium cumini*) fruit anthocyanins in a beverage model system: Natural and copigmented anthocyanins. *Food Chemistry*, 132 (4), 1908–1914.
- Sharma, R. J.; Gupta, R. C.; Bansal, A. K. & Singh, I. P. (2015). Metabolite Fingerprinting of *Eugenia jambolana* Fruit Pulp Extracts using NMR, HPLC-PDA-MS, GC-MS, MALDI-TOF-MS and ESI-MS/MS Spectrometry. *Natural Product Communications*, 10 (6), 969 -976.
- Sharma, R.J.; Gupta, R. C.; Singh, S.; Bansal, A. K. & Singh, I. P. (2016). Stability of anthocyanins- and anthocyanidins-enriched extracts, and formulations of fruit pulp of *Eugenia jambolana* ('jamun'). *Food Chemistry*, 190, 808-817.
- Sinela, A.; Rawatb, N.; Mertz, C.; Achir, N.; Fulcrand, H. & Dornier, M. (2017). Anthocyanins degradation during storage of *Hibiscus sabdariffa* extract and evolution of its degradation products. *Food Chemistry*, 214, 234–241.
- Singh, J. P.; Kaur, A.; Singh, N.; Nim, L.; Shevkani, K.; Kaur, H. & Arora, D. S. (2016). In vitro antioxidant and antimicrobial properties of jambolan (*Syzygium cumini*) fruit polyphenols. *LWT - Food Science and Technology*, 65, 1025 – 1030.
- Skrede, G.; Wrolstad, R. E. & Durst, R. W. (2000). Changes in anthocyanins and polyphenolics during juice processing of highbush blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.). *Journal of Food Science*, 65 (2), 357–364

- Somogyi, L. P.; Ramaswamy, H. S. & Hui, Y. H. (1996). *Biology, principles and applications processing fruits: science and technology*. Vol. I. Technomic Pub. Co. Inc. Lancaster. Pensilvania. 501p.
- Sonawane, S. K. & Arya, S. S. (2014). Effect of drying and storage on bioactive components of jambhul and wood apple. *J Food Sci Technol*, 52 (5), 2833–2841.
- Sturm, K., Koron, D., & Stampar, F. (2003). The composition of fruit of different strawberry varieties depending on maturity stage. *Food Chemistry*, 83 (3), 417-422.
- Teixeira, A. R. N. & Ferreira, R. M. B. (2003). *Ripening of fruit*. In: “*Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*”, (B. Caballero, L. Trugo e P. Finglas, eds.), Academic Press, London. p. 5006–5014.
- Tonon, R. V.; Brabet, C. & Hubinger, M. D. (2008). Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. *Journal of Food Engineering*, 88, 411–418.
- Tonon, R. V.; Brabet, C. & Hubinger, M. D. (2010). Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice produced with different carrier agents. *Food Research International*, 43 (3), 907–914.
- Udomkun, P.; Nagle, M.; Argyropoulos, D.; Mahayothee, B.; Latif, S. & Müller, J. (2016). Compositional and functional dynamics of dried papaya as affected by storage time and packaging material. *Food Chemistry*, 196, 712–719.
- Usenik, V.; Štampar, F. & Veberic, R. (2009). Anthocyanins and fruit colour in plums (*Prunus domestica* L.) during ripening. *Food Chemistry*, 114, 529–534.
- Veigas, J.; Narayan, M.; Laxman, P. & Neelwarne, B. (2007). Chemical nature, stability and bioefficacies of anthocyanins from fruit peel of *Syzygium cumini* Skeels. *Food Chemistry*, 105(2), 619–627.
- Vikrant, V.; Grover, J K.; Tandon, N.; Rathi, S.S. & Gupta N. (2001). Treatment with extracts of *Momordica charantia* and *Eugenia jambolana* prevents hyperglycemia and hyperinsulinemia in fructose fed rats. *Journal of Ethnopharmacology*, v.76, p. 139-143.
- Wrolstad, R.E., 2004. Anthocyanin pigments - Bioactivity and coloring properties. *Journal of Food Science*, 69 (5), C419–C421.

Zorić, Z.; Pedisić, S.; Kovačević, D. B.; Ježek, D. & V. Dragović-Uzelac. (2015). Impact of packaging material and storage conditions on polyphenol stability, colour and sensory characteristics of freeze-dried sour cherry (*Prunus cerasus* var. Marasca). *J Food Sci Technol*, 53(2), 1247-1258.

6. TRABALHO 3: Avaliação da estabilidade de antocianinas totais e compostos fenólicos do resíduo de jambolão em diferentes tipos de secadores ao longo do tempo de secagem

Resumo

Este trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade de antocianinas e compostos fenólicos totais de resíduos de jambolão (casca e semente) em diferentes secadores durante a secagem. Os secadores utilizados foram: leito de jorro, leito fixo e liofilizador. A velocidade de ar no secador em leito de jorro foi determinada pela fluidodinâmica do resíduo de jambolão, na qual definiu usar a velocidade do ar $24-25 \text{ m.s}^{-1}$, a fim de conseguir fluidizar o material sem provocar muita elutriação do resíduo do leito para o ciclone durante a secagem. A secagem em leito de jorro promoveu diminuição das antocianinas no resíduo de jambolão, mas não promoveu degradação, pois ocorreu uma separação do material heterogêneo, entre o leito, retendo mais as sementes, e o ciclone, retendo mais cascas e pós de polpa residual. Com isso, o conteúdo de fenólicos aumentou 400% da concentração inicial nas amostras retidas no leito durante a secagem. Enquanto, nas amostras retidas no ciclone, os fenólicos também aumentaram, mas em menor proporção. O teor de antocianinas do resíduo para amostras coletadas no ciclone aumentou, possivelmente pelo teor de atividade de água que reduziu, e depois diminuiu. A liofilização também apresentou o mesmo aumento dos compostos fenólicos totais e a secagem em leito fixo proporcionou metade desse aumento para o resíduo seco de jambolão. O teor de antocianinas totais do resíduo seco em leito fixo manteve-se estável e por liofilização teve um aumento de 300% da concentração inicial e depois estabilizou em 250%. Portanto, os processos de secagem utilizados não foram prejudiciais aos compostos bioativos presentes no resíduo de jambolão, o que possibilita diversas aplicabilidades. A secagem em leito de jorro foi mais rápida (60 min) em relação ao leito fixo (300 min) e à liofilização (72 h), alcançando ao final de 60 min 15% de umidade para as amostras coletadas no leito e 8% no ciclone. Porém, a atividade de água (A_w) do resíduo seco no leito de jorro, coletado no leito, ao final da secagem ainda foi alta (0,8). Sendo que no ciclone, o resíduo seco atingiu 0,6 na primeira avaliação, pois em 20 min o produto é elutriado com A_w alta (0,85) e só a partir de 30 min que a A_w ficou dentro da faixa estabelecida para alimentos secos e estáveis do ponto de vista microbiológico (0,6). No leito fixo, a A_w do resíduo seco de jambolão ficou abaixo de 0,6 a partir de 240 min e no liofilizador a partir de 48 h de secagem.

Palavras-chave: *Syzygium cumini*, desidratação, atividade de água, leito de jorro, antocianinas, fenólicos totais.

6.1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o aproveitamento de resíduos de frutas, como cascas e sementes, tem despertado interesse na economia, na sustentabilidade, pois agrega valor a subprodutos, que são altamente ricos em nutrientes, e reduz o acúmulo dos mesmos que muitas vezes são descartados. Sobretudo, quando se trata de frutos que têm comercialização restrita, mas são desperdiçados naturalmente, como acontece com o jambolão. Visto que é um fruto nativo da Índia e encontrado em diferentes regiões do Brasil, mas não é popular e comercializado. Embora o fruto apresente diferentes propriedades funcionais como antifúngica, antibacterianas, alta atividade antioxidante, em função dos compostos nutracêuticos presentes nele, principalmente carotenoides, compostos fenólicos (flavonoides, antocianinas e ácido elágico) (Grover et al., 2000; Vikrant et al., 2001; Angelo & Jorge, 2007; De Brito et al., 2007; Benherlal & Arumughan, 2007; Baliga et al., 2011; Faria et al., 2011; Sharma et al., 2015; Tavares et al., 2016).

Uma das alternativas para o beneficiamento e aproveitamento dos resíduos de frutas do jambolão é a secagem. Uma vez que ela é utilizada como um dos métodos mais antigos de conservação dos alimentos. Em virtude de promover a remoção de umidade no produto a partir da transferência simultânea de calor e de massa, reduzindo a atividade de água o que possibilita segurança microbiológica, praticidade de consumo e redução de volume e massa em relação ao produto *in natura* (Brennan et al., 1990; Fellows, 2006).

Existem vários métodos de secagem, em destaque, têm-se a secagem convencional, na qual as matérias-primas são expostas continuamente a um fluxo de ar quente a fim de favorecer a evaporação da umidade, dispostas dentro de secadores, como de leito fixos ou móveis (leito fluidizado, leito de jorro), dentre outros. O secador de leito de jorro tem sido aplicado em secagem de materiais sólidos granulares (como os resíduos de frutas) por possibilitar maior capacidade de processamento, gerar menor custo de operação e promover altas taxas de transferência de calor e de massa pelo contato gás-sólido, que por sua vez é alcançado por movimentos cíclicos das partículas. Além da secagem por liofilização, na qual ocorre em baixas temperaturas e pressões e a umidade é removida por sublimação, sendo referência para secar produtos sensíveis ao

calor (Brennan et al., 1990; Franks, 1998; Ratti, 2001; Fellows, 2006; Freire & Silveira, 2009; Mussi et al., 2015).

Deve-se ressaltar que a escolha do tipo de secador é de suma importância quando se trata de alimentos com compostos bioativos, como as antocianinas, do grupo de compostos fenólicos, que são pigmentos sensíveis, instáveis e podem sofrer degradação (Bobbio & Bobbio, 2003; Freire & Silveira, 2009; Damodaran, Parkin & Fennema, 2010). Em nosso estudo anterior, verificou-se que a degradação das antocianinas no resíduo de jambolão seco em leito de jorro foi influenciada pela temperatura e não pela velocidade do ar, no entanto, a atividade antioxidante foi mantida independente das variáveis do processo (Mussi et al., 2015).

Então, considerando a relevância do aproveitamento do resíduo de jambolão e a possibilidade de obter produtos secos ricos em compostos funcionais e incorporá-los no mercado, seja ele alimentício, farmacêutico ou de cosméticos, este trabalho avaliou a estabilidade de antocianinas e compostos fenólicos totais em função da atividade de água de resíduos de jambolão durante a secagem em diferentes secadores (leito de jorro, leito fixo e liofilizador) ao longo do tempo.

6.2. MATERIAL E MÉTODOS

6.2.1. Matéria-prima

Os frutos de jambolão maduros (EIV) foram colhidos de árvores plantadas em Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, no período entre fevereiro e março de 2017. Os frutos após serem coletados, foram encaminhados para o Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF) e passaram por seleção, higienização, sanitização e armazenados no freezer a -20 °C, em sacos plásticos. No dia do despulpamento, os frutos foram descongelados e homogeneizados até temperatura ambiente. A extração da polpa foi realizada em uma despulpadeira comercial de aço inox (Braesi DES-10) durante 4 min, em bateladas de 4 kg de fruto, para obtenção do resíduo úmido de jambolão, composto por casca, semente e polpa residual. Este resíduo foi triturado em um multiprocessador e depois armazenado no freezer, em embalagens plásticas transparentes com zíper, até a realização das secagens.

6.2.2. Secagens do resíduo úmido

A avaliação da secagem do resíduo úmido de jambolão foi realizada em três tipos de secadores: leito de jorro, leito fixo – camada delgada e liofilizador. As curvas das cinéticas de todas as secagens foram ajustadas com os modelos de regressão não linear propostos por Henderson e Pabis (Henderson & Pabis, 1961), Lewis (Lewis, 1921) e Page (Page, 1949), segundo as equações apresentadas na Tabela 12. Os modelos foram avaliados nas curvas de secagem e o modelo escolhido foi em virtude da magnitude do coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 12. Modelos de regressão não linear utilizados para ajuste das cinéticas de secagens

Modelo	Equação
Henderson e Pabis	$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t)$
Lewis	$RU = \exp(-k \cdot t)$
Page	$RU = \exp(-k \cdot t^n)$

RU - razão de umidade; t - tempo de secagem (min); k - constante de secagem; a, n - coeficiente do modelo.

Sendo RU a razão de umidade, utilizada a umidade adimensional em base seca, isto é, $RU = X_t - X_e / X_0 - X_e$, onde X_t é o teor de umidade em qualquer tempo, X_e é o teor de umidade na condição de equilíbrio e X_0 é o teor de umidade inicial.

6.2.2.1. Secagem em leito de jorro

O processo de secagem do resíduo úmido de jambolão foi realizado, em triplicata, no secador de leito de jorro cônico cilíndrico, construído em acrílico, o mesmo utilizado no trabalho anterior (Mussi et al., 2015). A massa de material úmido utilizada na secagem foi mantida constante em 700 g, a qual preenche a altura de 10,5-11,5 cm acima da parte cônica do leito. O estudo fluidodinâmico do resíduo de jambolão no leito de jorro foi realizado previamente aos experimentos de secagem no leito para definir a velocidade mínima de fluidização e estabelecer as condições de velocidade de ar de entrada na secagem no leito de jorro. A velocidade do ar de entrada foi aferida com um anemômetro portátil (Lutron, modelo AM-4201), na entrada do secador. Através do estudo fluidodinâmico obtiveram-se curvas da queda de pressão (ΔP) em função das velocidades

crescentes e decrescentes de resíduo úmido a 20 °C. A velocidade mínima de fluidização foi determinada pela curva decrescente e por observações visuais das partículas no interior do leito. A Figura 22 mostra os compartimentos do secador de leito de jorro, leito e ciclone.

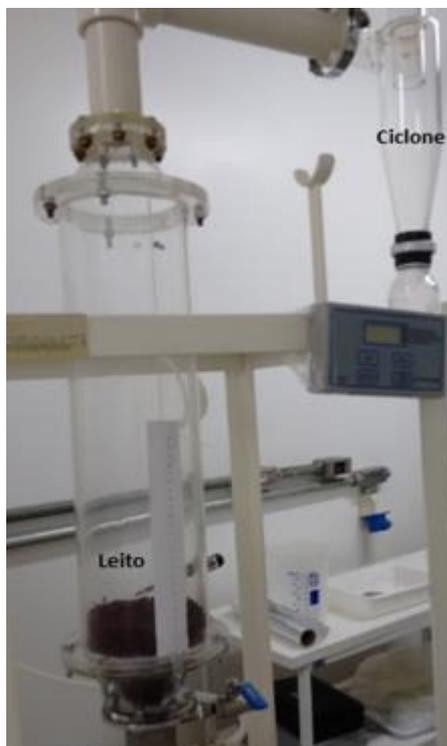


Figura 22. Compartimentos do secador de leito de jorro, leito e ciclone.

As secagens do resíduo úmido de jambolão ocorreram no escuro, apenas com uma luminária, posicionada opostamente ao leito para evitar a exposição do resíduo à luz. A temperatura e a velocidade do ar de entrada foram mantidas constantes durante as secagens em 60 °C e 24-25 m.s⁻¹. A duração da secagem foi de 60 min e foi feita em triplicata.

Foram realizadas duas avaliações ao longo do processo de secagem no leito de jorro a fim de avaliar a cinética de alteração dos compostos. Na primeira avaliação, as amostras foram homogeneizadas e coletadas do leito (Figura 22) no intervalo de 10 em 10 min durante a secagem e, ao final de 60 min, amostras no ciclone também foram coletadas para determinação da umidade, atividade de água, antocianinas totais e compostos fenólicos do resíduo de jambolão. Na segunda avaliação, para realização das mesmas análises, amostras foram coletadas tanto do leito quanto do ciclone (Figura 22) no intervalo de 10 em 10 min, durante a secagem, sem homogeneização prévia da retirada. Sendo as duas

avaliações realizadas nas mesmas condições de secagem, foi feita uma média da cinética de secagem delas para amostras coletadas no leito e amostras coletadas no ciclone.

6.2.2.2. Secagem em leito fixo

O processo de secagem do resíduo úmido de jambolão em leito fixo (camada delgada) foi conduzido em um secador de bandeja com um sistema de ar quente instalado no Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA/CCTA/UENF). A massa de resíduo úmido de jambolão utilizada na secagem foi mantida constante em torno de 170 g e distribuída em bandeja de polipropileno (Figura 23) com tela de fibra de vidro revestida com teflon, que foi disposta sobre uma base suspensa na parte central da câmara de secagem sobre o prato giratório. Em seguida, foram submetidas à secagem com temperatura (60 °C) e velocidade (17,5 m.s⁻¹) do ar de entrada fixas para todos os experimentos. A cinética de secagem foi determinada pelo acompanhamento da massa das amostras, com o auxílio de balança acoplada ao equipamento, de tempos em tempos para determinar os tempos para retirada de amostras para análise de alteração do resíduo de jambolão seco. O processo foi finalizado quando o produto atingiu massa constante.

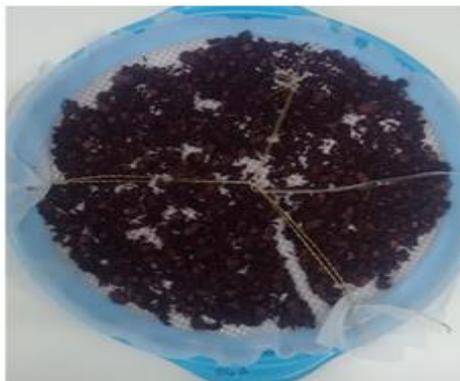


Figura 23. Bandeja de polipropileno com amostra de resíduo úmido de jambolão para secagem em leito fixo.

A partir da cinética de secagem em leito fixo, foram definidos os tempos (0, 30, 60, 100, 180, 240 e 300 min) para coleta de resíduos secos de jambolão para a avaliação da umidade, atividade de água, antocianinas totais e compostos fenólicos.

6.2.2.3. Secagem por liofilização

As amostras de resíduo úmido de jambolão, em torno de 200 g, foram adicionadas em três suportes de garrafas de plástico padronizadas no mesmo tamanho e colocadas nos frascos do liofilizador (Liotop, L202) protegidos da luz (Figura 24). A liofilização foi conduzida sob temperatura de -50°C e pressão de vácuo abaixo de $500\ \mu\text{Hg}$. O tempo final de liofilização foi até massa constante das amostras. Assim, uma amostragem dos resíduos secos nos tempos 0, 24, 48 e 72 h foi retirada de cada suporte para avaliação da umidade, atividade de água, antocianinas totais e compostos fenólicos.



Figura 24. Frascos com amostras protegidas da luz no liofilizador.

Após os tempos de liofilização, os resíduos foram fotografados e armazenados no freezer (-20°C) até as análises. Para realização das análises, as amostras congeladas, em cada tempo de secagem, foram trituradas em um mixer. As amostras estavam congeladas com a finalidade de reduzir a temperatura na hora do processamento das amostras. O tempo de processamento foi de 40 s. Posteriormente, todas as amostras foram peneiradas na granulometria da peneira da série Tyler (mesh 6, abertura de 3,35 mm).

6.2.3. Umidade

A determinação do teor de umidade das amostras foi realizada pelo método da Aoac (1998), que consiste da pesagem de 2 g da amostra em balança analítica (BEL Engineering, Mark M254-AI), e da secagem em estufa à pressão atmosférica a 105°C por 24 horas. Em seguida, as amostras foram transferidas para uma estufa a vácuo a 70°C e ficaram por 6h. A umidade (X) do produto foi

expressa em base seca (bs), em relação à massa seca do produto e em base úmida (bu %) em relação à massa total do produto.

6.2.4. Atividade de água

A determinação da atividade de água foi realizada a 25 °C empregando-se o instrumento Aqualab, modelo CX-2TDecagon. O princípio do método consiste na medida do ponto de orvalho da amostra acondicionada em uma cápsula plástica dentro de um sistema à temperatura constante.

6.2.5. Teor de antocianinas totais

A determinação do conteúdo de antocianinas totais das amostras de resíduos de jambolão nos tempos de todas as secagens (Leito de jorro: 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min (leito e ciclone) e tempos de ciclone com quantidade de amostra suficiente; Leito fixo: 0, 30 60, 100, 180, 240 e 300 min; Liofilização: 0, 24, 48 e 72 h) foi realizada pelo método do pH diferencial.

A extração dos pigmentos antociânicos foi realizada de acordo com Fuleki & Francis (1986) com modificações. Pesou-se em torno de 0,5 g de resíduo de jambolão úmidos (*in natura* – tempo 0) e secos (diferentes tempos de secagem nos três tipos de secadores) e adicionou-se 5 mL de solvente extrator (metanol – proporção amostra:solvente 1:10) e HCl suficiente para ajustar o pH do meio para 2,0. Em seguida, as amostras foram agitadas por 5 min em vórtex (120 rpm), ficaram 30 min no ultrassom e por último centrifugadas por 10 min. O material então foi deixado em repouso por 24 h sob refrigeração, ao abrigo de luz, para a extração. No dia seguinte, o material foi centrifugado novamente por 10 min e retirou-se o sobrenadante. Dessa forma, o sobrenadante, isto é, extrato dos resíduos de jambolão foi utilizado para análise do teor de antocianinas. Foram preparadas as soluções tampão pH 1,0 e pH 4,5. As amostras passaram por uma diluição na proporção de 1:10 antes de adicionar o tampão pH 1,0. Assim, foram adicionados 800 µl de cada tampão (pH 1,0 e pH 4,5) a 200 µl do extrato. Após o preparo dos extratos com os tampões, foi deixado em repouso por 1 h, ao abrigo de luz, e posteriormente, a absorbância das soluções nos dois pHs foi determinada pela leitura em espectrofotômetro UV-Visível (ThermoScientific, Genesys 105 UV-VIS) nos comprimentos de onda de 520 e 700nm respectivamente.

A concentração das antocianinas totais foi calculada como equivalente a cianidina-3-glucosídeo (mg/100g bs) de acordo com Lee et al. (2005) (Equação 6).

$$\text{Antocianinas Totais (mg/100g bs)} = \frac{A * PM * FD * 1000}{\epsilon * l} * 10 \quad (6)$$

fração de sólidos

Sendo, “A” o valor da absorvância calculado pela diferença: ($A_{520\text{nm}}$ - $A_{700\text{nm}}$) pH 1,0 - ($A_{520\text{nm}}$ - $A_{700\text{nm}}$) pH 4,5; “PM” o peso molecular da cianidina-3-glucosídeo (449,2 g/mol); “FD” o fator de diluição; 1000 o fator para conversão de g para mg, “ ϵ ” é o coeficiente de extinção molar (26.900) e 10 o fator de conversão para 100g.

6.2.6. Compostos fenólicos

O teor de compostos fenólicos totais foi determinado pelo método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu utilizando ácido gálico como padrão de referência para os resíduos de jambolão nos tempos de todas as secagens (Leito de jorro: 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min (leito e ciclone) e tempos de ciclone com quantidade de amostra suficiente; Leito fixo: 0, 30 60, 100, 180, 240 e 300 min; Liofilização: 0, 24, 48 e 72 h). A curva padrão foi baseada em diferentes concentrações de ácido gálico. A partir de uma solução estoque de $500 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de ácido gálico em metanol foi construída uma curva padrão com os seguintes pontos: 10, 25, 50, 100, 200 e $250 \mu\text{g.mL}^{-1}$. As amostras utilizadas de resíduo de jambolão úmidas (*in natura* – tempo 0) e secas (diferentes tempos de secagem nos três tipos de secadores) consistiram em extratos vegetais na concentração de 10 e 1 mg.mL^{-1} , respectivamente, dissolvidas em metanol acidificado (pH em torno de 2,0). O extrato utilizado foi o mesmo para determinação de antocianinas totais.

O método modificado de Folin-Ciocalteu (Singleton *et al.*, 1999) consistiu em transferir 1000 μL do solvente utilizado (metanol), 100 μL de amostra (curva padrão, extratos e branco) e 100 μL do reagente de Folin-Ciocalteu em tubos. Após a homogeneização, esses reagentes ficaram em repouso por 5 minutos e adicionados 1000 μL de solução de carbonato de sódio a 7%. Os tubos foram deixados em repouso por 2 h, ao abrigo da luz e, na sequência, feita a leitura da absorvância a 760 nm em espectrofotômetro (ThermoScientific, Genesys 105 UV-

VIS). Um reagente branco foi conduzido nas mesmas condições. Os resultados expressos em $\text{mg GAE} \cdot 100\text{g}^{-1}$ (GAE: equivalente em ácido gálico).

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1. Cinética de secagem do resíduo de jambolão em leito de jorro, leito fixo e por liofilização

Antes da realização das secagens em leito de jorro com o resíduo úmido de jambolão, foi realizado o ensaio com o comportamento fluidodinâmico do material em questão, conforme está apresentado na Figura 25, com as curvas da queda de pressão em função da velocidade crescente e decrescente do ar de entrada.

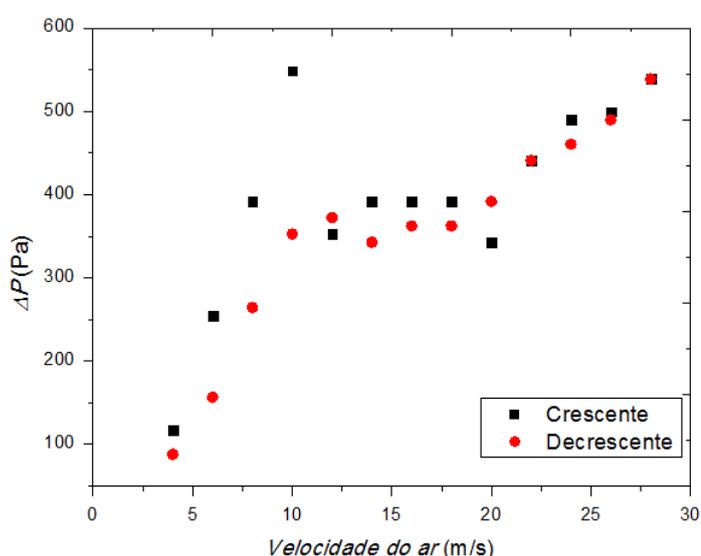


Figura 25. Curvas características da queda de pressão (ΔP) no leito de jorro com o resíduo úmido de jambolão em função da velocidade do ar crescente e decrescente à temperatura do ar de entrada de 20°C .

Durante a realização dos ensaios fluidodinâmicos a 20°C foi feita observação visual do comportamento das partículas de resíduo de jambolão dentro do leito que possibilitou identificar diferentes regimes. Em relação ao comportamento visual das partículas, foi observado que, para baixas velocidades do ar, as partículas de resíduo úmido apresentaram uma pequena elevação no leito, mantendo-se um leito fixo, com mínima fluidização na parte inferior próxima à entrada do fluido. As partículas da região anular ficaram empacotadas pela saturação da umidade ambiente e coesividade do material úmido, e não ocorreu a fluidização.

Os regimes fluidodinâmicos observados visualmente com o resíduo úmido de jambolão foram:

I. LFFM - Leito fixo com fluidização mínima: o ar passa suavemente entre as partículas no leito, permitindo apenas uma pequena elevação da altura formada pela carga de resíduo úmido de jambolão, sem a formação de bolhas;

II. FP - Fluidização pesada: na faixa de velocidade na qual ocorre esse período, a fluidização e formação do jorro ocorrem com bastante dificuldade, conseqüentemente, não se pode garantir a homogeneidade na distribuição do ar entre as partículas, na região anular principalmente. Além disso, percebe-se que algumas partículas úmidas são carregadas para o ciclone;

III. FV - Fluidização vigorosa: a fluidização é vigorosa (com formação de bolhas), entretanto sem muito arraste de partículas. A faixa de velocidade em que ocorre esse período proporciona uma boa mistura entre as partículas de resíduo de jambolão e o ar;

IV. FVA - Fluidização vigorosa alta: com aumento da velocidade do ar o jorro ficou muito vigoroso com intenso arraste de partículas.

A determinação da velocidade mínima de jorro pela curva de fluidização não foi efetiva, porque as partículas começaram a secar durante a realização do processo de avaliação. No entanto, foi observado que para as velocidades de ar entre 25 e 28 m.s^{-1} , o resíduo úmido apresentou inicialmente um arranjo denso com deslocamento de sólidos a partir do núcleo central seguido do desenvolvimento de jorro interno na superfície do leito no início do processo de secagem, que se tornou um jorro constante. Acima de 29 até 33 m.s^{-1} as partículas apresentavam um jorro muito vigoroso, com a formação de bolhas de ar, elevada altura na fonte (acima de 25 cm) e maior elutriação dos pós finos para o ciclone. Contudo, decidiu-se optar por uma velocidade de ar de 24-25 m.s^{-1} , na qual o resíduo úmido de jambolão fluidiza e a velocidade do ar não é tão alta para provocar muita elutriação do resíduo seco para o ciclone na secagem em leito de jorro. Após definir a velocidade do ar pela fluidodinâmica do resíduo úmido de jambolão, fixou-se a mesma e deram-se início as secagens no leito de jorro.

A Figura 26 apresenta as curvas de secagem realizadas com o resíduo úmido de jambolão nos três tipos de secadores (leito de jorro (amostras coletadas no leito e no ciclone), leito fixo e no liofilizador) ajustadas com os modelos que

melhor se ajustaram a cada curva. Os parâmetros obtidos com seus respectivos desvios padrões dos modelos matemáticos avaliados para todas as curvas de secagem encontram-se na Tabela 13 juntamente com os valores do coeficiente de determinação (R^2).

Verificou-se que, de todos os modelos avaliados (Tabela 12), o modelo de Page representou melhor os dados da secagem no leito de jorro (amostras coletadas no leito), no leito fixo e na liofilização, pois o R^2 apresentou altos valores. Apenas para as amostras coletadas no ciclone na secagem em leito de jorro, o modelo de Henderson e Pabis representou seus dados de cinética de secagem.

Tabela 13. Parâmetros dos modelos matemáticos com seus respectivos desvios padrões e coeficiente de determinação (R^2) nas secagens do resíduo úmido de jambolão

Secagem	Modelo	Parâmetros			R^2
		a	K	n	
Leito	Henderson e Pabis	$0,97 \pm 0,04$	$-0,050 \pm 0,004$	-	0,9772
	Lewis	-	$0,052 \pm 0,003$	-	0,9799
	Page	-	$0,11 \pm 0,02$	$0,76 \pm 0,06$	0,9926
Leito de jorro Ciclone	Henderson e Pabis	$2,6 \pm 2,3$	$-0,11 \pm 0,04$	-	0,8497
	Lewis	-	$0,07 \pm 0,01$	-	0,8422
	Page	-	$0,01 \pm 0,03$	$1,5 \pm 0,6$	0,8204
Leito fixo	Henderson e Pabis	$0,91 \pm 0,04$	$-0,144 \pm 0,001$	-	0,9160
	Lewis	-	$0,017 \pm 0,001$	-	0,9072
	Page	-	$0,06 \pm 0,01$	$0,67 \pm 0,04$	0,9647
Liofilização	Henderson e Pabis	$1,00 \pm 0,04$	$-0,058 \pm 0,005$	-	0,9937
	Lewis	-	$0,058 \pm 0,004$	-	0,9958
	Page	-	$0,007 \pm 0,008$	$1,6 \pm 0,4$	0,9989

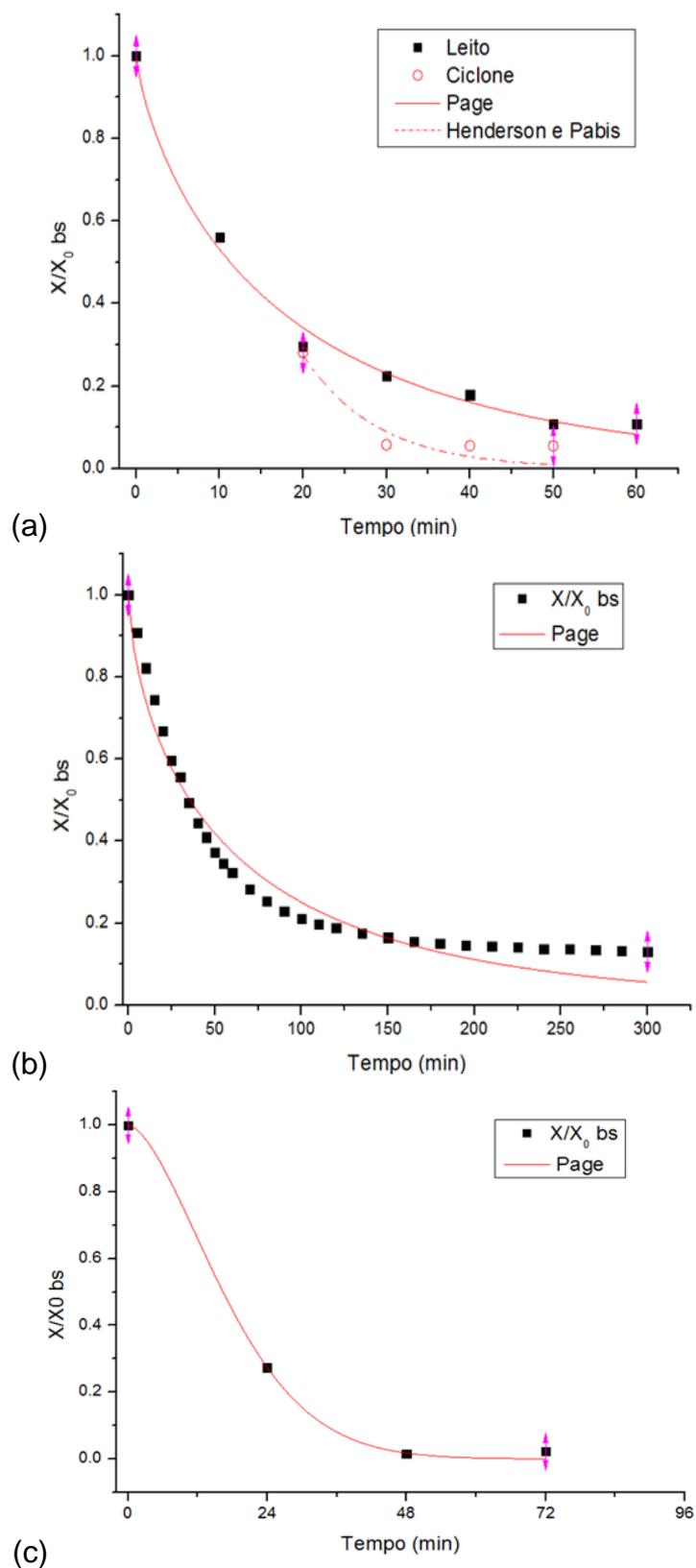


Figura 26. Curvas de cinética de secagem do resíduo de jambolão em secador de leito de jorro (a – amostras coletadas no leito e no ciclone), leito fixo (b) e liofilizador (c).

As curvas de secagem relacionam a redução da umidade adimensional em base seca (X/X_0 bs) em função do tempo de secagem. Observa-se que as curvas de secagem obtidas do resíduo de jambolão, nos diferentes secadores, indicaram a redução de umidade do produto em função do tempo de processo (Figura 26). Porém, os mecanismos de remoção de umidade no produto variaram.

Na secagem em leito de jorro do resíduo de jambolão a redução de umidade foi mais rápida em relação ao leito fixo e à liofilização, alcançando ao final de 60 min 15% de umidade para as amostras coletadas no leito e 8% no ciclone. Em 60 min, a umidade do resíduo de jambolão no leito fixo e na liofilização em 24 h estava o dobro (Figura 26). Esse fato pode ser explicado pelo decaimento da curva de secagem detectado pelo valor do parâmetro k do modelo de Page, no qual está relacionado com a difusividade da água através do material durante a secagem e quanto maior é o valor de k , mais rápida é a secagem. De todos os valores de k , o da curva da cinética de leito de jorro no leito foi o maior.

Enquanto a curva de secagem por liofilização mostra que o processo de remoção da água foi mais lento, por conta de o processo de secagem ocorrer em temperatura e pressão baixa. Silva, Duarte & Barrozo (2017) também observaram que a secagem por liofilização do resíduo de maracujá foi mais lenta e ocorreu a partir de 48h em relação aos outros secadores (convectivo, infravermelho e micro-ondas).

Em um trabalho anterior, ao avaliar a secagem de resíduo de jambolão em leito de jorro, em condições similares, foi detectado que, ao final da secagem (60 min), amostras coletadas no leito apresentaram uma maior redução da umidade (bu) de 60-72% para 4-9% e amostras coletadas no ciclone apresentaram menor redução na umidade, chegando a 8-15% (Mussi *et al*, 2015). A explicação é que o aumento da umidade nas amostras coletadas no ciclone é devido ao arraste de partículas do resíduo de jambolão ainda úmidas no início do processo. Borges et al. (2016) avaliaram o pó do bagaço (polpa residual, casca, semente) de jambolão seco em leito de jorro a 70 °C e observaram redução de 10% de umidade (bu), para amostras que foram coletadas no coletor do ciclone.

Vale ressaltar que durante as secagens em leito de jorro do resíduo de jambolão, composto de sementes, cascas e polpa residual, foi observado que ocorreu uma separação desse resíduo, material heterogêneo, entre o leito e o

ciclone. Ou seja, uma parte da amostra ficou retida dentro do leito, que foram principalmente as sementes, partículas maiores e mais pesadas e a outra parte foi elutriada para o coletor do ciclone, que foram as cascas e pós da polpa residual do jambolão, partículas com granulometria mais finas. Então, essa diferença de composição de material entre amostras retidas do leito e ciclone justifica a diferença de umidade encontrada ao longo da secagem, como pode ser observado mais detalhado na segunda avaliação.

Os resultados obtidos de atividade de água ao longo das secagens do resíduo de jambolão em função do tempo nos diferentes secadores estão apresentados na Figura 27.

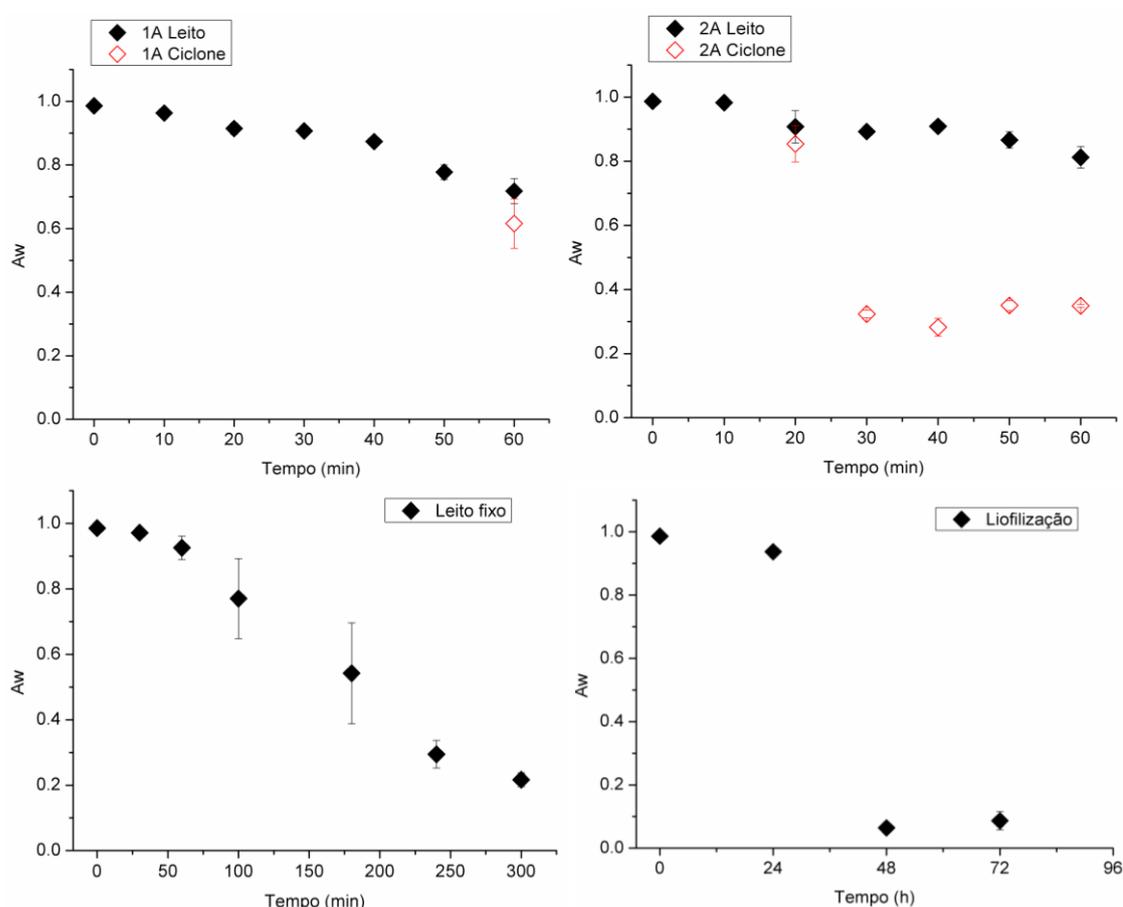


Figura 27. Evolução da atividade de água (A_w) em função do tempo de secagem do resíduo úmido de jambolão nos três tipos de secadores (leito de jorro: 1A e 2A -primeira e segunda avaliação, amostras coletadas no leito e no ciclone; leito fixo e liofilizador).

Observa-se pela Figura 27 que há redução na atividade de água do resíduo de jambolão em função do tempo de secagem. Porém, cada tipo de secador teve um impacto diferente na A_w do resíduo ao longo da secagem.

Na secagem em leito de jorro ocorreu uma pequena redução na A_w do resíduo de jambolão. As amostras coletadas no leito no final da secagem apresentaram, tanto na primeira quanto na segunda avaliação, 0,76-0,8 de A_w . As amostras coletadas no ciclone apresentaram ao final da secagem 0,6 de A_w na primeira avaliação. Enquanto, na segunda avaliação percebe-se que em 20 min a A_w é 0,85, pelo fato da amostra ainda estar úmida e ser elutriada para o ciclone e a partir de 30 min a A_w fica em torno de 0,3. Dessa forma, amostras no ciclone coletadas a partir de 30 min estão dentro da faixa estabelecida para alimentos secos e estáveis do ponto de vista microbiológico. Essa diferença na atividade de água de amostras coletadas no leito e no ciclone, assim como ocorreu com o valor de umidade, também se deve, em geral, à separação do resíduo entre os dois recipientes que ocorre durante a secagem.

No trabalho anterior de Mussi et al. (2015), o resíduo de jambolão seco em leito de jorro atingiu ao final da secagem de 60 min uma faixa de atividade de água estável do ponto de vista microbiológico, tanto para amostras coletadas no leito quanto no ciclone. Mas as amostras coletadas no ciclone que foram secas a 60 °C apresentaram maior atividade de água (0,4-0,6) em relação às amostras coletadas no leito, pois algumas partículas foram elutriadas para o ciclone ainda um pouco úmidas no início.

A atividade de água do resíduo de jambolão ao longo do tempo de secagem em leito fixo evidenciou que a partir de 240 min a A_w (0,3) está dentro da faixa estável do ponto de vista microbiológico. Enquanto para os resíduos secos no liofilizador foi a partir de 48h de secagem.

6.3.2. Estabilidade das antocianinas e compostos fenólicos totais do resíduo de jambolão durante as secagens em leito de jorro, leito fixo e por liofilização

A Figura 28 apresenta o adimensional do teor de antocianinas totais em base seca (C/C_0 bs) do resíduo de jambolão em função do tempo de secagem no leito de jorro (primeira e segunda avaliação: 1A e 2A), leito fixo e por liofilização.

O teor de antocianinas totais do resíduo de jambolão em função do tempo de secagem apresentou variação em relação ao tipo de secador (Figura 28). Durante a secagem em leito de jorro nas duas avaliações, as amostras de resíduo

de jambolão coletadas no leito apresentaram uma oscilação com tendência de estabilidade até 20 min no teor de antocianinas totais. A partir de 20 min, o teor de antocianinas totais do resíduo de jambolão diminuiu, alcançando no final da secagem uma redução de 49% e 84%, respectivamente, da concentração inicial da primeira ($C_0=128 \pm 5 \text{ mg} \cdot 100^{-1} \text{ g bs}$) e segunda ($C_0=145 \pm 4 \text{ mg} \cdot 100^{-1} \text{ g bs}$) avaliação.

Essa diferença do teor de antocianinas totais ao final da secagem nas duas avaliações da secagem em leito de jorro pode ter ocorrido porque, como não teve homogeneização antes da coleta na segunda avaliação, possivelmente, as amostras de resíduo na região central do leito receberam mais contato com o ar quente, o que pode ter provocado a diminuição dos compostos antociânicos. Entretanto, para as amostras coletadas no ciclone da primeira avaliação ocorreu um aumento de 320% da concentração inicial do teor de antocianinas totais ao final da secagem em 60 min. E, na segunda avaliação, que foi mais detalhada para as amostras do ciclone, ocorreu um aumento de 290 para 390% do teor de antocianinas totais de 20 para 30 min e depois diminuiu gradativamente até o final da secagem com 130% da concentração inicial. Esse aumento no teor de antocianinas nas amostras coletadas no ciclone na segunda avaliação da secagem em leito de jorro pode ter sido favorecido pela A_w das amostras no tempo de 30 min estar em torno de 0,3 (Figura 27). A amostra seca pode ter favorecido o processo de extração dos pigmentos do resíduo de jambolão no ciclone.

Em um trabalho anterior de secagem de resíduo de jambolão em leito de jorro também foi observada uma redução no teor de antocianina, em torno de 60-70% (Mussi et al., 2015). Nesse atual trabalho, embora os pigmentos antociânicos nas amostras de resíduo de jambolão coletadas no leito também tenham diminuído durante a secagem, não dá para afirmar que ocorreu degradação dos mesmos. Pois a secagem em leito de jorro nas condições utilizadas favoreceu a separação do resíduo de jambolão nos dois compartimentos do equipamento, nas duas avaliações: no leito ficaram retidas as sementes e no ciclone as cascas e polpa em pó, como podem ser observadas as imagens dos resíduos coletadas ao longo da secagem na Figura 29b.

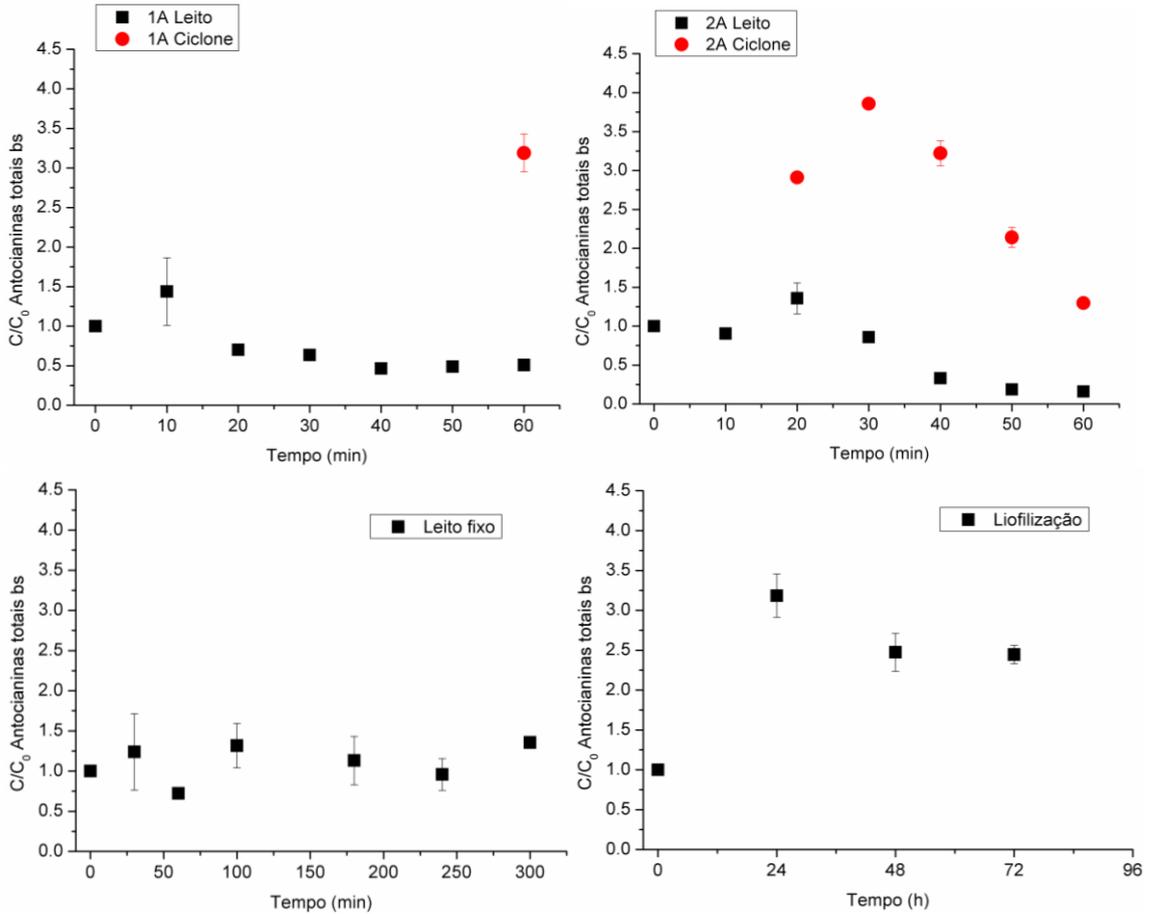
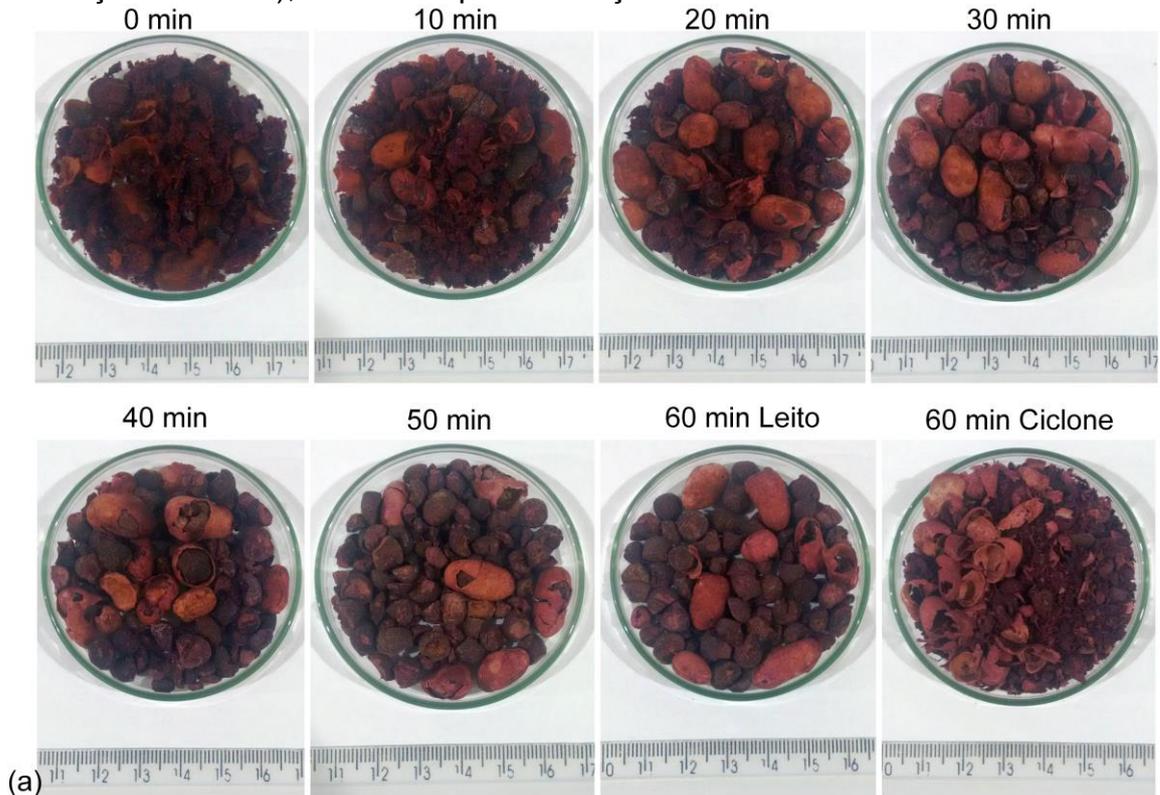


Figura 28. Adimensional do teor de antocianinas totais (C/C_0 bs) do resíduo de jambolão em função do tempo de secagem no leito de jorro (primeira e segunda avaliação: 1A e 2A), leito fixo e por liofilização.



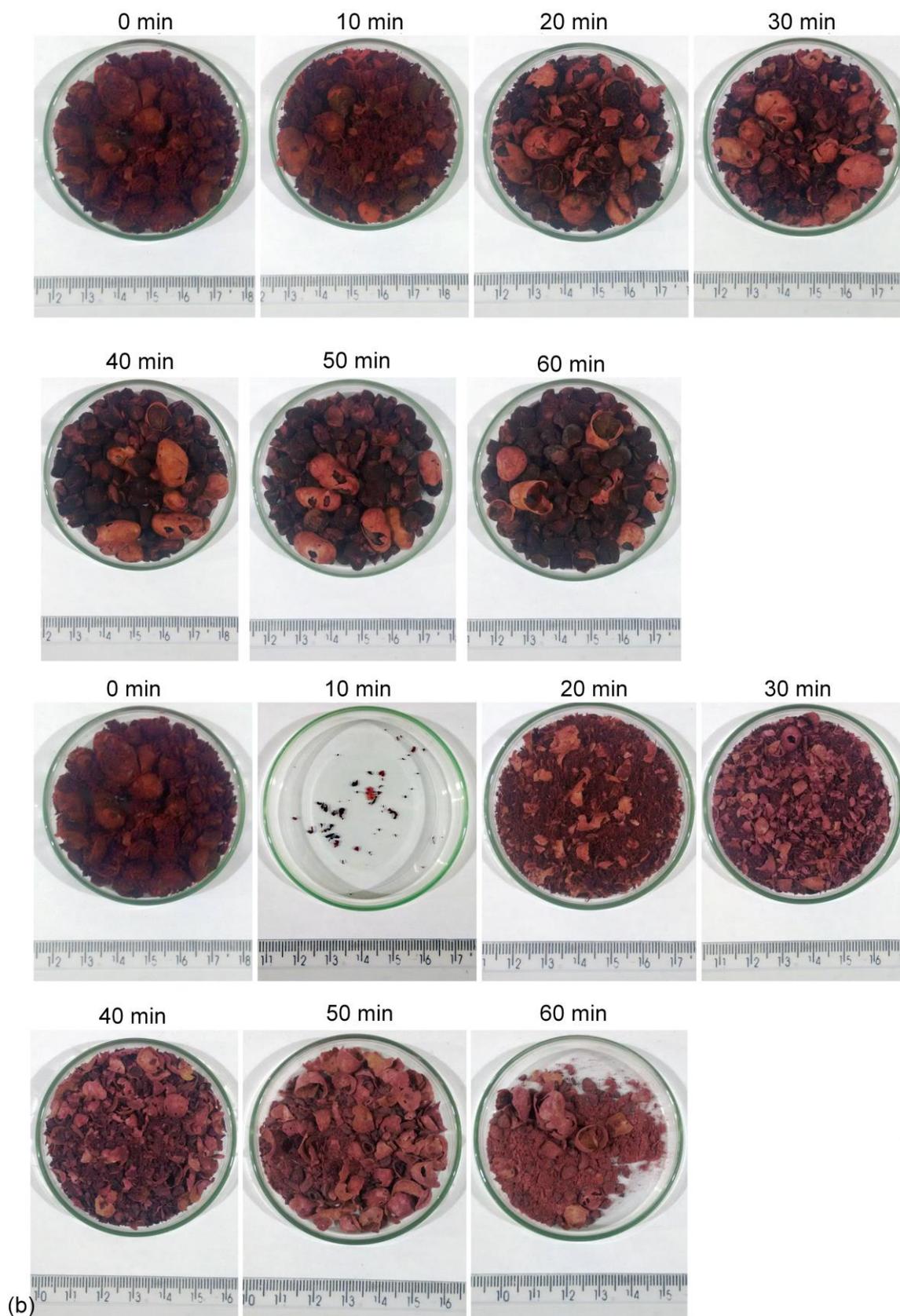


Figura 29. Imagem de resíduos de jambolão coletados no leito e no ciclone ao longo da secagem em leito de jorro da primeira (a) e segunda (b) avaliação.

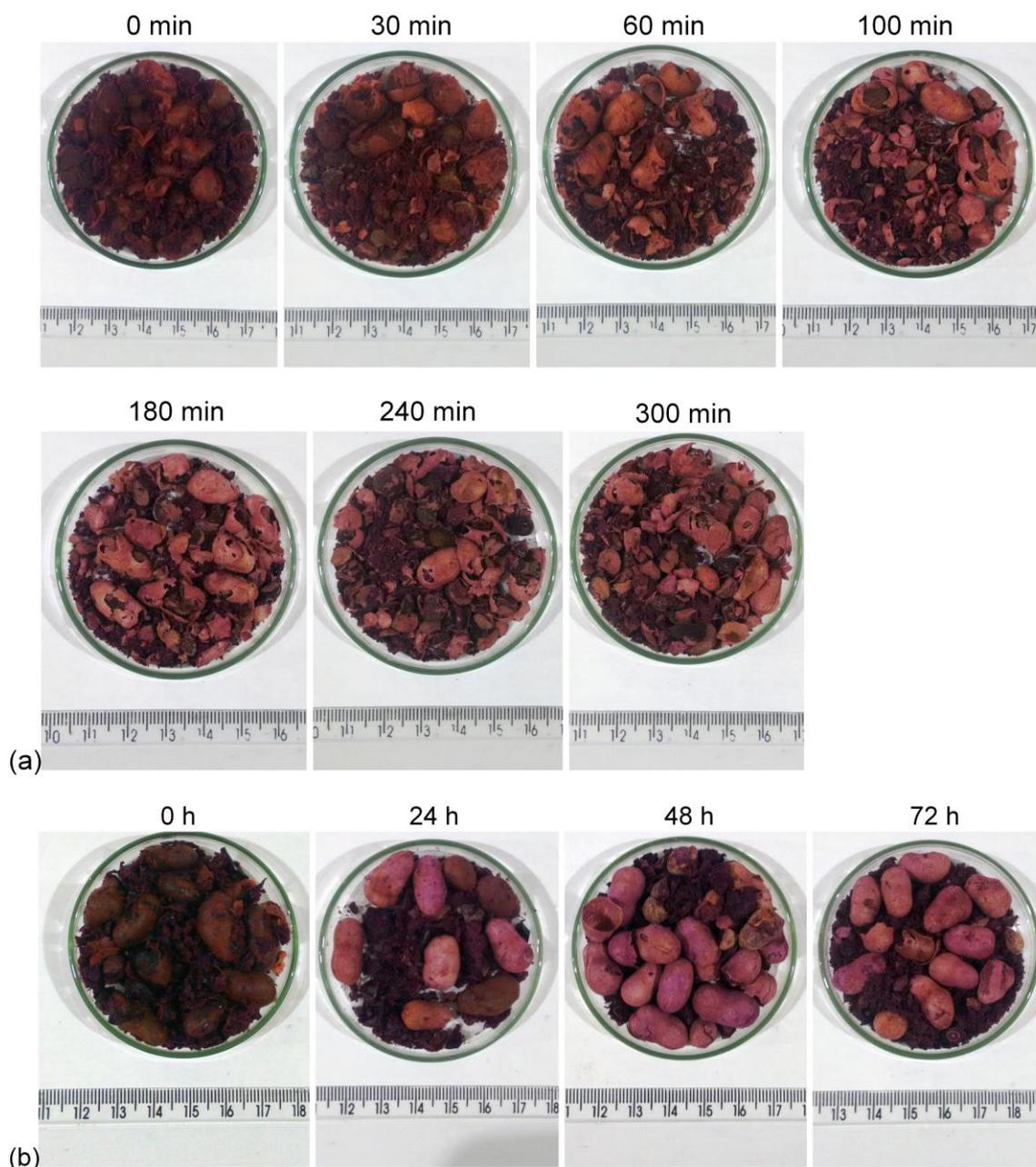


Figura 30. Imagem de resíduos de jambolão coletados na secagem em leito fixo (a) e por liofilização (b) em diferentes tempos.

A secagem em leito fixo não promoveu a separação dos componentes do resíduo de jambolão (Figura 30a) e o teor de antocianinas totais oscilou ao longo da secagem (Figura 28). O que mostrou uma tendência de estabilidade desses pigmentos durante a secagem, alcançando em 300 min um aumento de 130% da concentração inicial de antocianinas totais do resíduo de jambolão ($C_0=131 \pm 17 \text{ mg} \cdot 100^{-1} \text{ g bs}$). Dessa forma, não dá para afirmar que o processo em leito fixo influenciou na degradação das antocianinas totais do resíduo de jambolão.

A secagem por liofilização, assim como a secagem em leito fixo, não promoveu a separação dos componentes do resíduo de jambolão (Figura 30b) e o teor de antocianinas totais aumentou em 24 h 300% da concentração inicial do resíduo ($C_0=158 \pm 22 \text{ mg} \cdot 100^{-1} \text{ g bs}$). E, depois estabilizou em 250% da concentração inicial de antocianinas do resíduo de jambolão (Figura 28).

Branco et al. (2016) ao avaliar o efeito da pasteurização na polpa de jambolão na composição de antocianinas, verificaram que o tratamento térmico (70°C) preservou 91% do conteúdo de antocianinas quando comparado com a polpa sem tratamento.

Um importante fato a ser considerado é que a degradação das antocianinas não depende apenas da temperatura e da duração do aquecimento, mas pode também depender de outros parâmetros, como o pH, a presença de oxigênio e a presença de outros fitoquímicos no meio (Ioannou et al., 2012).

A Figura 31 apresenta o adimensional do teor de compostos fenólicos totais em base seca ($C/C_0 \text{ bs}$) do resíduo de jambolão em função do tempo de secagem no leito de jorro (primeira e segunda avaliação: 1A e 2A), leito fixo e por liofilização. Observa-se que o teor de compostos fenólicos totais no resíduo de jambolão aumentou em praticamente todas as secagens. Os resíduos de jambolão coletados no leito, na secagem em leito de jorro, apresentaram ao final da secagem (60 min) um aumento de 300 e 400% da concentração inicial de compostos fenólicos totais na primeira ($C_0=407 \pm 21 \text{ mg GAE} \cdot 100^{-1} \text{ g bs}$) e segunda ($C_0=423,6 \pm 9,4 \text{ mg GAE} \cdot 100^{-1} \text{ g bs}$) avaliação, respectivamente. Entretanto, os resíduos de jambolão coletados no ciclone da secagem em leito de jorro, apresentaram uma redução de 25% da concentração inicial de compostos fenólicos totais na primeira avaliação ($C_0=407 \pm 21 \text{ mg GAE} \cdot 100^{-1} \text{ g bs}$) e um pequeno aumento na segunda avaliação de 123% da concentração inicial desses compostos ($C_0=423,6 \pm 9,4 \text{ mg GAE} \cdot 100^{-1} \text{ g bs}$).

Esse aumento na concentração dos compostos fenólicos totais nas amostras coletadas no leito ocorreu pelo fato do processo de secagem em leito de jorro ter promovido a separação dos componentes do resíduo de jambolão, como relatado anteriormente e evidenciado nas imagens da Figura 29. Além disso, como no ciclone reteve apenas as cascas e polpa em pó, a concentração de compostos fenólicos totais foi menor em comparação com as sementes, que

ficaram retidas no leito, e por isso obteve maior concentração desses compostos. Uma vez que as sementes apresentam maiores concentrações de compostos fenólicos do que a fração comestível do jambolão (Benherlal & Arumugan, 2007).

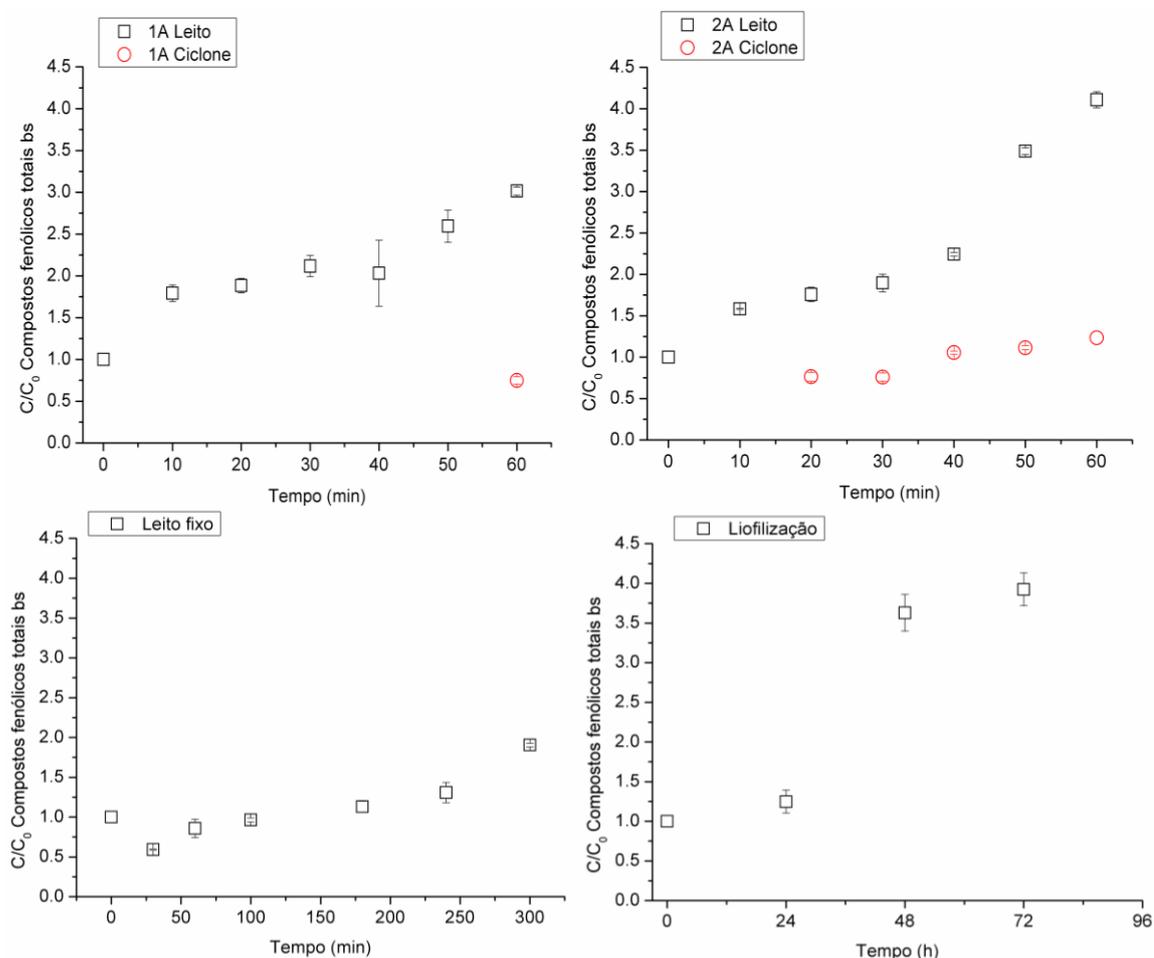


Figura 31. Adimensional do teor de compostos fenólicos totais (C/C_0 bs) do resíduo de jambolão em função do tempo de secagem no leito de jorro (primeira e segunda avaliação: 1A e 2A), leito fixo e por liofilização.

A secagem por liofilização também apresentou um aumento de 400% da concentração inicial ($C_0=398 \pm 39$ mg GAE. 100^{-1} g bs) de compostos fenólicos totais no resíduo de jambolão (Figura 31). A secagem em leito fixo proporcionou um aumento de 200% da concentração inicial ($C_0=398 \pm 11$ mg GAE. 100^{-1} g bs) de compostos fenólicos totais no resíduo de jambolão, menor aumento em comparação com a secagem em leito de jorro e por liofilização. Sendo que até 180 min de secagem, manteve-se estável os compostos fenólicos no resíduo de jambolão.

Wojdyło et al. (2016) avaliaram o efeito de diferentes métodos de secagem (convectiva, a vácuo combinado com micro-ondas, combinação de

secagem por convecção e secagem por micro-ondas a vácuo e liofilização) em compostos fenólicos de frutos de Jujuba. Eles detectaram que a liofilização forneceu frutos secos com maiores teores de compostos fenólicos totais e maiores valores de atividade antioxidante. A secagem convectiva foi o pior tratamento de secagem, porque levou ao menor conteúdo de todos os compostos bioativos.

Outros trabalhos com avaliação de resíduos de frutas também evidenciaram um efeito positivo das secagens na quantidade de compostos fenólicos totais no produto seco (Silva et al., 2013; Duzzioni et al., 2013; Borges et al., 2016; Carvalho et al., 2017; Silva, Duarte & Barrozo, 2017). Em um trabalho de pasteurização de polpa de jambolão mostrou um aumento nos níveis fenólicos totais após o processo térmico (Branco et al., 2016). O aumento no teor de compostos fenólicos pode ser justificado pela liberação desses compostos presos na matriz interna do vegetal durante a secagem (Chism & Haard, 1996). Além disso, a presença de melanoidinas, provenientes da reação de Maillard podem possibilitar esse aumento na concentração dos compostos fenólicos (Vega-Gálvez et al., 2009).

Vale salientar que embora a liofilização tenha fornecido resíduo seco de jambolão com maior teor de compostos fenólicos e maior teor de antocianinas, o processo tem um custo elevado (Ratti, 2001). Desse modo, o secador em leito de jorro possibilita o recurso de produção de produtos com o mesmo aumento de compostos fenólicos totais e antocianinas mais em conta.

6.4. CONCLUSÃO

Conclui-se que foi possível conhecer melhor a fluidodinâmica do resíduo de jambolão no secador em leito de jorro. Além disso, observou-se que a secagem do resíduo de jambolão em leito de jorro não apresentou degradação dos compostos, pois ocorreu uma separação do material, que é heterogêneo, nos compartimentos do secador. No leito, reteve-se mais as sementes, e no ciclone, reteve-se mais cascas e pós de polpa residual. Essa separação influenciou nos resultados de umidade, atividade de água, antocianinas e compostos fenólicos das amostras secas coletadas no leito e no ciclone ao longo da secagem. Essa separação do material favorece possibilidade de aplicação desse secador em leito

de jorro na secagem do resíduo de jambolão a fim de produzir produtos com diferentes compostos, que podem ser utilizados em aplicações diversas, como corantes das antocianinas presentes na casca e polpa, retidas no ciclone ou como ingrediente funcional com alta atividade antioxidante, presente nas sementes, retidas no leito.

As secagens em leito fixo e por liofilização não promoveram a separação dos componentes do resíduo de jambolão. O teor de antocianinas totais mostrou uma tendência de estabilidade desses pigmentos durante a secagem em leito fixo (300 min) e um aumento da concentração inicial (24h) e estabilidade até o final da secagem por liofilização (72h). Assim como a secagem em leito de jorro, nas amostras de resíduo de jambolão coletadas no leito, a secagem por liofilização apresentou um aumento de 400% da concentração inicial de compostos fenólicos totais no resíduo. Esse aumento foi maior em relação à secagem em leito fixo que foi de 200% da concentração inicial de compostos fenólicos totais no resíduo de jambolão.

Portanto, os resultados obtidos são importantes para o aproveitamento do resíduo de jambolão, a fim de obter produtos secos com compostos bioativos (compostos fenólicos e antocianinas totais) que apresentam diversas funcionalidades e aplicabilidades, podendo ser incorporados nas indústrias de alimentos, fármacos e cosméticos.

6.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Angelo, P.M. & Jorge, N. (2007). Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. *Revista Instituto Adolfo Lutz*, 66, 1-9.
- Aoac. (1998). *Official Methods of Analysis*. Washington: Association of Official Analytical Chemists.
- Awad, M. (1993). *Fisiologia Pós-Colheita de Frutos*. São Paulo: Nobel, 114p.
- Baliga, M. S.; Bhat, H. P.; Baliga, B. R. V.; Wilson, R. & Palatty, P. L. (2011). Phytochemistry, traditional uses and pharmacology of *Eugenia jambolana* Lam. (black plum): A review. *Food Research International*, 44, 1776–1789.
- Banco de Alimentos. (2003). *Banco de Alimentos e Colheitas Urbana: aproveitamento integral dos alimentos*. Rio de Janeiro, Sesc/DN.

- Benherlal, P. S. & Arumughan, C. 2007. Chemical composition and in vitro antioxidant studies on *Syzygium cumini* fruit. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87, 2560–2569.
- Bobbio, F. O. & Bobbio, P. A. (2003). *Introdução à química de alimentos*. São Paulo: Varela. 238p.
- Borges, K. C.; Azevedo, J. C.; Medeiros, M. F. & Correia, R. T. (2016). Physicochemical characterization and bioactive value of tropical berry pomaces after spouted bed drying. *Journal of Food Quality*, 39, 192-200.
- Branco, I. G.; Moraes, I. C. F.; Argandoña, E. J. S.; Madrona, G. S.; Santos, C.; Ruiz, A. L. T. G.; Carvalho, J. E & Haminiuk, W. I. (2016). Influence of pasteurization on antioxidant and in vitro anti-proliferative effects of jambolan (*Syzygium cumini* (L.) Skeels) fruit pulp. *Industrial Crops and Products*, 89, 225–230.
- Brennan, J. G.; Butters, J. R.; Cowell, N. D. & Lilly, A. E. V. (1990). *Food Engineering Operations*. Elsevier, London, UK, 700p.
- Chism, G. W. & Haard, N. F. (1996). Characteristics of edible plant tissues. In O. R. Fenema (Ed.). *Food Chemistry*. New York: Marcel Dekker, Inc., 943-1011.
- Damodaran, S.; Parkin, K. L. & Fennema, O. R. (2010). *Química de alimentos de Fennema* (4^{ed}). Porto alegre, RS: Artmed, 900p.
- De Brito, E. S.; De Araújo, M. C. P.; Alves, R. E.; Carkeet, C.; Clevidence, B. & Novotny, J. (2007). Anthocyanins present in selected tropical fruits: acerola, jambolão, jussara, and guajiru. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55 (23), 9389–94.
- Duzzioni, A. G.; Lenton, V. M; Silva, D. I. S & Barrozo, M. A. S. (2013). Effect of drying kinetics on main bioactives compounds and antioxidant activity of acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) residue. *International Journal of Food Science & Technology*, 48, 1041-1047.
- Faria, A. F.; Marques, M. C. & Mercadante, A. Z.(2011). Identification of bioactive compounds from jambolão (*Syzygium cumini*) and antioxidant capacity evaluation in different pH conditions. *Food Chemistry*. 126 (4), 1571–1578.
- Franks, F. (1998). Freeze-drying of bioproducts: putting principles into practice. Review article. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 45, 221–229.

- Freire, J. T. & Silveira, A. M. (2009). *Fenômenos de transporte em sistemas particulados: fundamentos e aplicações*. Universidade Federal de São Carlos, Departamento de engenharia química. São Carlos, SP.
- Grover, J. K.; Vats, V. & Rathi, S. S. (2000). Anti-hyperglycemic effect of *Eugenia jambolana* and *Tinospora cordifolia* in experimental diabetes and their effects on key metabolic enzymes involved in carbohydrate metabolism. *Journal of Ethnopharmacology*, 73 (3), 461–70.
- Henderson, S. M. & Pabis, S. (1961). Grain drying theory. I. Temperature effect on drying coefficient. *Journal of Agriculture Engineering Research*, 6 (3), 169-174.
- Fellows, P. J. (2006). *Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática*. 2ª ed, Porto Alegre, RS, Artmed, 203p.
- Fuleki, T. & Francis, J. (1968). Quantitative methods for anthocyanins, 2. Determination of total anthocyanin and degradation index for cranberry juice. *Journal of Food Science*, 33, 78-83.
- Hendry, G. A. F. & Houghton, J. D. (1992). *Natural food colorants*. London: Blackie academic, 280p.
- Ioannou, I.; Hafsa, I.; Hamdi, S.; Charbonnel, C. & Ghoul, M. (2012). Review of the effects of food processing and formulation on flavonol and anthocyanin behavior. *J. Food Eng*, 111, 208–217.
- Lee, J.; Durst, R. W. & Wrolstad, R. (2005). Determination of Total Monomeric Anthocyanin Pigment Content of Fruit Juices, Beverages, Natural Colorants, and Wines by the pH Differential Method: Collaborative Study. *Journal of Aoac International*, 88 (5), 1269-1278.
- Lewis, L. W. (1921). The rate of drying of solid materials. *Industrial Engineering Chemistry*, 13 (1), 427-432.
- Minolta, K. (1998). *Comunicação precisa da cor: controle de qualidade da percepção à instrumentação*. Osaka, 59p.
- Mussi, L. P.; Guimarães, A. O.; Ferreira, K. S. e Pereira, N. R. (2015). Spouted bed drying of jambolão (*Syzygium cumini*) residue: Drying kinetics and effect on the antioxidant activity, anthocyanins and nutrients contents. *LWT - Food Science and Technology*, 61, 80-88.

- Oliveira, M. T. R. O. & Berbert, P. A. (2011). Efeito da temperatura do ar de secagem sobre o teor e a composição química do óleo essencial de *Pectis brevipedunculata*. *Química Nova*, 34, 1200-1204.
- Page, C. (1949). Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers. 1949. MS Thesis – Purdue University, West Lafayette,
- Ratti, C. (2001). Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. *Journal of Food Engineering*, 49, 311-319.
- Sharma, R. J.; Gupta, R. C.; Bansal, A. K. & Singh, I. P. (2015). Metabolite Fingerprinting of *Eugenia jambolana* Fruit Pulp Extracts using NMR, HPLC-PDA-MS, GC-MS, MALDI-TOF-MS and ESI-MS/MS Spectrometry. *Natural Product Communications*, 10 (6), 969 -976.
- Silva, N. C.; Duarte, C. R. & Barrozo, M. A. S. Effects of dehydration method on quality characteristics of yellow passion fruit co-products. *J. Sci. Food Agric.*, 97, 4750-4759.
- Silva, D. I. S.; Nogueira, G. R.; Duzzioni, A. G. & Barrozo, M. A. S. (2013). Changes of antioxidant constituents in pineapple (*Ananas comosus*) residue during process. *Industrial Crops and Products*, 50, 557-562.
- Singleton, V. L.; Orthofer, R.; Lamuela-Raventós, R. S. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu Reagent. *Methods in Enzymology*, 299, 152 –178.
- Tavares, I. M. C.; Lago-Vanzela, E. S.; Rebello, L. P. G.; Ramos, A. M.; Gómez-Alonso, S.; García-Romero, E.; Da-Silva, R. & Hermosín-Gutiérrez, I. (2016). Comprehensive study of the phenolic composition of the edible parts of jambolan fruit (*Syzygium cumini* (L) Skeels). *Food Research International*, 82, 1–13.
- Vega-Gálvez, A.; Scala, K. D.; Rodríguez, K.; Lemus-Mondaca, R; Miranda, M.; López, J. & Perez-Wona, M. (2009). Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties, antioxidant capacity, colour and total phenolic content of red pepper (*Capsicum annuum*, L. var. Hungarian). *Food Chemistry*, 117, 647–653.
- Vikrant, V.; Grover, J. K.; Tandon, N.; Rathi, S. S. & Gupta, N. (2001). Treatment with extracts of *Momordica charantia* and *Eugenia jambolana* prevents

- hyperglycemia and hyperinsulinemia in fructose fed rats. *Journal of Ethnopharmacology*, 76, 139-143.
- Wojdyło, A.; Figiel, A.; Legua, P.; Lech, K.; Carbonell-Barrachina, Á. A. & Hernández, F. (2016). Chemical composition, antioxidant capacity, and sensory quality of dried jujube fruits as affected by cultivar and drying method. *Food Chemistry*, 207, 170–179.

7. RESUMO E CONCLUSÕES

Os resultados dos trabalhos realizados complementam os estudos já realizados com o jambolão, mas em específico as porções do fruto jambolão em função da maturação, os quais detectaram que há efeito da maturação na caracterização físico-química, o que conseqüentemente influenciou na atividade antioxidante, propriedades físicas das amostras liofilizadas e na cinética de secagem da liofilização.

Dessa forma, essa pesquisa contribuiu para possíveis aplicações em indústrias de alimentos, cosméticos e nutracêuticos para desenvolver produtos com base no aproveitamento de FCs de frutos imaturos e SEMs de frutos maduros com maior atividade antioxidante, em virtude do teor de compostos fenólicos, principalmente. Além disso, para preservar a cor e os pigmentos em pós das FCs, é necessário armazená-las sob embalagens metalizadas de alta barreira da luz e umidade, em condições adequadas de temperatura, as quais são fatores limitantes do prazo de validade dos produtos secos e sensíveis.

Por fim, o resíduo de jambolão seco possibilita mais uma oportunidade em aproveitar o poder dos compostos funcionais presentes nele, uma vez que após as secagens pode-se observar uma tendência de aumento dos compostos fenólicos e estabilidade dos pigmentos antociânicos, sendo maior na liofilização. Outra avaliação importante detectada no trabalho foi a possibilidade em utilizar o secador em leito de jorro para separar o resíduo de jambolão, heterogêneo, nos

dois compartimentos do equipamento. No qual ocorreu a separação da casca e da semente, dessa forma, pode-se utilizar esses produtos para possíveis extrações de compostos diferentes, um produto rico em compostos fenólicos e outro rico em pigmentos antociânicos, com diversas funcionalidades e aplicações.

Vale ressaltar a importância do trabalho em demonstrar que a fotoacústica é uma técnica que pode auxiliar na detecção de pigmentos e confirmar resultados de cor e quantificação dos mesmos. Além da técnica de ressonância paramagnética eletrônica que contribuiu com sensibilidade para quantificação da atividade antioxidante, sendo um trabalho pioneiro na UENF nessa avaliação, o qual será útil para trabalhos futuros.

Portanto, o intuito desses trabalhos partiu do pressuposto em evidenciar que partes do fruto jabolão ou seu resíduo (casca e semente) podem ser utilizados na pesquisa para o desenvolvimento de novos produtos em pó para indústrias alimentícias, farmacêuticas e de cosméticos. De forma a favorecer a sustentabilidade, a fim de evitar desperdícios, perdas e torná-los mais comerciais no Brasil. Além de contribuir com o incremento do uso de técnicas alternativas no processamento e análises de alimentos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alberton, J. R.; Ribeiro, A.; Sacramento, L. V. S.; Franco, S. L. & Lima, M. A. P. (2001). Caracterização farmacognóstica do jambolão (*Syzygium cumini* (L.) Skeels). *Revista Brasileira de Farmacologia*, 11, 37-50.
- Angelo, P. M. & Jorge, N. (2007). Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. *Revista Instituto Adolfo Lutz*, 66, 1-9.
- Ayyanar, M., & Subash-Babu, P. (2012). *Syzygium cumini* (L.) Skeels: A review of its phytochemical constituents and traditional uses. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 2(3), 240–6.
- Awad, M. (1993). *Fisiologia Pós-Colheita de Frutos*. São Paulo: Nobel, 114p.
- Balasundram, Nagendran; Sundram, K. & Samman, S. (2006). Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chemistry*, 99, 191–203.
- Baliga, M. S.; Bhat, H. P.; Baliga, B. R. V.; Wilson, R. & Palatty, P. L. (2011). Phytochemistry, traditional uses and pharmacology of *Eugenia jambolana* Lam. (black plum): A review. *Food Research International*, 44, 1776–1789.
- Banco de Alimentos. (2003). *Banco de Alimentos e Colheitas Urbana: aproveitamento integral dos alimentos*. Rio de Janeiro, Sesc/DN.
- Bernardes, D. M. L. (1996). *Avaliação de métodos de identificação de especiarias e vegetais desidratados submetidos à irradiação*. Tese de doutorado. IPEN/USP, São Paulo.

- Benherlal, P. S. & Arumughan, C. (2007). Chemical composition and in vitro antioxidant studies on *Syzygium cumini* fruit. *J. Sci. Food Agric.*, 87, 2560-2569.
- Blackadder & Nedderman, D. (2004). *Manual de operações unitárias*. São Paulo: Hemus. 276p.
- Bobbio, F. O. & Bobbio, P. A. (2003). *Introdução à química de alimentos* (p. 238). São Paulo: Varela.
- Borges, K. C.; Azevedo, J. C.; Medeiros, M. F. & Correia, R. T. (2016). Physicochemical characterization and bioactive value of tropical berry pomaces after spouted bed drying. *Journal of Food Quality*, 39, 192-200.
- Brasil. Ministério da Saúde. (2009). *MS elabora Relação de Plantas Medicinais de Interesse ao SUS*. Disponível em: <<http://portalsaude.saude.gov.br/index.php/cidadao/principal/agencia-saude/noticias-antiores-agencia-saude/3487-ms-elabora-relacao-de-plantas-medicinais-de-interesse-ao-sus>> Acesso em: 8 jun. 2014.
- Brennan, J. G.; Butters, J. R.; Cowell, N. D. & Lilly, A. E. V. (1990). *Food Engineering Operations*, Elsevier, London, UK. 700p.
- Carvalho, T. I. M.; Nogueira, T. Y. K.; Mauro, M. A.; Gómez-Alonso, S. Gomes, E.; Silva, R.; Herмосín-Gutiérrez, I. & Lago-Vanzela, E. S. (2017). Dehydration of jambolan [*Syzygium cumini* (L.)] juice during foam mat drying: Quantitative and qualitative changes of the phenolic compounds. *Food Research International*, 102, 32-42.
- Castañeda-Ovando, A.; Pacheco-Hernandez, M. L.; Paez-Hernandez, M. E.; Rodriguez, J. A. & Galan-Vidal, C. A. (2009). Chemical studies of anthocyanins: A review. *Food Chemistry*, 113, 859–871.
- Chirinos, R.; Galarza, J.; Betalleluz-Pallardel, I., Pedreschi, R. & Campos, D. (2010) Antioxidant compounds and antioxidant capacity of Peruvian camu camu (*Myrciaria dubia* (H.B.K.) McVaugh) fruit at different maturity stages. *Food Chemistry*, 120 (4):1019–24.
- Chitarra, M. I. F & Chitarra, A. B. (2005). *Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio*. 2ª Ed. Lavras, UFLA.

- Chong, C. H.; Law, C. L.; Figiel, A.; Wojdylo, A. & Oziemblowski, M. (2013). Colour, phenolic content and antioxidant capacity of some fruits dehydrated by a combination of different methods. *Food Chemistry*, 141, 3889–3896.
- Correa, S. F., Mota, L., Paiva, L. B., Couto, F. M., Silva, M. G., Oliveira, J. G., et al. (2011). Effects of ozone exposure on “Golden” papaya fruit by photoacoustic phase resolved method: physiological changes associated with carbon dioxide and ethylene emission rates during ripening. *Journal of Applied Physics*, 109 (11), 114701.
- Damodaran, S.; Parkin, K. L. & Fennema, O. R. (2010). *Química de alimentos de Fennema* (4ªed). Porto alegre, RS: Artmed. 900p.
- De Brito, E. S.; de Araújo, M. C. P.; Alves, R. E., Carkeet, C.; Clevidence, B. a, & Novotny, J. a. (2007). Anthocyanins present in selected tropical fruits: acerola, jambolão, jussara, and guajiru. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(23), 9389–94.
- Dotto, G. L.; Souza, V. C. & pinto, L. A. A. (2011). Drying of chitosan in a spouted bed: The influences of temperature and equipment geometry in powder quality. *LWT - Food Science and Technology*, 44, 1786-1792.
- Eaton, G. R.; Eaton, S. S., Barr, D. P. & Weber, R.T. (2010). *Quantitative EPR*. Springer, Wien; NewYork.
- FAO – Food and Agriculture Organization of The United Nations (2018). Disponível em > <http://www.fao.org><. Acesso em abril de 2018.
- Faria, A. F.; Marques, M. C. & Mercadante, A. Z. (2011). Identification of bioactive compounds from jambolão (*Syzygium cumini*) and antioxidant capacity evaluation in different pH conditions. *Food Chemistry*, 126, 1571–1578.
- Fellows, P. J. (2006). *Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática*. 2ª ed. Porto Alegre, RS, Artmed, 203p.
- Freire, J. T. & Ferreira, M. C. (2009). *Aplicações em sistemas particulados*. Universidade Federal de São Carlos. Departamento de engenharia química. São Carlos, SP.
- Freire, J. T. & Silveira, A. M. (2009). *Fenômenos de transporte em sistemas particulados: fundamentos e aplicações*. Universidade Federal de São Carlos. Departamento de engenharia química. São Carlos, SP.

- Fuleki, T. & Francis, F. J. (1968). Quantitative methods for anthocyanins. 1. Extraction and determination of total anthocyanin in Cranberries. *Journal of Food Science*, Chicago, 33, 72-77.
- Gomes, R. P. (1972). *Fruticultura brasileira*. São Paulo: Nobel. 446p.
- Gradinaru, G.; Biliaderis, C.G.; Kallithraka, S.; Kefalas, P. & Garcia-Viguera, C. (2003). Thermal stability of Hibiscus sabdariffa L. anthocyanins in solution and in solid state: effects of copigmentation and glass transition. *Food Chemistry*, 83 (3), 423–436.
- Grover, J. K.; Vats, V. & Rathi, S. S. (2000). Anti-hyperglycemic effect of *Eugenia jambolana* and *Tinospora cordifolia* in experimental diabetes and their effects on key metabolic enzymes involved in carbohydrate metabolism. *Journal of Ethnopharmacology*, 73, 461-470.
- Gurib-Fakim, A. (2006). Medicinal plants: traditions of yesterday and drugs of tomorrow. *Molecular Aspects of Medicine*, v. 27, p. 1-93.
- Jackson, B. D. & Hooker, J. D. (1960). *Index kewensis: an enumeration of the genera and species of flowering plants*. Oxford: Clarendon Press. 2V.
- Karam, M. C.; Petit, J.; Zimmer, D.; Djantou, E.B. & Scher, J. (2016). Effects of drying and grinding in production of fruit and vegetable powders: A review. *Journal of Food Engineering*, 188, 32-49.
- Lescano, C. A. A. (2009). *Análise da secagem de resíduo de leite de soja “okara” em secadores de leite de jorro e de cilindro rotativo assistido a microondas*. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP, Campinas, SP.
- Longo, L.; Scardino, A.; Vasapollo, G. & Blando, F. (2007). Anthocyanins from *Eugenia myrtifolia* Sims. cultures. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 8, 329-332.
- Machlin, L. J & Bendich, A. (1987). Free radical tissue damage: protective role of antioxidant nutrients. *The FASEB Journal*, 1 (6), 441-445.
- Marreto, R. N.; Freire, J. T. & Freitas, L. A. P. (2006). Drying of Pharmaceuticals: The Applicability of Spouted Beds. *Drying Technology*, 24, 327-338.
- Mathur, K. B. & Gishler, P. E. (1955). A technique of contacting gases with coarse solids particles. *AIChE Journal*, 1, 157-171.

- Mozetič, B.; Trebse, P.; Simcic, M. & Hribar, J. (2004). Changes of anthocyanins and hydroxycinnamic acids affecting the skin colour during maturation of sweet cherries (*Prunus avium* L.). *LWT - Food Science and Technology*, 37, 123–128.
- Mussi, L. P.; Guimarães, A. O.; Ferreira, K. S. & Pereira, N. R. (2015). Spouted bed drying of jambolão (*Syzygium cumini*) residue: Drying kinetics and effect on the antioxidant activity, anthocyanins and nutrients contents. *LWT - Food Science and Technology*, 61, 80-88.
- Noda, Y.; Kaneyuki, T.; Mori, A. & Packer, L. (2002). Antioxidant Activities of Pomegranate Fruit Extract and Its Anthocyanidins: Delphinidin, Cyanidin, and Pelargonidin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 166-171.
- Ochoa-Martinez, L. A.; Brennan, J. G. & Niranjana, K. (1993). Spouted bed dryer for liquid foods. *Food Control*, 4, 41-45.
- Oliveira, M. G.; Mazorra, L. M.; Souza, A. F.; Silva, G. M.C.; Correa, S. F.; Santos, W. C.; Saraiva, K. D.C.; Teixeira, A. J.; Melo, D. F.; Silva, M. G.; Silva, M. A.P.; Arrabaça, J. D.C.; Costa, J. H. & Oliveira, J. G. (2015). Involvement of AOX and UCP pathways in the post-harvest ripening of papaya fruits. *Journal of Plant Physiology*, 189, 42-50.
- Park, K. J.; Antonio, G. C.; Oliveira, R. A. & Park, K. J. B. (2007). *Conceitos de processo e equipamentos de secagem*. CTEA. UNICAMP, Campinas, SP. 121p.
- Polovka, M.; Brezová, V. & Stasko, A. (2003). Antioxidant properties of tea investigated by EPR spectroscopy. *Biophysical Chemistry*, 106, 39-56.
- Ratnam, D. V.; Ankola, D.D.; Bhardwaj, V.; Sahana, D.K. & Kumar, M.N.V. R. (2006). Role of antioxidants in prophylaxis and therapy: A pharmaceutical perspective. Review. *Journal of Controlled Release*, 113, 189–207.
- Roberfroid, M.B. (2002). Functional food concept and its application to prebiotics. *Digestive and Liver Disease*, 34, S105-S110.
- Rodriguez-Saona, L. E. & Wrolstad, R. E. (2001). Extraction, isolation and purification of anthocyanins. In *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, pp. F1.1.1- F1.1.11: John Wiley & Sons, Inc.
- Santos, A. B.; Silva, D. H. S.; Bolzani, V. S.; Santos, L. Á.; Schmidt, T. M. & Baffad, O. (2009). Antioxidant Properties of Plant Extracts: an EPR and DFT

- Comparative Study of the Reaction with DPPH, TEMPOL and Spin Trap DMPO. *J. Braz. Chem. Soc.*, 20 (8), 1483-1492.
- Santos, D. T.; Albarelli, J. Q.; Beppu, M. M. & Meireles, M. A. A. (2013). Stabilization of anthocyanin extract from jaboticaba skins by encapsulation using supercritical CO₂ as solvent. *Food Research International*, 50, 617-624.
- Sari, P.; Wijaya C. H.; Sajuthi, D. & Supratman, U. (2012). Colour properties, stability, and free radical scavenging activity of jambolan (*Syzygium cumini*) fruit anthocyanins in a beverage model system: Natural and copigmented anthocyanins. *Food Chemistry*, 132, 1908-1914.
- Sharma, R. J.; Gupta, R. C.; Bansal, A. K. & Singh, I. P. (2015). Metabolite Fingerprinting of *Eugenia jambolana* Fruit Pulp Extracts using NMR, HPLC-PDA-MS, GC-MS, MALDI-TOF-MS and ESI-MS/MS Spectrometry. *Natural Product Communications*, 10 (6), 969 -976.
- Silva & Sá, A. P. C. (2008). *Potencial antioxidante e aspectos químicos e físicos das frações comestíveis (polpa e cascas) e sementes de Jamelão (Syzygium cumini, L. Skeels)*. Dissertação de mestrado. UFRRJ, RJ.
- Shahidi, F. & Zhong, Y. (2015). Measurement of antioxidant activity. *Journal of Functional Foods*, 18, 757–781.
- Sharma, R.J.; Gupta, R. C.; Singh, S.; Bansal, A. K. & Singh, I. P. (2016). Stability of anthocyanins- and anthocyanidins-enriched extracts, and formulations of fruit pulp of *Eugenia jambolana* ('jamun'). *Food Chemistry*, 190, 808-817.
- Singh, J. P.; Kaur, A.; Singh, N.; Nim, L.; Shevkani, K.; Kaur, H. & Arora, D. S. (2016). In vitro antioxidant and antimicrobial properties of jambolan (*Syzygium cumini*) fruit polyphenols. *LWT - Food Science and Technology*, 65, 1025 – 1030.
- Somogyi, L. P.; Ramaswamy, H. S. & Hui, Y. H. (1996). *Biology, principles and applications processing fruits: science and technology*. Vol. I. Technomic Pub. Co. Inc. Lancaster. Pensilvania. 501p.
- Sonawane, S. K. & Arya, S. S. (2014). Effect of drying and storage on bioactive components of jambhul and wood apple. *J Food Sci Technol*, 52 (5), 2833–2841.
- Strumillo, C. & Kudra. (1986). *Topics in Chemical Engineering; Drying: principles, applications and desing*. Gordon and Breach Science Publishers S.A.

- Taiz, L & Zeiger, E. (2006). *Fisiologia Vegetal*. 3ªEd. Porto Alegre, RS: Artmed. 764p.
- Tavares, I. M. C.; Lago-Vanzela, E. S.; Rebello, L. P. G.; Ramos, A. M.; Gómez-Alonso, S.; García-Romero, E.; Da-Silva, R. & Hermosín-Gutiérrez, I. (2016). Comprehensive study of the phenolic composition of the edible parts of jambolan fruit (*Syzygium cumini* (L) Skeels). *Food Research Internatinal*, 82, 1–13.
- Teixeira, A. R. N. & Ferreira, R. M. B. (2003). *Ripening of fruit*. In: “Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition”, (B. Caballero, L. Trugo e P. Finglas, eds.), Academic Press, London. p. 5006–5014.
- Tlili, N.; Mejri, H.; Yahia, Y.; Saadaoui, E.; Rejeb, S.; Khaldi, A. & Nasri, N. (2014). Phytochemicals and antioxidant activities of *Rhus tripartitum* (Ucria) fruits depending on locality and different stages of maturity. *Food Chemistry*, 160, 98–103.
- Udomkun, P.; Nagle, M.; Argyropoulos, D.; Mahayothee, B.; Latif, S. & Müller, J. (2016). Compositional and functional dynamics of dried papaya as affected by storage time and packaging material. *Food Chemistry*, 196, 712–719.
- Vikrant, V.; Grover, J. K.; Tandon, N.; Rathi, S. S. & Gupta, N. (2001). Treatment with extracts of *Momordica charantia* and *Eugenia jambolana* prevents hyperglycemia and hyperinsulinemia in fructose fed rats. *Journal of Ethnopharmacology*, 76, 139-143.
- Vizzotto, M. & Fetter, M. R. (2009). *Jambolão: o poderoso antioxidante*. Embrapa. Disponível em: <www.cpact.embrapa.br/imprensa/artigos/2009/jambolao_Marcia.pdf> Acessado em: 05 de julho de 2012.
- Yordanova, N. D.; Aleksievaa, K.; Dimitrovaa, A.; Georgievab, L. & Tzvetkovab, E. (2006). Multifrequency EPR study on freeze-dried fruits before and after X-ray irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 75, 1069-1074.
- Zorić, Z.; Pedisić, S.; Kovačević, D. B.; Ježek, D. & V. Dragović-Uzelac. (2015). Impact of packaging material and storage conditions on polyphenol stability, colour and sensory characteristics of freeze-dried sour cherry (*prunus cerasus* var. Marasca). *J Food Sci Technol*, 53(2), 1247-1258.