
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Aplicação da Tecnologia de Aquecimento Ôhmico em Diferentes Etapas
do Processamento da Abóbora Híbrida *Tetsukabuto***

- Dissertação de Mestrado -

Carolina Feistauer Gomes

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Aplicação da Tecnologia de Aquecimento Ôhmico em Diferentes Etapas
do Processamento da Abóbora Híbrida *Tetsukabuto***

Carolina Feistauer Gomes

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ligia Damasceno Ferreira Marczak

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Júlia Ribeiro Sarkis

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação intitulada *Aplicação da Tecnologia de Aquecimento Ôhmico em Diferente Etapas do Processamento da Abóbora Híbrida Tetsukabuto*, elaborada por Carolina Feistauer Gomes, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Janice da Silva

Prof. Dr. Plinho Francisco Hertz

Dr.^a Naira Poerner Rodrigues

Agradecimentos

Para a elaboração deste trabalho, o tempo que me foi concedido foi preenchido por experiências diárias de aprendizado. Cada hora de estudos e experimentos pode ser resumida em uma única palavra: *gratidão*.

Primeiramente, gostaria de agradecer à professora Ligia Damasceno Ferreira Marczak por me conceder a oportunidade de desenvolver minha pesquisa de mestrado no Laboratório de Tecnologia e Processamento de Alimentos (LATEPA). Agradeço pelos ensinamentos, pelo incentivo, pela compreensão nos momentos difíceis e por acreditar no meu potencial.

Agradeço também à professora Júlia Ribeiro Sarkis, co-orientadora deste trabalho, por me mostrar tanto sobre o aquecimento ôhmico. Agradeço por sempre se mostrar disponível e interessada em sanar minhas dúvidas, pela paciência e incentivo e por tantas boas ideias durante os desafios que surgiram durante a execução do trabalho prático.

A toda turma do LATEPA, agradeço pelo coleguismo e amizade que construímos, os quais ajudaram a tornar os momentos no laboratório mais agradáveis. Em especial, agradeço às doutorandas Bethania Brochier e Débora Pez Jaeschke por me ensinarem muito a respeito da análise da peroxidase e de carotenoides, respectivamente. Também agradeço ao colega Alisson Oliveira pela parceria e trocas de ideias durante todo o período de mestrado.

Agradeço ao professor Nilo Sérgio Medeiros Cardozo por colocar o Laboratório de Tecnologia e Processamento de Polímeros (LATEP) à disposição para que eu pudesse utilizar o reômetro. Agradeço também à pesquisadora do DEQUI Renata Moschini Daudt pela grande ajuda prestada durante as análises de reologia. Em tempo, agradeço ao professor Eliseu Rodrigues e ao técnico do ICTA Raul por se mostrarem disponíveis e ajudarem na determinação do perfil de carotenoides em HPLC.

A todos os professores que contribuíram para com a minha formação, desde o Santa Teresinha, passando pela graduação na Unisinos e chegando ao mestrado na UFRGS. Agradeço pelo empenho, pelo incentivo e pela inspiração. Agradeço também a toda equipe técnica do DEQUI, pois sem eles nosso trabalho não seria possível.

Aos bolsistas de iniciação científica que ajudaram em algumas etapas de execução deste trabalho: Amanda, Bruno, Gabrielle Martini, Maria Luiza, Laura, e, em especial, à Gabriele Cabral.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado e ao CNPq e à FAPERGS, pelo suporte financeiro contínuo.

Agradeço aos meus padrinhos, Kassumi e Luíz, por me receberem de forma tão calorosa durante todo esse período na pós. Obrigada pelo carinho, preocupação e (alguns) puxões de orelha! Muito obrigada também às minhas queridas primas pela amizade, convivência diária e pelas maravilhosas jantas!

Um agradecimento especial às queridas Fabiana Tomazzoni e Márcia Laufer por me ajudarem tanto neste último semestre e por me fazerem perceber que a vida está além dos muros da universidade. Obrigada por tudo!

Agradeço a todos os meus amigos que estiveram presentes e que me incentivaram. Em especial, agradeço à querida Cristiane Both por sempre me ajudar a ver a vida de uma forma mais otimista. Ao Jader Dimer, agradeço pela paciência, incentivo e amizade.

Agradeço à minha querida avó, Ivone Gomes, por sempre orar por mim e pelas palavras positivas de todas as semanas. À minha irmã, Natália Feistauer Gomes, e ao meu cunhado, Lenon Brand, pela paciência, pela amizade e pela convivência.

Agradeço à minha mãe, Iara Feistauer Gomes, por me incentivar, escutar e sempre estar presente. Ao meu pai, André Carlos Gomes, a quem dedico este trabalho, agradeço por me ensinar tanto sobre a vida, pelos conselhos, por sua fé em mim. Palavras nunca serão o suficiente para expressar o quanto eu os amo!

Por último e mais importante, agradeço a Deus por me conceder essa oportunidade, pela força que sempre me dá e por abençoar o meu caminho. Obrigada por tanto me ensinar a cada dia e por me acolher nos momentos de dificuldade.

Resumo

A abóbora se destaca como uma hortaliça de grande potencial nutritivo e tecnológico. Para que se possa aumentar a variabilidade dos produtos de origem vegetal disponíveis no mercado, a abóbora deve ser submetida a processos térmicos que visam prolongar a sua vida de prateleira, além de realizar as modificações necessárias para a sua comercialização. Neste contexto, o objetivo principal da presente pesquisa foi avaliar a aplicação da tecnologia de aquecimento ôhmico em diferentes etapas a serem realizadas durante o processamento da abóbora híbrida *Tetsukabuto*. Na primeira etapa do trabalho, objetivou-se investigar os efeitos do branqueamento convencional e ôhmico (realizados a 80 °C durante 4 minutos e 163 V no aquecimento ôhmico) sobre a inativação da enzima peroxidase e sobre a cor das abóboras. Para o ajuste dos dados relativos à inativação enzimática, diferentes modelos cinéticos foram avaliados, sendo o modelo de distribuição de Weibull o escolhido para descrever a cinética de inativação da peroxidase. Com este estudo, foi possível observar que o branqueamento com campo elétrico afetou significativamente os parâmetros cinéticos de inativação enzimática, tornando esse processo mais rápido. A aplicação de ambas as tecnologias não causou modificações significativas dos parâmetros de cor da abóbora. Na segunda etapa do trabalho, creme de abóbora foi pasteurizado via tratamento térmico convencional e ôhmico realizados a 90 °C por 2 horas e 47 V no aquecimento ôhmico. O objetivo dessa etapa foi avaliar os efeitos de ambas as tecnologias sobre a variação de cor, degradação de carotenoides totais e mudanças nos parâmetros reológicos do creme. Foi possível observar que a cor do creme foi levemente afetada durante a aplicação dos processos, tornando-se ligeiramente mais escura e perdendo o tom amarelado. Além disso, foi verificada perda no teor de carotenoides totais presentes no creme. Ainda, não foi observado um efeito não-térmico adicional do campo elétrico sobre a cor e os carotenoides presentes no produto. O creme de abóbora apresentou comportamento pseudoplástico e que se ajustou satisfatoriamente ao Modelo da Lei da Potência. Com a aplicação dos tratamentos, foi observado um aumento significativo no índice de consistência do creme, sendo que ambas as tecnologias não apresentaram diferenças representativas entre si. O conjunto de resultados obtidos pelo presente trabalho sugere que o aquecimento ôhmico é uma tecnologia promissora a ser aplicada em diferentes operações envolvidas durante o processamento de alimentos.

Palavras-chave: Campo elétrico; peroxidase; cor; carotenoides totais; reologia.

Abstract

Pumpkins stand out as vegetable of great nutritional and technological potential. In order to increase the variability of vegetal products available on the market, pumpkins must be subjected to thermal process which can prolong its shelf life, and imposing also the necessary modifications for its commercialization. In this context, the main objective of the present research was to evaluate the application of ohmic heating technology in different stages carried out during the processing of the hybrid pumpkin *Tetsukabuto*. In the first part of the work, the objective was to investigate the effects of conventional and ohmic blanching (performed at 80 °C during 4 minutes and 163 V in the ohmic heating) on the inactivation of peroxidase enzyme and on the color of the pumpkins. In order to adjust the data related to enzyme inactivation, different kinetic models were evaluated, being the Weibull distribution model chosen to describe the inactivation kinetics of peroxidase. With this study, it was possible to observe that the electric field blanching significantly affected the kinetic parameters of enzymatic inactivation, turning this process faster. The application of both technologies did not cause significant modifications of pumpkins color parameters. In the second part of the work, pumpkin cream was pasteurized via conventional and ohmic thermal treatment carried out at 90 °C for 2 hours and 47 V in the ohmic heating. The objective of this stage was to evaluate the effects of both technologies on the color variation, the degradation of total carotenoids and the changes in rheological parameters of the cream. It was possible to observe that the color of the cream was slightly affected during the application of the processes, becoming slightly darker and losing its yellowish tone. In addition, it was verified loss of total carotenoid content in the cream. Furthermore, no additional non-thermal effect of the electric field on the color and on carotenoids present in the product was observed. The pumpkin cream presented a shear thinning behavior and was satisfactorily adjusted to the Power Law Model. It was observed a significant increase in the consistency index of the cream after the application of both treatments, and both technologies did not present significative differences between them. The overall results obtained in the present work suggests that ohmic heating is a promising technology to be applied in different operations involved during food processing.

Key-words: Electric field; peroxidase; total carotenoids; color; rheology.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	21
Capítulo 2 – Objetivos.....	25
<i>2.1 Objetivo Geral.....</i>	<i>25</i>
<i>2.2 Objetivos Específicos</i>	<i>25</i>
Capítulo 3 – Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica.....	27
3.1 As Abóboras	27
3.1.1 Histórico, Características Botânicas e Potencial Nutricional	27
3.1.2 Abóbora híbrida <i>Tetsukabuto</i>	29
3.2 Processamento de Alimentos de Origem Vegetal e Efeitos na Qualidade	31
3.2.1 Peroxidase.....	34
Controle da Atividade Catalítica da Peroxidase	37
Modelagem Cinética da Inativação Térmica	39
3.2.2 Carotenoides	42
Carotenoides na Abóbora <i>Tetsukabuto</i>	44
Efeitos do Processamento Sobre a Disponibilidade de Carotenoides.....	47
3.2.3 Reologia.....	49
Efeitos do Processamento Sobre a Reologia de Produtos Vegetais.....	53
3.3 Aquecimento Ôhmico.....	56
3.3.1 Histórico, Conceitos e Princípios	56
3.3.2 Parâmetros Críticos Envolvidos no Aquecimento Ôhmico.....	59
3.3.3 Efeitos do Aquecimento Ôhmico sobre a Qualidade dos Alimentos	61
Atividade Enzimática.....	61
Carotenoides	64
Propriedades Reológicas	65
Capítulo 4 – Materiais e Métodos	69
4.1 Primeira Etapa - Branqueamento.....	70
4.1.1 Preparo dos Cubos de Abóbora	70
4.1.2 Caracterização dos Cubos de Abóbora.....	71
4.1.2.1 Umidade.....	71
4.1.2.2 Determinação do pH	72
4.1.2.3 Carotenoides Totais	72
4.1.2.4 Determinação do Perfil de Carotenoides	72

4.1.3 Branqueamento Convencional e Ôhmico	73
4.1.3.1 Análise da Atividade da Enzima Peroxidase (POD)	75
4.1.3.2 Modelagem da Cinética de Inativação Enzimática	76
4.1.3.3 Variação de Cor	77
4.2 Segunda Etapa - Tratamento Térmico do Creme de Abóbora	78
4.2.1 Preparo do Creme de Abóbora	78
4.2.2 Pasteurização Convencional e Ôhmica do Creme de Abóbora	80
4.2.3 Análise da Degradação de Cor	81
4.2.4 Degradação de Carotenoides	81
4.2.5 Reologia do Creme de Abóbora – Regime Estacionário	81
4.2.6 Aquecimento dos Pedacos de Abóbora em Diferentes Sistemas	82
4.3 Análise Estatística	83
Capítulo 5 – Resultados e Discussão	85
5.1 Caracterização dos Cubos de Abóbora Tetsukabuto	85
5.2 Primeira Etapa – Branqueamento Convencional e Ôhmico	89
5.2.1 Atividade Inicial da Peroxidase	89
5.2.2 Modelagem Cinética de Inativação Térmica da Peroxidase	91
5.2.3 Variação de Cor	100
5.3 Segunda Etapa – Tratamento Térmico de Creme de Abóbora	104
5.3.1 Caracterização do Creme de Abóbora	104
5.3.2 Perfil de Aquecimento	106
5.3.3 Degradação dos Carotenoides Totais	107
5.3.4 Degradação da Cor	110
5.3.5 Parâmetros Reológicos	114
5.3.6 Aquecimento de Diferentes Sistemas Alimentícios	121
Sistema Creme de Abóbora com Cubos de Diferentes Tamanhos	121
Sistema Solução Salina e Pedacos de Abóbora	125
Capítulo 6 – Considerações Finais	131
Referências Bibliográficas	135

Lista de Figuras

Figura 3.1 - Imagens das espécies domesticadas de abóbora: <i>C. pepo</i> (A), <i>C. moschata</i> (B), <i>C. maxima</i> (C), <i>C. angyrosperma</i> (D) e <i>C. ficifolia</i> (E)	28
Figura 3.2 - Abóbora híbrida <i>Tetsukabuto</i>	30
Figura 3.3 - Mecanismo geral da reação catalisada pela peroxidase.	35
Figura 3.4 - Mecanismo em etapas da reação catalisada pela peroxidase da raiz forte.....	35
Figura 3.5 – Formação do tetraguaiacol a partir do guaiacol.....	36
Figura 3.6 - Estrutura química do isopreno.	43
Figura 3.7 - Estrutura molecular da luteína.	46
Figura 3.8 - Estrutura molecular do β -caroteno.	46
Figura 3.9 - Classificação reológica dos fluidos.	50
Figura 3.10 - Comportamento reológico dos fluidos independentes do tempo (a) e dependentes do tempo (b).....	51
Figura 3.11 – Diagrama esquemático de um aquecedor ôhmico.....	58
Figura 3.12 - Ilustração do movimento iônico durante o aquecimento ôhmico	59
Figura 4.1 - Fluxograma das etapas de execução do trabalho experimental.....	69
Figura 4.2 - Abóboras selecionadas para a etapa de branqueamento.	70
Figura 4.3 – Embalagem contendo cubos de abóbora.....	71
Figura 4.4 - Figura 4.4 - Aparato experimental utilizado durante a execução dos experimentos. Compõem o sistema: (A) célula ôhmica, (B) mesa agitadora, (C) banho de aquecimento, (D) banho de resfriamento, (E) sistema by-pass, (F) estabilizador, (G) sistema de aquisição de dados, (H) variador de tensão manual e (I) computador.....	74
Figura 4.5 - Etapas da produção do creme de abóbora.....	79
Figura 4.6 - Célula utilizada para medidas de condutividade elétrica.	80
Figura 5.1 - Cromatograma apresentando o perfil de carotenoides da abóbora <i>Tetsukabuto</i> . 86	

Figura 5.2 – Atividade inicial da peroxidase nos cubos de abóbora congelados em função das semanas de experimento	89
Figura 5.3 - Atividade enzimática residual da POD nos cubos de abóbora <i>Tetsukabuto</i> ao longo dos processos de branqueamento convencional e ôhmico a 80 °C	91
Figura 5.4 - Valores experimentais (símbolos) e preditos (linhas) da atividade residual da POD na abóbora <i>Tetsukabuto</i> em função do tempo de branqueamento convencional e ôhmico.	93
Figura 5.5 - Paridade entre os valores experimentais e preditos pelo modelo de distribuição de Weibull para descrever a cinética de inativação da POD na abóbora <i>Tetsukabuto</i>	94
Figura 5.6 – Perfil de temperatura da solução salina durante o branqueamento convencional e ôhmico e dos cubos de abóbora durante o branqueamento convencional e ôhmico.....	98
Figura 5.7 - Condutividade elétrica do creme de abóbora em função da temperatura.	106
Figura 5.8 - Perfil de temperatura do creme de abóbora durante a pasteurização convencional e ôhmica.	107
Figura 5.9 - Variação dos parâmetros de cor ao longo da pasteurização convencional e ôhmica: (a) parâmetro L^* ; (b) parâmetro a^* ; (c) parâmetro b^*	112
Figura 5.10 - Comportamento reológico do creme de abóbora nas condições controle, ponto 0 e após 120 minutos de pasteurização convencional ou ôhmica.	115
Figura 5.11 - Valores experimentais (símbolos) e preditos (linhas) pelo modelo da Lei da Potência para descrever o comportamento reológico do creme de abóbora.....	117
Figura 5.12 – Aquecimento do sistema creme de abóbora + pedaços de diferentes tamanhos utilizando diferentes tecnologias: (a) pedaços de 1 cm ³ ; (b) pedaços de 1,5 cm ³ ; (c) pedaços de 2 cm ³ . AO = aquecimento ôhmico, CV = convencional.....	122
Figura 5.13 - Aquecimento do sistema solução salina + pedaços de abóbora de 1 cm ³ utilizando diferentes tecnologias: (a) 70 °C e (b) 80 °C. AO = aquecimento ôhmico, CV = convencional.	126

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Composição centesimal (g/100 g) da polpa de diferentes abóboras	31
Tabela 3.2 - Equações cinéticas aplicadas para avaliar a inativação térmica de enzimas.....	40
Tabela 4.1 - Modelos cinéticos aplicados no ajuste dos dados de atividade enzimática residual em função do tempo de branqueamento convencional ou ôhmico.....	77
Tabela 4.2 - Modelos reológicos utilizados no ajuste dos dados experimentais.....	82
Tabela 5.1 – Teor de umidade, pH e carotenoides totais na abóbora <i>Tetsukabuto</i>	85
Tabela 5.2 – Tempo de retenção, características do espectro UV-visível, carotenoides identificados e quantificados na abóbora <i>Tetsukabuto</i> via análise em HPLC	87
Tabela 5.3 - Parâmetros estatísticos dos modelos cinéticos avaliados para prescrever a inativação da POD via branqueamento convencional e ôhmico.....	92
Tabela 5.4 - Parâmetros do modelo de distribuição de Weibull.	95
Tabela 5.5 - Variações de cor da abóbora <i>Tetsukabuto</i> submetida aos processos de branqueamento convencional e ôhmico.	100
Tabela 5.6 – Valores de umidade, pH, condutividade elétrica, carotenoides totais e parâmetros de cor do creme da abóbora <i>Tetsukabuto</i>	104
Tabela 5.7 – Degradação de carotenoides após a pasteurização convencional e ôhmica do creme de abóbora	107
Tabela 5.8 - Valores de ΔE^* obtidos após a pasteurização convencional e ôhmica do creme de abóbora	114
Tabela 5.9 - Critérios estatísticos avaliados para os diferentes modelos reológicos.....	116
Tabela 5.10 - Parâmetros do modelo de Ostwald-de-Waelle.....	117
Tabela 5.11 – Variações no teor de umidade do creme de abóbora durante os tratamentos térmicos	119
Tabela 5.12 - Diferenças máximas de temperatura (°C) obtidas durante os processos de aquecimento do sistema cubos de abóbora + creme de abóbora.....	123
Tabela 5.13 - Diferenças máximas de temperatura (°C) obtidas durante os processos de aquecimento do sistema solução salina + cubos de abóbora.	126

Lista de Siglas, Abreviaturas e Símbolos

A	atividade enzimática no tempo t (UAE/g.min)
A_0	atividade enzimática inicial (UAE/g.min)
A/A_0	atividade enzimática residual (adimensional)
A_L	atividade enzimática da fração termolábel
A_R	atividade enzimática da fração termorresistente
A_r	atividade enzimática no sistema em equilíbrio
A_B/A_{II}	intensidade do pico <i>cis</i> (%)
ALP	fosfatase alcalina
a	atividade enzimática da fração termolábel em relação à atividade total
a^*	coordenada cromática – verde ao vermelho
b	parâmetro da equação de Weibull que representa a taxa de inativação
b^*	coordenada cromática - azul ao amarelo
b.s.	base seca
C^*_{ab}	chroma – saturação da cor
h_{ab}	ângulo de hue – tonalidade da cor
K	índice de consistência (Pa.s)
k	constante cinética de inativação térmica (min^{-1})
k_L	constante cinética de inativação da fração termolábel
k_R	constante cinética de inativação da fração termorresistente
L^*	parâmetro de cor - luminosidade
LOX	lipoxigenase
n	parâmetro de Weibull que representa o formato da curva de inativação
n	índice de comportamento de fluxo
NADH	nicotinamida adenina dinucleotídeo
PEC	pectinase
POD	peroxidase
PPO	polifenoloxidase
R^2	coeficiente de determinação
RAE	<i>Retinol Activity Equivalent</i> – Atividade Equivalente de Retinol
RQEM	Raiz Quadrada do Erro Médio
t	tempo (min)

U	umidade (%)
III/II	estrutura fina espectral (%)
β -GAL	β -galactosidase
γ	taxa de deformação (s^{-1})
ΔE^*	variação total de cor
μ	viscosidade (Pa.s)
η	viscosidade aparente (Pa.s)
η_C	viscosidade plástica de Casson (Pa.s)
σ	condutividade elétrica (S.m)
τ	tensão de cisalhamento (Pa)
τ_0	tensão mínima de escoamento (Pa)
τ_{0C}	tensão mínima de escoamento de Casson (Pa)
χ^2	chi quadrado

Capítulo 1 – Introdução

O Brasil se destaca como um grande produtor de matérias-primas agropecuárias, abastecendo tanto o mercado interno quanto o externo. O país investe massivamente na diversidade e produtividade das matérias-primas cultivadas; entretanto, muitos dos alimentos produzidos são destinados apenas ao consumo local, sendo o excedente da produção pouco explorado ao nível industrial. Além disso, os esforços destinados à transformação dos alimentos em produtos inovadores e que atendam as demandas da população ainda são escassos, bem como a avaliação de novas tecnologias para produzi-los e ofertá-los em diferentes localidades e durante todas as estações do ano. Neste cenário, as abóboras (*Cucurbita spp.*) merecem atenção por se tratarem de hortaliças versáteis e de grande potencial nutricional, ocupando posição de destaque entre as hortaliças mais cultivadas no país. Dentre as diferentes espécies e variedades de abóbora, a híbrida *Tetsukabuto*, popularmente conhecida como ‘japonesa’ ou ‘cabotiá’, destaca-se pela excelente adaptação às condições ambientais do Brasil e pela grande aceitabilidade junto ao consumidor.

Devido à alta concentração de carotenoides em suas polpas, as abóboras possuem coloração característica amarelo-alaranjada, sendo este um atributo importante a ser considerado pelo consumidor ao definir a aceitabilidade dos produtos que poderiam ser desenvolvidos a partir desta matéria-prima. Os carotenoides são pigmentos lipofílicos que vêm recebendo atenção devido aos benefícios fisiológicos que têm sido associados a uma dieta rica nestes micronutrientes. Entretanto, a presença natural de enzimas oxidativas, tais como a peroxidase, pode comprometer a qualidade nutricional e organoléptica da polpa das abóboras. Para evitar que o conjunto de reações microbianas e bioquímicas comprometam a segurança e a composição nutricional de matérias-primas vegetais, torna-se necessário submeter os alimentos *in natura* a tratamentos térmicos adequados com a finalidade de ampliar a vida de prateleira durante operações como transporte e armazenamento.

Apesar de se tratarem de importantes métodos para garantir a segurança dos produtos alimentícios, os processos de aquecimento comumente empregados na indústria podem causar

uma série de modificações indesejáveis na textura, aroma, cor, sabor e nutrientes presentes nos alimentos, comprometendo a sua aceitabilidade e qualidade. Para solucionar este problema, as pesquisas têm se dedicado à investigação de tecnologias alternativas que permitam, além de garantir a segurança dos alimentos, minimizar as perdas de características nutricionais e sensoriais.

Dentre as tecnologias emergentes que vêm sendo investigadas, o aquecimento ôhmico merece destaque por se tratar de um método que permite o tratamento térmico eficiente, rápido e uniforme de alimentos particulados e viscosos, que são os mais afetados pelos métodos tradicionais de aquecimento. Isso é possível porque, no aquecimento ôhmico, o alimento é disposto entre dois eletrodos e, devido à resistência que o produto oferece à passagem da corrente elétrica, a energia elétrica é rapidamente dissipada e convertida em energia térmica no interior do produto. Essa forma de aquecimento torna o processo menos dependente dos fenômenos de convecção e condução de calor e, dessa forma, constituintes termolábeis dos alimentos podem ser preservados. O aquecimento ôhmico pode ser uma alternativa aos processos tradicionais de branqueamento, pasteurização e esterilização.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo investigar a aplicação da tecnologia ôhmica nos processos de branqueamento de cubos de abóbora e de pasteurização de um produto obtido a partir da hortaliça. Os parâmetros de qualidade investigados nas diferentes etapas do trabalho foram a inativação da enzima peroxidase, as variações de cor, a degradação de carotenoides totais e as modificações no comportamento reológico do produto. No capítulo 2 desta dissertação, os objetivos do trabalho são abordados com maiores detalhes.

O capítulo 3 se destina à revisão bibliográfica e fundamentação teórica dos aspectos estudados neste trabalho. Neste capítulo, uma revisão acerca da origem, potencial nutricional e características botânicas das abóboras é apresentada, além de ser destacada a importância da abóbora *Tetsukabuto* para o mercado nacional; ainda, é apresentada uma revisão sobre os principais métodos de aquecimento aplicados na indústria, bem como os efeitos do processamento sobre parâmetros de qualidade das matérias-primas vegetais a serem considerados, tais como atividade da peroxidase, disponibilidade de carotenoides e comportamento reológico. Além disso, este capítulo apresenta uma revisão sobre o histórico, conceitos e princípios do aquecimento ôhmico, bem como os parâmetros críticos associados a esse processo e o efeito da tecnologia sobre enzimas, carotenoides e reologia.

O capítulo 4 apresenta as metodologias adotadas no presente trabalho. Assim como na parte prática desta dissertação, este capítulo é dividido em duas etapas: branqueamento e pasteurização.

No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos no presente trabalho e a discussão dos mesmos, seguindo o mesmo formato adotado no capítulo 4. Primeiramente, são abordados os resultados verificados na etapa de branqueamento e, na sequência, os resultados da etapa de pasteurização são apresentados.

Para finalizar, o capítulo 6 se destina à apresentação das principais conclusões e considerações finais da presente pesquisa. Além disso, são abordadas algumas sugestões para a execução de trabalhos futuros.

Capítulo 2 – Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho foi investigar a aplicação da tecnologia de aquecimento ôhmico em diferentes etapas envolvidas durante o processamento da abóbora híbrida *Tetsukabuto* (*Cucurbita maxima* x *Cucurbita moschata*).

2.2 Objetivos Específicos

Considerando o objetivo geral, a presente pesquisa teve como objetivos específicos:

- aplicar a tecnologia de aquecimento ôhmico na etapa de branqueamento de cubos da abóbora *Tetsukabuto*, comparando os efeitos do campo elétrico ao branqueamento convencional sobre a atividade da enzima peroxidase e sobre a cor da hortaliça;
- elaborar um creme a partir da abóbora *Tetsukabuto* e aplicar as tecnologias convencional e ôhmica durante a pasteurização do produto, sendo comparados os efeitos de ambos os processos sobre as modificações de cor, degradação de carotenoides totais e mudanças de comportamento reológico do creme.
- comparar a aplicação da tecnologia ôhmica e do tratamento térmico convencional durante o aquecimento de dois sistemas alimentícios multifásicos: pedaços de abóbora imersos em creme de abóbora e pedaços de abóbora imersos em solução salina, verificando qual das tecnologias permite o aquecimento mais rápido e uniforme dos sistemas descritos.

Capítulo 3 – Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada a fundamentação teórica e a revisão bibliográfica da presente dissertação. Inicialmente, aspectos botânicos e econômicos relativos às principais espécies domesticadas de abóbora são abordados, bem como o potencial nutricional atribuído a essas hortaliças. Neste contexto, a abóbora híbrida *Tetsukabuto* recebe destaque, uma vez que se trata da matéria-prima objeto deste estudo. Processos relacionados ao aproveitamento de alimentos de origem vegetal são abordados logo após, bem como os parâmetros de qualidade a serem considerados durante a execução desses tratamentos, a saber: atividade da peroxidase, disponibilidade de carotenoides e alterações reológicas. Por fim, a tecnologia de aquecimento ôhmico é apresentada, sendo destacados os princípios e aplicações do processo e os efeitos do campo elétrico sobre a qualidade dos produtos alimentícios.

3.1 As Abóboras

3.1.1 Histórico, Características Botânicas e Potencial Nutricional

Hortaliça conhecida e apreciada em todo o mundo, a abóbora foi um dos primeiros alimentos a serem domesticados no continente americano, tendo como origem a região central do México (Ullmann e Mazurana, 2001). Registros arqueológicos, genéticos e bio-geográficos indicam que a domesticação das diferentes espécies de abóbora ocorreu em regiões distintas do Novo Mundo, desde a América do Norte até o sul da América do Sul (Weng e Sun, 2011). De acordo com Whitaker e Bemis (1975 *apud* Bisognin 2002), a abóbora foi adotada como uma das fontes nutricionais base da alimentação das civilizações pré-Colombianas, juntamente com o feijão e com o milho.

As abóboras pertencem à família Cucurbitaceae. Segundo Weng e Sun (2011), essa família compreende cerca de 118 gêneros e 800 espécies, sendo que a abóbora é um dos membros mais conhecidos. A família Cucurbitaceae inclui alguns dos alimentos mais

nutritivos, versáteis e apreciados do mundo; entretanto, de acordo com Weng e Sun (2011), entre as cucurbitáceas, os pepinos (*Cucumis sativus*), os melões (*Cucumis melo*), as melancias (*Citrullus lanatus*) e as abóboras (*Cucurbita spp.*) são as quatro espécies mais cultivadas.

As abóboras estão incluídas no gênero *Cucurbita*, o qual compreende diferentes espécies silvestres e domesticadas nativas do continente Americano (Barbieri, 2015). Segundo Heiden, Barbieri e Neitzke (2007), as abóboras domesticadas pertencem às espécies *C. pepo*, *C. maxima*, *C. moschata*, *C. angyrosperma* e *C. ficifolia*. De acordo com os autores, estas hortaliças são conhecidas no Brasil por uma ampla diversidade de nomenclaturas, o que confunde a correta identificação taxonômica das espécies. A Figura 3.1 apresenta as cinco espécies de abóbora descritas.

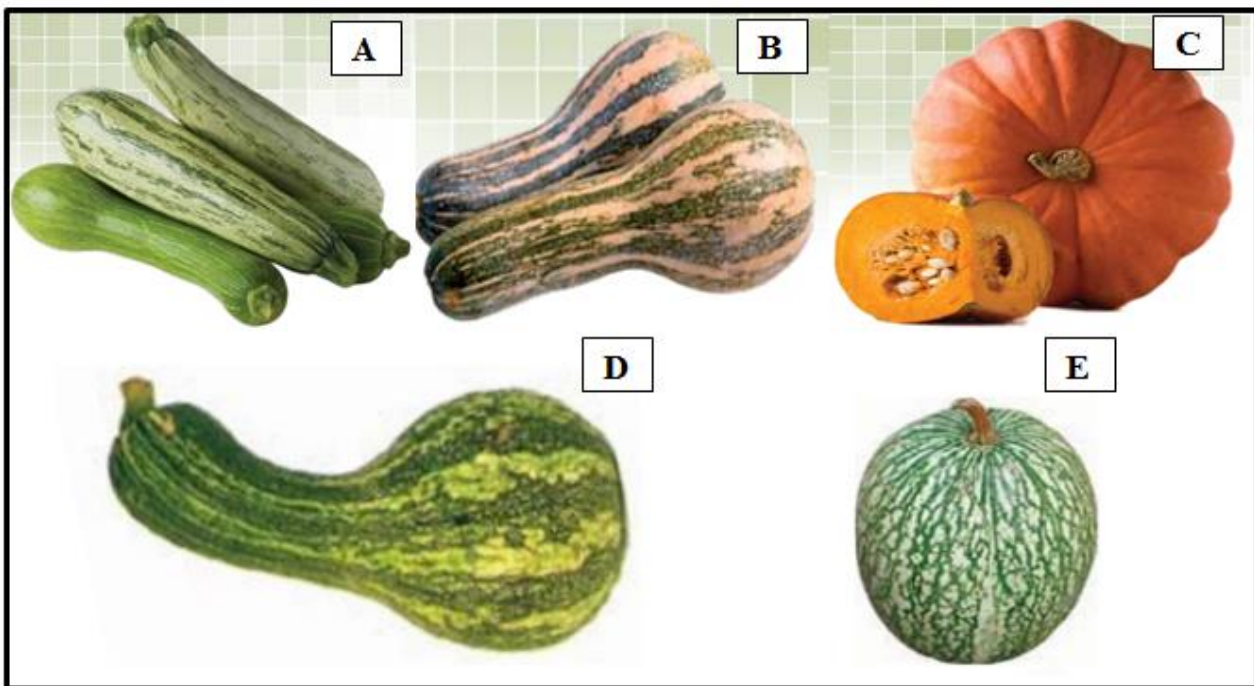


Figura 3.1 - Imagens das espécies domesticadas de abóbora: *C. pepo* (A), *C. moschata* (B), *C. maxima* (C), *C. angyrosperma* (D) e *C. ficifolia* (E).

Fontes: (A), (B) e (C) (Gondim, 2010); (D) e (E) (O.P.O. Bellaguarda, 2013).

Em relação às características botânicas, as abóboras são plantas de ciclo anual e cujo desenvolvimento da parte vegetativa, floração e frutificação ocorrem simultaneamente (Ullmann e Mazurana, 2001). Segundo Romano *et al.* (2008), as aboboreiras apresentam caule herbáceo, rastejante, pubescente, de coloração verde escura e são providas de gavinhas e raízes adventícias que auxiliam na fixação da planta (Figura 3.2). As folhas geralmente são grandes e pubescentes. Trata-se de plantas monoicas, ou seja, possuem flores masculinas e femininas na mesma planta, separadamente. As flores são amarelas e relativamente grandes.

A polinização é normalmente entomófila, ou seja, realizada por insetos (Romano *et al.*, 2008); as abóboras são hortaliças tropicais, favorecidas por altas temperaturas e tolerantes às temperaturas amenas. Todas as espécies são sensíveis às geadas (Ullmann e Mazurana, 2001).

De acordo com Yadav *et al.* (2010), as abóboras têm sido consideradas hortaliças benéficas à saúde dos consumidores, o que se deve à presença de componentes biologicamente ativos em sua polpa e coprodutos. Em seu artigo de revisão, os autores citam estudos que apontam que, dentre os compostos de interesse medicinal e nutricional que podem ser obtidos a partir da matéria-prima, destacam-se os polissacarídeos, o ácido para-aminobenzoico, os óleos essenciais, os esteróis, as proteínas e os peptídeos. Além disso, a polpa da abóbora constitui uma excelente fonte de carotenoides e de ácido γ -aminobutírico (Yadav *et al.*, 2010).

Tradicionalmente, a produção mundial de abóboras é liderada pela China e pela Índia, sendo que os Estados Unidos, Egito, México, Ucrânia, Cuba, Itália, Irã e Turquia também se destacam como grandes produtores (Ferriol e Picó, 2008). Por se tratarem de alimentos versáteis e de fácil transporte e armazenamento, as abóboras frequentemente estão presentes na mesa dos brasileiros. De acordo com Amaro *et al.* (2014) e Pereira (1999), as abóboras e morangas ocupam a 7ª posição em termos de volume de produção entre as hortaliças mais cultivadas no Brasil. No entanto, os dados sobre a produção nacional de abóboras são escassos, uma vez que o último Censo Agropecuário foi realizado em 2006. De acordo com as informações coletadas naquele ano, a produção nacional foi de aproximadamente 385 mil toneladas, com produtividade média de 4,4 toneladas por hectare (IBGE, 2012 *apud* Resende, Borges e Gonçalves, 2013).

Segundo Barbieri (2015), a maior diversidade do gênero *Cucurbita* cultivado no país está presente na região Sul, onde as cinco espécies domesticadas de abóbora podem ser encontradas.

3.1.2 Abóbora híbrida *Tetsukabuto*

A abóbora *Tetsukabuto*, popularmente conhecida como ‘japonesa’ ou ‘cabotiá’, é um híbrido interespecífico resultante do cruzamento entre linhagens selecionadas de *Cucurbita maxima* Duchesne (genitores femininos) e *Cucurbita moschata* Duchesne (genitores masculinos). Seu desenvolvimento se deu no Japão na década de 1940 e, em meados de 1960,

a *Tetsukabuto* foi introduzida no Brasil. No país, o Estado de Minas Gerais se destaca como o maior produtor de abóboras híbridas. O termo japonês “Tetsukabuto” significa “capacete de ferro”, uma referência à casca extremamente resistente e de difícil remoção e corte (Amaro *et al.*, 2014; Miranda, 2012).

Devido à boa adaptação às condições locais, a *Tetsukabuto* tem grande importância econômica em algumas regiões do Brasil, o que faz com que o país recorra à importação para obter as sementes dessa abóbora. De coloração interna amarelo-alaranjada e casca verde-escura brilhante e rugosa, os frutos da *Tetsukabuto* apresentam formato globular, redondo e levemente achatado, podendo pesar entre 2 e 3 kg (Amaro *et al.*, 2014), conforme pode ser verificado na Figura 3.2.



Figura 3.2 - Abóbora híbrida *Tetsukabuto*.

Fonte: Acervo da autora (2016).

Assim como as demais variedades de abóbora, a *Tetsukabuto* apresenta expressão sexual monoica. Entretanto, as flores masculinas são consideradas machos estéreis. Dessa forma, para a frutificação é realizado o plantio sincronizado de outras abóboras ou morangas que fornecem o pólen para a polinização cruzada realizada por insetos ou são aplicadas técnicas indutoras de partenocarpia (desenvolvimento do fruto sem que ocorra fecundação) através do uso de reguladores de crescimento (Amaro *et al.*, 2014; Pereira, 1999).

Segundo Pedrosa *et al.* (1982 *apud* Amarante e Macedo, 2000), os frutos da *Tetsukabuto* são considerados padrão de qualidade para outros cultivares de abóboras no mercado nacional. Isso ocorre porque as abóboras híbridas apresentam vantagens agrônomicas superiores às demais variedades, tais como precocidade; uniformidade no tamanho e na coloração dos frutos; estabilidade de produção; resistência ao manuseio,

transporte e pós-colheita; qualidade nutritiva e culinária. Essas e outras vantagens resultam na grande aceitação comercial da cabotiá (Pereira, 1999).

Em relação à composição centesimal, a *Tetsukabuto* apresenta algumas diferenças se comparada às abóboras *C. maxima* (moranga) e *C. moschata* (menina brasileira). Conforme pode ser observado na Tabela 3.1, a híbrida possui polpa menos úmida do que suas abóboras de origem, além de apresentar maior conteúdo de carboidratos, proteínas e fibras alimentares. É importante salientar que fatores ambientais, tais como época do ano e local de cultivo, podem afetar largamente a composição química das matérias-primas vegetais.

Tabela 3.1 - Composição centesimal (g/100 g) da polpa de diferentes abóboras.

Componentes	<i>C. maxima</i> (Abóbora Moranga)	<i>C. moschata</i> (Abóbora Menina Brasileira)	<i>Tetsukabuto</i> (Abóbora Cabotiá)
Umidade	95,9	95,7	88,5
Carboidratos	2,7	3,3	8,4
Proteínas	1,0	0,6	1,7
Lipídeos	0,1	Tr ¹	0,5
Cinzas	0,4	0,4	0,8
Fibra Alimentar	1,7	1,2	2,2

¹Tr = Traços. Fonte: Taco (2011).

O cultivo da abóbora híbrida está em franca expansão em todo o território nacional, chegando a dominar o mercado em algumas regiões (Pereira, 1999). Dados atualizados sobre a produção nacional da *Tetsukabuto* são escassos, mas sabe-se que as abóboras híbridas ocupam posição de destaque entre as variedades de abóbora produzidas nas regiões Sudeste e Sul do país.

3.2 Processamento de Alimentos de Origem Vegetal e Efeitos na Qualidade

As abóboras são matérias-primas que apresentam potenciais interessantes do ponto de vista tecnológico e nutricional para o desenvolvimento de produtos alimentícios. Além da abóbora minimamente processada, Provesi (2010) cita que uma alternativa para aumentar a demanda comercial pela hortaliça seria a de oferecer ao consumidor a sua polpa industrializada. Neste contexto, destacam-se como produtos que poderiam ser desenvolvidos a partir da polpa da abóbora os purês, as sopas, os doces e os biscoitos.

Além das características nutricionais e tecnológicas, outro tópico que deve ser levado em consideração para o desenvolvimento de uma indústria baseada no processamento da

abóbora é o de reaproveitamento de matérias-primas vegetais. De acordo com Bhat e Bhat, (2013), as perdas estimadas de frutas e vegetais após a colheita estão entre 20 e 30%, o que fortalece a necessidade de se elaborar produtos de valor agregado a partir dessas matérias-primas.

Assim como outras hortaliças, a abóbora apresenta baixa acidez e alta atividade de água, condições favoráveis para o desenvolvimento de micro-organismos patógenos e deteriorantes. Afora a questão da segurança alimentar, os vegetais minimamente processados apresentam vida-de-prateleira limitada devido ao aumento na taxa de processos metabólicos que causam deterioração (Agüero *et al.*, 2008), o que configura prejuízo nutricional e econômico. De forma a atender as expectativas relacionadas à qualidade e a preservar a saúde do consumidor, produtos de origem vegetal são constantemente submetidos a processos que envolvem o uso de calor, destacando-se o branqueamento, a pasteurização e a esterilização.

O branqueamento é uma operação unitária amplamente empregada na indústria de alimentos para o controle da atividade de enzimas que catalisam reações de deterioração nas matérias-primas, sendo comumente aplicado como um pré-tratamento que precede operações industriais como congelamento, desidratação e esterilização. No branqueamento, a transferência de calor se dá através da convecção por vapor ou água quente e por condução através da matriz alimentícia (Fellows, 2007). Além da consequente inativação enzimática, outras vantagens estão associadas à aplicação do branqueamento, tais como: remoção de bolhas de ar dos espaços intersticiais e da superfície dos vegetais; redução da carga microbiana inicial; higienização da matéria-prima *in natura*; fixação de atributos como cor, textura e *flavor* sob condições adequadas (Rahman e Perera, 2007).

O branqueamento tradicionalmente é realizado através da imersão do produto em água quente ou com uso de vapor (Ahmed e Shivhare, 2006). A combinação ideal de tempo e temperatura para atingir a temperatura especificada no centro do material, para alcançar a inativação enzimática e para reter uma proporção específica de vitamina C, deve ser avaliada para cada alimento, considerando a sua geometria e condutividade térmica, o coeficiente convectivo de transferência de calor e o método de branqueamento a ser aplicado. Geralmente, a combinação típica do binômio tempo/temperatura varia de 1 a 15 minutos em temperaturas entre 70 e 100 °C. O sub-branqueamento pode causar mais danos ao alimento do que a ausência do pré-tratamento, uma vez que o calor pode ser suficiente para romper tecidos e liberar enzimas sem inativá-las, possibilitando que as mesmas entrem em contato com os

seus substratos (Fellows, 2007).

Apesar de ser um tratamento térmico importante para potencializar a qualidade dos alimentos, a aplicação do branqueamento por si só não garante a segurança microbiológica dos produtos, sendo que, para isso, torna-se necessário o emprego de outros processos.

A pasteurização consiste em um tratamento térmico relativamente suave no qual o produto alimentício é submetido a temperaturas inferiores a 100 °C. Seus objetivos principais são a minimização dos perigos de saúde pública causados por micro-organismos patógenos em alimentos de baixa acidez e a extensão da vida-de-prateleira de alimentos ácidos por alguns dias ou semanas (Fellows, 2007). Por se tratar de um processo brando, os produtos pasteurizados devem ser armazenados sob refrigeração, uma vez que as temperaturas empregadas não são suficientes para eliminar alguns patógenos e esporos, como o *Clostridium botulinum*. A natureza do produto, o pH, a carga microbiana inicial, a natureza do micro-organismo mais resistente e o tipo de tratamento térmico são fatores que definem a duração e a severidade do processo (Ahmed e Shivhare, 2006). Conforme apresentado por Fellows (2007), a extensão do processo é determinada de acordo com o pH do alimento, o que, por sua vez, determina se o alvo para destruição é uma enzima mais resistente, um patógeno ou um micro-organismo formador de esporos. Segundo o autor, os equipamentos normalmente utilizados na pasteurização de produtos líquidos de baixa viscosidade são trocadores de calor tubulares ou a placas.

Se o objetivo do tratamento térmico for possibilitar o armazenamento de produtos alimentícios em temperatura ambiente, recomenda-se que os mesmos sejam submetidos à esterilização. Este processo é mais intenso do que o anterior, uma vez que são empregadas temperaturas suficientemente altas e por um período de tempo suficiente para eliminar células vegetativas de micro-organismos, esporos e enzimas, o que permite ampliar significativamente a vida-de-prateleira do produto (Fellows, 2007). A esterilização completa de um produto alimentício pode conduzir à perda de qualidade; por isso, na prática, busca-se atingir a esterilidade comercial, que é alcançada quando o produto é tratado sob condições ideais tais que impeçam a sua deterioração e que preservem a saúde do consumidor, além de possibilitarem a manutenção das suas propriedades organolépticas e nutricionais (Ramesh, 2007). De acordo com Ahmed e Shivhare (2006), os alimentos são geralmente esterilizados envasados ou em sistemas de fluxo contínuo.

Atualmente, existe uma demanda crescente por parte do consumidor por alimentos processados que mantenham as características sensoriais e nutricionais do alimento *in natura*. Uma vez que as abóboras são matérias-primas versáteis e de grande potencial tecnológico, torna-se importante investigar os efeitos do tratamento térmico sobre a redução da atividade de enzimas oxidativas e sobre a disponibilidade de compostos bioativos presentes na hortaliça. Além disso, no caso de produtos fluidos, tais como sopas, cremes e purês, é sabido que o processamento pode causar modificações reológicas, sendo esse um parâmetro essencial a ser considerado no desenvolvimento de processos e produtos, no controle de qualidade e na avaliação sensorial. Nas seções a seguir, serão abordados aspectos relacionados à atividade da peroxidase e à avaliação de carotenoides e de parâmetros reológicos, que serão objetos de estudo do presente trabalho.

3.2.1 Peroxidase

As peroxidases (EC 1.11.1.7) são oxidoreduases que estão presentes naturalmente em uma ampla variedade de plantas, animais e micro-organismos (Fennema, 2008; Vámos-Vigyázó e Haard, 1981). A atividade catalítica da peroxidase (POD) é um tópico que vem sendo extensivamente investigado pela área de alimentos, o que se deve principalmente à resistência que essa enzima oferece ao tratamento térmico.

As POD presentes em vegetais são as mais importantes para a bioquímica de alimentos, tratando-se de enzimas glicosiladas, monoméricas e hêmicas, ou seja, possuem a protoporfina IX (íon ferro) como grupo prostético (Fennema, 2008). Segundo Burnette (1977), assim como outras oxidoreduases, as POD são enzimas intracelulares. Nas células das plantas, as POD são majoritariamente solúveis, com menores proporções associadas às membranas ou ligadas covalentemente à parede celular (Fennema, 2008).

Embora as funções da POD ainda não tenham sido completamente elucidadas, Fennema (2008) cita alguns papéis fisiológicos associados à presença da enzima: formação e degradação da lignina; oxidação do ácido indol-acético (composto envolvido no amadurecimento e em processos catabólicos); defesa contra pragas e patógenos; remoção do H₂O₂ celular. De acordo com Araújo (2008), acredita-se que a função da peroxidase (bem como da catalase e da superóxido dismutase) é proteger os tecidos animal e vegetal contra os efeitos tóxicos do peróxido de hidrogênio formado durante o metabolismo celular.

A atividade das enzimas oxidoreductoras é maximizada durante o processamento de frutas e hortaliças. Com a ruptura das células que ocorre devido às injúrias mecânicas impostas aos tecidos, podem ocorrer, além de outras alterações metabólicas, descompartimentação de enzimas e de seus potenciais substratos (Rolle e Chism, 1987), favorecendo as reações enzimáticas.

De acordo com Robinson (2001), a função primária das POD consiste na oxidação de grupos fenólicos em presença de peróxido de hidrogênio. Além de compostos fenólicos, Fennema (2008) cita que o ácido ascórbico, o NADH e aminas aromáticas também podem atuar como doadores de elétrons. O mecanismo da reação geral catalisada pela POD é apresentado na Figura 3.3.

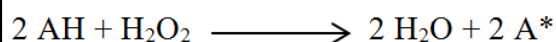


Figura 3.3 - Mecanismo geral da reação catalisada pela peroxidase.

Fonte: Adaptado de Fennema (2008).

onde AH representa os compostos doadores de elétrons e A* representa os produtos formados. Segundo Robinson (2001), uma característica muito significativa dessa reação é a obtenção do radical livre A*, o qual pode reagir com uma ampla gama de compostos susceptíveis, tais como compostos fenólicos, vitaminas e outras substâncias das quais um elétron pode ser facilmente abstraído para formar outros radicais. A reação geral apresentada na Figura 3.3 pode ser esquematizada através de um mecanismo dividido em etapas. Bansal e Kanwar (2013) explicam de forma sucinta como a peroxidase da raiz forte (a POD mais estudada) catalisa essa reação cíclica, que pode ser visualizada na Figura 3.4.

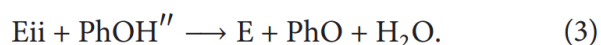
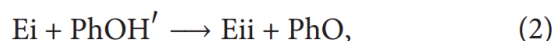
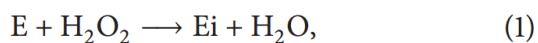


Figura 3.4 - Mecanismo em etapas da reação catalisada pela peroxidase da raiz forte.

Fonte: Bansal e Kanwar (2013).

De acordo com o ciclo apresentado na Figura 3.4, na primeira etapa do processo, a

enzima nativa (E) é oxidada pelo peróxido de hidrogênio (H_2O_2) formando um composto intermediário ativo conhecido como composto I (Ei). O composto I, por sua vez, oxida uma molécula doadora de elétrons, como um composto fenólico ($PhOH^{\cdot}$), formando um radical livre fenólico (PhO^{\cdot}) e o composto II (Eii). O composto II oxida uma segunda molécula do composto fenólico, produzindo uma nova espécie radicalar, e completa o ciclo retornando à forma nativa da enzima (E) (Bansal e Kanwar, 2013).

A POD age sobre diferentes compostos capazes de doar elétrons. No estudo de revisão elaborado por Burnette (1977) são apresentados alguns substratos e os produtos finais obtidos através da reação catalítica. O guaiacol é um composto fenólico que se destaca por ser o substrato comumente empregado na determinação da atividade da POD de diferentes matrizes alimentícias. Conforme o mecanismo descrito anteriormente, em presença de peróxido de hidrogênio, a enzima forma um complexo que oxida o guaiacol (incolor), formando um produto corado conhecido como tetraguaiacol (Figura 3.5) (Araújo, 2008). A reação de formação desse composto é acompanhada em espectrofotômetro, sendo então relacionada à concentração e atividade da enzima no alimento.

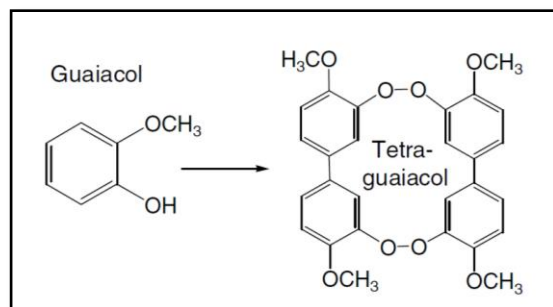


Figura 3.5 – Formação do tetraguaiacol a partir do guaiacol.

Fonte: Fennema (2008).

A versatilidade da POD e a grande dificuldade em definir suas funções nas células vivas e nos alimentos são atribuídas à presença de isoenzimas, sendo que algumas delas apresentam maior resistência ao tratamento térmico (Burnette, 1977; Robinson, 2001).

A presença de isoenzimas com resistências térmicas distintas torna a POD a enzima vegetal com maior termotolerância, sendo a mesma amplamente empregada como índice de eficiência do processo de branqueamento. Por isso, a ausência de atividade residual da POD é considerada um indicativo de que outras enzimas também tenham sido inativadas. Dependendo das condições do tratamento térmico, a POD pode ter a sua atividade regenerada.

Ainda, essa enzima pode se manter ativa em alimentos armazenados sob congelamento (Burnette, 1977; Fellows, 2007; Fennema, 2008; Robinson, 2001).

A continuidade das reações catalisadas pela POD pode estar parcialmente associada a mudanças indesejáveis de aroma, sabor, textura e cor, além de provocar perda de qualidade nutricional em alimentos *in natura* ou processados (Robinson, 2001). De acordo com Fennema (2008), enquanto o papel da POD durante o escurecimento enzimático permanece uma questão aberta, já foi conclusivamente demonstrado que essa enzima pode destruir alguns pigmentos, particularmente betalaínas em beterrabas. A POD também foi associada à descoloração de clorofila sob condições específicas.

Considerando as modificações que podem ocorrer nos alimentos em virtude da presença da POD, a indústria e as pesquisas têm cada vez mais se esforçado na busca de soluções para controlar a atividade dessa enzima. Uma vez que a POD apresenta a capacidade de ter sua atividade regenerada, torna-se importante e é objetivo de numerosos trabalhos a avaliação das condições de tempo e temperatura ideais para a redução da atividade da enzima, de forma que as perdas de compostos nutricionais e atributos sensoriais sejam mínimas.

Controle da Atividade Catalítica da Peroxidase

O controle da atividade da POD e de outras enzimas é requerido em muitas operações da indústria de alimentos, uma vez que alguns biocatalisadores estão envolvidos em perdas nutricionais e sensoriais das matérias-primas e dos produtos. De acordo com Vicente *et al.* (2014), a inativação das enzimas é atingida mediante a desnaturação proteica, sendo esse fenômeno resultante de alterações conformacionais e rupturas da estrutura terciária da proteína devido ao rearranjo e/ou destruição de ligações não covalentes, tais como pontes de hidrogênio, interações hidrofóbicas e ligações iônicas. Mudanças no ambiente da proteína, tais como temperatura, pH, força iônica, composição do solvente, entre outros, podem induzir à alterações na estrutura secundária, terciária ou quaternária da molécula, sem que ocorra clivagem da cadeia de peptídeos, o que caracteriza a desnaturação proteica (Fennema, 2008).

Uma das características mais preocupantes relacionados à POD é a capacidade que essa enzima apresenta de ter a atividade catalítica regenerada, mesmo após a desnaturação promovida pelo calor. Esse fenômeno é verificado em produtos alimentícios cujo pH se situa na faixa entre 5,0 e 8,0 e após o branqueamento por um curto período de tempo. A

recuperação do grupo heme no sítio ativo da enzima que foi perdido durante a desativação inicial é apontada como a causa da regeneração da atividade da POD (Araújo, 2008; Fennema, 2008).

Segundo Araújo (2008), a estabilidade ao calor e a distribuição das várias isoperoxidasas nos tecidos não são uniformes. Ainda, em torno de 1 a 10% da atividade da POD associada ao tecido vegetal não é sensível ao tratamento térmico (Araújo, 2008). Por esse motivo, o branqueamento até a completa inativação da POD pode causar uma exposição excessiva do alimento ao calor, o que, por sua vez, pode conduzir a alterações na qualidade nutricional e sensorial, sendo que alguns minerais, vitaminas e outros componentes solúveis em água podem ser perdidos. Diante desse contexto, Bahçeci *et al.* (2005) sugere que o branqueamento conduzido até a redução de pelo menos 90% da atividade inicial da enzima indicadora é suficiente para garantir uma ótima qualidade do vegetal durante o armazenamento sob congelamento. A completa inativação da enzima pode ser atingida facilmente tanto aplicando altas temperaturas, quanto aumentando o tempo de tratamento; entretanto, nesses casos, as propriedades do produto, tais como cor, textura, aroma, *flavor* e qualidade nutritiva, podem ser afetadas (Bahçeci *et al.*, 2005). No trabalho desenvolvido pelos autores, foi verificado que a redução de 90% da atividade inicial da POD foi atingida ao se submeter grãos de feijão verde ao branqueamento a 90 °C por 3 minutos. Por sua vez, para a redução de 90% da atividade inicial da lipoxigenase (LOX) foi necessário conduzir o branqueamento a 70 °C por 2 minutos. Dessa forma, a POD foi considerada a enzima mais resistente ao tratamento térmico.

Em outro estudo, Agüero *et al.* (2008) investigaram a inativação térmica da POD e a retenção do ácido ascórbico sob diferentes condições de branqueamento aplicadas à abóbora *Cucurbita moschata* Duch, conhecida popularmente como abóbora manteiga. Para a redução de 90% da atividade inicial da POD a 60 °C, foram requeridos 22,15 minutos de branqueamento, enquanto que a 90 °C foi necessário submeter as amostras ao tratamento térmico por apenas 0,13 minutos. Dessa forma, a retenção do ácido ascórbico foi maior a 90 °C do que a 60 °C, uma vez que o tempo necessário para reduzir a atividade da POD em 90% foi menor na temperatura mais alta.

Gonçalves *et al.* (2007) avaliaram diferentes condições de temperatura (entre 75 e 95 °C) aplicadas durante o branqueamento de pedaços da abóbora *C. maxima*. A inativação da enzima foi significativamente afetada pelo tempo e temperatura de tratamento. Os autores

observaram que, nas temperaturas de 90 e 95 °C, foram necessários 5,8 e 3,9 minutos, respectivamente, para ser atingida 90% de redução da atividade enzimática inicial. Nesse estudo também foi observado que, à medida que o tempo e a temperatura de branqueamento foram aumentados, as abóboras sofriam maiores perdas do atributo ‘cor’, provavelmente devido à degradação de carotenoides. Da mesma forma, os autores observaram que quanto mais intensas eram as condições do tratamento térmico, mais as amostras sofriam alterações na textura, tendendo, por fim, a alcançar um equilíbrio.

Diante dos resultados reportados nos estudos citados, observa-se que o branqueamento é mais eficiente quando aplicado em temperaturas altas por um curto intervalo de tempo, uma vez que permite que a POD seja inativada de forma rápida. Para a otimização do processo de branqueamento, torna-se necessário efetuar estudos para determinar as condições ideais que permitem inativar a enzima e reter ao máximo a qualidade nutricional e sensorial de cada matéria-prima.

Modelagem Cinética da Inativação Térmica

A modelagem matemática é uma ferramenta que pode ser aplicada durante o *design* de produtos e processos, permitindo conhecer o comportamento de um determinado parâmetro de qualidade durante a execução de um novo tratamento. De acordo com Van Boekel (2008), a modelagem cinética implica que alterações de ordem física, química, bioquímica ou microbiológica podem ser abordadas por modelos matemáticos contendo parâmetros cinéticos. Assim, os modelos cinéticos normalmente empregados durante a modelagem de alterações da qualidade de alimentos descrevem a degradação de compostos (como vitaminas), formação de compostos indesejáveis (como acrilamida), a destruição de microorganismos, a inativação de enzimas, entre outros (Van Boekel, 2008).

O desenvolvimento do processo de branqueamento requer o conhecimento da distribuição das enzimas no tecido, dos parâmetros cinéticos de inativação e da proporção das frações termolábil e termorresistente da POD, sendo essas informações únicas para cada alimento (Agüero *et al.*, 2008; Morales-Blancas, Chandia e Cisneros-Zevallos, 2002). Neste contexto, o estudo da modelagem matemática da inativação térmica de enzimas tem como propósito avaliar o efeito do tratamento sobre a atividade residual, sem que para isso seja necessário executar numerosos ensaios (Adams, 1991; Shalini, Shivhare e Basu, 2008).

Por serem proteínas, as enzimas são inativadas através do desdobramento da estrutura secundária, terciária ou quaternária, com consequente desnaturação. Dessa forma, a modelagem cinética pode ser aplicada como ferramenta para prever a atividade residual após o tratamento térmico e para a elucidação do mecanismo de inativação (Van Boekel, 2008; Fennema, 2008; Schokker e Van Boekel, 1997). A inativação de enzimas é desejável para garantir a estabilidade dos alimentos; logo, o conhecimento da cinética de inativação é de grande interesse. Segundo Shalini, Shivhare e Basu (2008), considerando a possibilidade da presença de isoenzimas no início do processo de inativação, os modelos cinéticos aplicados se baseiam em diferentes mecanismos: primeira ordem, reações consecutivas e reações paralelas. A Tabela 3.2 apresenta os modelos cinéticos aceitáveis para descrever a cinética de inativação enzimática.

Tabela 3.2: Equações cinéticas aplicadas para avaliar a inativação térmica de enzimas.

Modelos (Nº da Equação)	Equação
Primeira-Ordem (3.1)	$A/A_0 = \exp(-k \cdot t)$
Isoenzimas Distintas (3.2)	$A/A_0 = A_L \cdot \exp(-k_L \cdot t) + A_R \cdot \exp(-k_R \cdot t)$
Duas Frações (3.3)	$A/A_0 = a \cdot \exp(-k_L \cdot t) + (1 - a) \cdot \exp(-k_R \cdot t)$
Multicomponentes de Primeira-Ordem (3.4)	$A/A_0 = [\exp(-k_1 \cdot t) + r \cdot \exp(-k_2 \cdot t)] / (1 + r)$
Conversão Fracionária (3.5)	$A/A_0 = A_r + (A_0 - A_r) \cdot \exp(-k \cdot t)$
Distribuição de Weibull (3.6)	$A/A_0 = \exp(-b \cdot t^n)$

Nas equações apresentadas na Tabela 3.2, A (UAE/g.min) representa a atividade enzimática no tempo t (min), A_0 representa a atividade enzimática inicial (UAE/g.min) e k (min^{-1}) é a constante cinética de inativação térmica sob as condições do ensaio.

De acordo com Vámos-Vigyázó e Haard (1981), os seguintes processos estão envolvidos durante a desnaturação térmica da POD: dissociação do grupo prostético da holoenzima (enzimas que estão repletas de cofatores essenciais em sua estrutura), mudança conformacional da apoenzima (fração da enzima que não possui cofatores e não apresenta atividade catalítica) e modificação ou degradação do grupo prostético (Fennema, 2008; Vámos-Vigyázó e Haard, 1981). Lencki, Arul e Neufeld (1992) descreveram que, mesmo quando uma ampla variedade de fenômenos ocorre simultaneamente, se a taxa de uma das reações for maior que as outras, o processo geral de inativação pode exibir um comportamento de primeira-ordem. Todavia, quando as taxas de alguns desses fenômenos apresentam a mesma ordem de magnitude, obtém-se não linearidade durante o processo de inativação (Lencki, Arul e Neufeld, 1992; Shalini, Shivhare e Basu, 2008).

Segundo Vámos-Vigyázó e Haard (1981), a curva de inativação térmica das enzimas deve apresentar, teoricamente, um decaimento de primeira-ordem. De fato, alguns estudos reportaram que a inativação da POD em determinadas temperaturas se ajusta a este modelo (Agüero *et al.*, 2008; Gonçalves *et al.*, 2007; Gonçalves *et al.*, 2010). De acordo com Ladero, Santos e García-Ochoa (2006), o modelo cinético de primeira-ordem se baseia na suposição de que a ruptura de uma única ligação ou estrutura é suficiente para atingir a inativação enzimática, o que aparenta ser muito simples para explicar a desestabilização da estrutura complexa dos biocatalisadores. Segundo Robinson (2001), alguns estudos têm demonstrado que o gráfico da atividade residual da POD em função do tempo de tratamento térmico apresenta um comportamento não linear, indicando desvio da cinética de primeira-ordem. A explicação mais aceita para a não linearidade é a presença nos alimentos e nos extratos vegetais de uma mistura de isoperoxidasas (isoenzimas) que oferecem resistências diferentes à aplicação de calor (Robinson, 2001).

Baseando-se nas considerações apontadas no parágrafo anterior, foram desenvolvidos modelos que se ajustam ao comportamento não linear de inativação térmica de enzimas.

O modelo de isoenzimas distintas (Eq. 3.2) foi proposto por Weemaes *et al.* (1998) e sugere que a perda da atividade enzimática é acompanhada pelo somatório de dois decaimentos exponenciais, um referente à fração termolábil da enzima (representada pelo índice L) e outro associado à fração termorresistente da molécula ativa (índice R) (Shalini, Shivhare e Basu, 2008; Weemaes *et al.*, 1998). Esse modelo foi aplicado por Agüero *et al.* (2008) para descrever a cinética de inativação da POD da abóbora *C. moschata* Duch em temperaturas abaixo de 70 °C. Para temperaturas acima de 70 °C, os autores propuseram a aplicação do modelo de primeira-ordem, uma vez que a desestabilização da fração lábil ocorreu de forma rápida e a cinética foi descrita apenas pela fração resistente da POD.

O modelo cinético de duas frações (Eq. 3.3) foi proposto por Chen e Wu (1998) e se baseia na hipótese de que o extrato vegetal contém diferentes isoenzimas que podem ser classificadas em dois grupos com resistências distintas ao tratamento térmico, sendo ambos degradados de acordo com a cinética de primeira-ordem. No estudo realizado por Rudra *et al.* (2008), foi observado que o modelo cinético de duas frações apresentou um ajuste satisfatório para descrever a inativação térmica da POD presente em folhas de coentro.

Fujikawa e Itoh (1996) discutiram as características do modelo baseado em

multicomponentes de primeira-ordem (Eq. 3.4) em simulações consecutivas. Esse modelo é descrito pelo somatório das cinéticas de seus componentes, sendo que cada componente segue a inativação de primeira-ordem durante o tratamento térmico.

O modelo de conversão fracionária (Eq. 3.5) se baseia em um processo de inativação de primeira-ordem e considera que a atividade enzimática é diferente de zero mesmo após um período prolongado de tratamento térmico, o que é explicado pela presença de uma fração enzimática extremamente resistente ao calor (Rizvi e Tong, 1997; Shalini, Shivhare e Basu, 2008). Gonçalves *et al.*, (2007) explicaram que a conversão fracionária é observada quando um determinado parâmetro de qualidade varia a partir de um valor inicial até atingir um valor residual ou de equilíbrio.

O padrão de distribuição de Weibull (Eq. 3.6) se baseia na suposição de que a taxa momentânea de sensibilidade ao calor é apenas um fator da intensidade de aquecimento transiente e da atividade residual, sendo independente da taxa com a qual a atividade residual foi atingida (Peleg e Pechina, 2000). Shalini, Shivhare e Basu (2008) estudaram a modelagem matemática do processo de inativação térmica da POD de folhas de menta, tendo observado que a distribuição de Weibull foi o modelo que melhor descreveu a cinética dessa reação em todas as condições analisadas.

A escolha de um modelo deve estar pautada em critérios físicos e estatísticos. A presença de parâmetros negativos é um critério físico que conduz a não aceitação de um determinado modelo matemático. No caso dos critérios estatísticos, considera-se que o modelo que apresenta baixo coeficiente de determinação (R^2), altos valores de erros estatísticos e padrões claros dos gráficos de resíduos não está apto para ser aplicado no ajuste dos dados experimentais (Shalini, Shivhare e Basu, 2008).

3.2.2 Carotenoides

Os carotenoides são micronutrientes lipofílicos facilmente identificáveis na natureza, merecendo destaque devido às importantes funções antioxidantes desempenhadas para o metabolismo dos seres humanos, além das tradicionais aplicações mercadológicas associadas à coloração que esses pigmentos conferem. Estima-se que mais de 700 compostos carotenoides sejam conhecidos, podendo estar presentes em vegetais (fontes mais clássicas), animais e micro-organismos. Entretanto, os animais são incapazes de biossintetizar

carotenoides, sendo dependentes da alimentação para obter esses microcomponentes (García *et al.*, 2012; Rodriguez-Amaya, Kimura e Amaya-Farfan, 2008; Rodriguez-Amaya, 2001).

Quimicamente, os carotenoides são hidrocarbonetos poliênicos biossintetizados a partir de oito unidades do isopreno (Figura 3.6), sendo conhecidos como tetraterpenos (C₄₀) (Belitz, Grosch e Schieberle, 2009). Segundo Rodriguez-Amaya (2001), uma característica distintiva da estrutura dos carotenoides é a presença de um extenso sistema de ligações duplas conjugadas, que constituem os cromóforos de absorção de luz responsáveis pela coloração amarela, laranja ou vermelha que esses micronutrientes conferem a muitos alimentos.

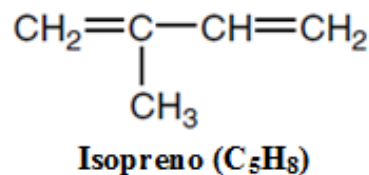


Figura 3.6 - Estrutura química do isopreno.
Fonte: Adaptado de Fennema (2008).

Além de carbono e hidrogênio, alguns carotenoides podem apresentar oxigênio em sua estrutura. Essa classe diferenciada de pigmentos é nomeada *xantofila*. Em contraste, a classe de carotenoides isenta de oxigênio é conhecida como *caroteno* (Belitz, Grosch e Schieberle, 2009; Rodriguez-Amaya, Kimura e Amaya-Farfan, 2008). Em relação à solubilidade, os carotenoides são insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos, tais como acetona, álcool, éter etílico, clorofórmio e acetato etílico. (Rodriguez-Amaya, 2001).

A biossíntese de carotenoides é realizada por plantas, algas, fungos, leveduras e bactérias (Rodriguez-Amaya, Kimura e Amaya-Farfan, 2008). Nas células vegetais, os carotenoides se encontram nas organelas subcelulares, cloroplastos e cromoplastos (Ötles e Çagindi, 2008). Nos cloroplastos, a presença dos carotenoides pode ser mascarada pelas clorofilas, que são pigmentos dominantes. Nos tecidos vegetais, os carotenoides desempenham importantes funções na fotossíntese e na fotoproteção, atuando como pigmentos secundários no mecanismo de captação da energia luminosa. Esse importante papel está associado à capacidade dos carotenoides de atenuar e desativar as espécies reativas do oxigênio (particularmente o oxigênio singlete) formadas pela exposição à luz e ao ar (Fennema, 2008). A biossíntese dos carotenoides nas plantas geralmente é melhorada com o processo de amadurecimento (Rodriguez-Amaya, 2001). De acordo com Britton e Khachick

(2009), os carotenoides presentes nos cloroplastos de frutas verdes imaturas podem permanecer ou serem degradados com a maturação; entretanto, na maioria dos casos, mudanças na coloração são observadas à medida que as frutas amadurecem e desenvolvem cromoplastos, organelas que substituem os cloroplastos e onde os carotenoides são biossintetizados e acumulados.

Os carotenoides são responsáveis pela coloração atrativa de muitos alimentos (principalmente frutas e vegetais), o que provavelmente é o primeiro atributo que o consumidor avalia ao determinar a qualidade da aparência de um produto e, por consequência, a sua aceitabilidade (García *et al.*, 2012). Entretanto, além da aplicação desses compostos como corantes, os benefícios à saúde associados ao consumo de alimentos ricos em carotenoides têm despertado o interesse de consumidores e da indústria. De acordo com Ötles e Çagindi (2008), carotenoides que contêm estruturas retinoides (aneis de β -ionona), como o α -caroteno e o β -caroteno, são precursores de vitamina A. A vitamina A (retinol) consiste em um micronutriente lipossolúvel, sendo importante para a saúde da visão, reprodução, desenvolvimento embrionário, diferenciação celular, além de desempenhar a função de barreira epitelial e atuar no sistema imunológico (Saeed *et al.*, 2017).

Além da atividade provitamina A, as propriedades dos carotenoides de quelar o oxigênio singlete e desativar radicais livres têm sido relacionadas a outras funções biológicas (Krinsky, 1989 *apud* Palozza e Krinsky, 1992; Rodriguez-Amaya, 2001). Essa capacidade antioxidante é atribuída ao sistema de ligações duplas conjugadas, e a proteção máxima é concedida por aqueles que possuem nove ou mais duplas ligações (Foote, 1970 *apud* Rodriguez-Amaya, 2001). De acordo com Rao e Rao (2007), com base em estudos epidemiológicos, uma relação positiva é sugerida entre a ingestão e concentração de carotenoides nos tecidos e a redução no risco de doenças crônicas. Neste contexto, no artigo de revisão elaborado por Desmarchelier e Borel (2017) são citadas algumas pesquisas que associam o consumo regular de carotenoides e seus níveis no plasma com a redução do risco de algumas doenças, tais como diabetes do tipo 2 (Akbaraly *et al.*, 2008), doenças cardiovasculares (Wang, Chun e Song, 2013) e alguns tipos de câncer (Tanaka, Shnimizu e Moriwaki, 2012).

Carotenoides na Abóbora *Tetsukabuto*

As abóboras, que são objetos de estudo desse trabalho, despertam o interesse da

indústria e dos consumidores devido às altas concentrações de carotenoides presentes em suas polpas. Entretanto, de acordo com Rodriguez-Amaya (2001), abóboras e morangas apresentam uma grande variabilidade em termos de carotenoides, tanto qualitativa quanto quantitativa, assim como ocorre em outros alimentos. Ainda, segundo Rodriguez-Amaya (2001), o conteúdo de carotenoides pode variar entre diferentes lotes de um mesmo cultivar. O autor atribui tais variações às divergências no grau de maturação, uma vez que as abóboras podem ser colhidas e estocadas por um longo período durante o qual a biossíntese dos pigmentos é continuada.

Azevedo-Meleiro e Rodriguez-Amaya (2007) avaliaram as diferenças quantitativas e qualitativas em carotenoides presentes em espécies distintas de abóboras. Na híbrida *Tetsukabuto* foram identificados os seguintes carotenoides principais: luteína ($56,6 \pm 9,7 \mu\text{g/g}$), β -caroteno ($30,5 \pm 5,4 \mu\text{g/g}$), violaxantina ($21,9 \pm 5,0 \mu\text{g/g}$), neoxantina ($14,4 \pm 3,0 \mu\text{g/g}$) e α -caroteno (traços), sendo a luteína o majoritário dentre os pigmentos observados. No mesmo estudo, foi observado que a abóbora *C. moschata* variedades ‘Menina Brasileira’ e ‘Goianinha’, apresentaram o β -caroteno e o α -caroteno como carotenoides predominantes, o primeiro estando em maior concentração. Ainda, a abóbora *C. maxima* variedade ‘Exposição’ apresentou a violaxantina como carotenoide majoritário, seguida pelo β -caroteno, luteína e neoxantina. Arima (1987), por sua vez, identificou o β -caroteno como carotenoide mais abundante na abóbora *C. maxima*. Cabe salientar que as abóboras *C. moschata* e *C. maxima* dão origem à híbrida *Tetsukabuto*.

De acordo com os dados citados no parágrafo anterior, a abóbora *Tetsukabuto* é fonte de luteína, xantofila também encontrada em vegetais verdes e folhosos e flores amarelas (Rodriguez-Amaya, 2001). Devido à ação antioxidante, a luteína (assim como o licopeno e a zeaxantina) foi incluída na lista de compostos com alegação de propriedade funcional elaborada pela ANVISA (ANVISA, 2016). A luteína vem despertando o interesse de órgãos de saúde e da comunidade científica devido às propriedades fisiológicas associadas ao consumo de alimentos ricos nessa xantofila, sendo tais benefícios relacionados ao bom funcionamento da visão, à estimulação do sistema imunológico, à prevenção de alguns tipos de câncer, entre outras atribuições (Madaan *et al.*, 2017). Na Figura 3.7, é apresentada a estrutura da molécula da luteína.

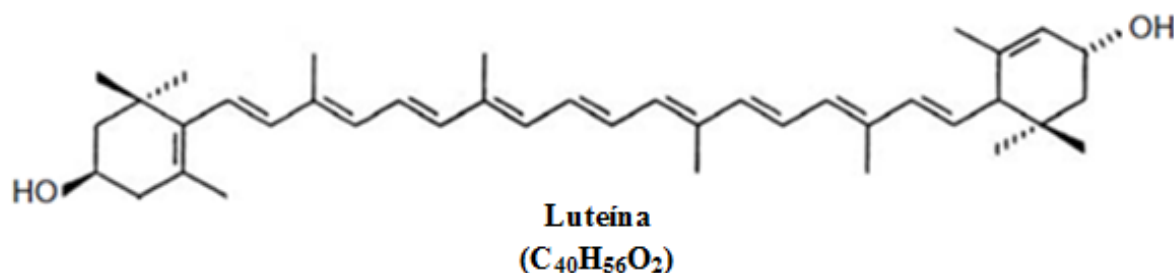


Figura 3.7 - Estrutura molecular da luteína.
Fonte: Adaptado de Fennema (2008).

Conforme demonstrado na Figura 3.7, a luteína apresenta 10 ligações duplas conjugadas em sua estrutura e é uma molécula diidroxilada que apresenta coloração amarela (Strigheta *et al.*, 2006). Arima (1987) relatou que a alta concentração de luteína torna a cor da polpa da abóbora *Tetsukabuto* amarela, enquanto que as abóboras *C. moschata* e *C. maxima* (que, segundo o autor, apresentam o β -caroteno como carotenoide majoritário) apresentam polpa alaranjada (Arima, 1987).

Além da luteína, a abóbora *Tetsukabuto* apresenta quantidades consideráveis de β -caroteno, conforme demonstrado por Azevedo-Meleiro e Rodriguez-Amaya (2007). O β -caroteno é um dos carotenoides mais conhecidos, sendo também o mais estudado; isso se deve à capacidade que esse pigmento apresenta de ser completamente convertido em vitamina A no organismo. De acordo com Rodriguez-Amaya (2001), estruturalmente a vitamina A (retinol) consiste em essencialmente uma metade da molécula do β -caroteno com a adição de uma molécula de água ao final da cadeia poliênica. Dessa forma, o β -caroteno (Figura 3.8) é um potente carotenoide provitamina A, uma vez que uma atividade equivalente a 100% é atribuída a esse micronutriente.

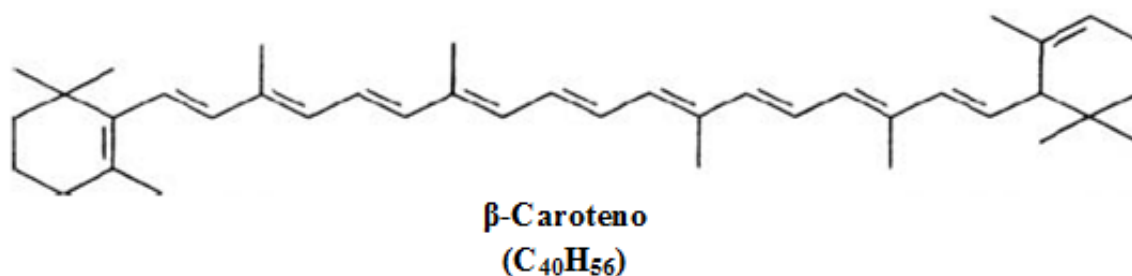


Figura 3.8 - Estrutura molecular do β -caroteno.
Fonte: Adaptado de Fennema (2008).

As abóboras podem ser consideradas fontes de carotenoides de baixo custo e, segundo Provesi (2010), os produtos desenvolvidos a partir da hortaliça poderiam contribuir para uma maior incorporação desses compostos bioativos na dieta.

Efeitos do Processamento Sobre a Disponibilidade de Carotenoides

O processamento pode facilitar a extração dos carotenoides a partir das matrizes alimentícias, melhorando a biodisponibilidade desses compostos. Contudo, devido à presença de ligações duplas conjugadas, os carotenoides podem sofrer reações que culminam na sua degradação, a depender das condições do tratamento térmico empregado (Mercadante, 2008). Os principais fatores que contribuem para as modificações estruturais e destruição dos carotenoides são: exposição ao oxigênio; calor; exposição à luz; presença de enzimas, metais, ácidos e peróxidos (Rodríguez-Amaya, Kimura e Amaya-Farfan, 2008).

A forma mais estável dos carotenoides na natureza é a *trans*, embora menores quantidades dos isômeros *cis* também possam ocorrer. A isomerização desses compostos pode ser promovida por ácidos, luz e calor. As reações *trans/cis* podem acarretar alteração de atividade biológica e alguma modificação na cor (Fennema, 2008; Rodríguez-Amaya, Kimura e Amaya-Farfan, 2008). No entanto, a oxidação (seja ela enzimática ou não) é a principal causa de perdas ou destruição dos carotenoides durante o processamento ou estocagem (Rodríguez-Amaya, Kimura e Amaya-Farfan, 2008).

Devido à sua estrutura composta por duplas ligações, os carotenoides são compostos prontamente oxidáveis. No alimento *in natura*, os carotenoides estão frequentemente compartimentalizados nos tecidos e protegidos da degradação. Entretanto, os danos físicos causados aos tecidos ou a extração dos carotenoides aumentam a sua susceptibilidade à oxidação (Fennema, 2008). A oxidação pode ocorrer por ação de enzimas ou não. De acordo com Britton e Khachick (2009), no primeiro caso, as enzimas podem entrar em contato com os carotenoides através da ruptura mecânica ou devido ao rompimento natural dos tecidos. Além disso, o calor, a presença de oxigênio, de metais, de agentes pró-oxidantes e a exposição à luz também aceleram as reações de oxidação dos carotenoides (Rodríguez-Amaya e Kimura, 2004). A oxidação desses pigmentos envolve a formação de epóxidos e apocarotenoides e, subsequentemente, compostos de baixo peso molecular são obtidos, sendo as consequências finais as totais perdas de cor e de atividade biológica (Rodríguez-Amaya, 2001).

Provesi, Dias e Amante (2011) avaliaram as modificações no conteúdo e perfil de carotenoides durante o processamento e armazenamento de purês das abóboras *C. maxima* e *C. moschata*. Para promover o amolecimento dos tecidos, os pesquisadores submeteram amostras de abóbora ao cozimento no vapor (com uso de autoclave) a 100 °C durante 20 minutos. Após, as abóboras cozidas foram descascadas, trituradas em liquidificador comercial e envasadas, sendo encaminhadas novamente à autoclave para realização da esterilização comercial (121 °C por 20 minutos). Com esse estudo, os autores observaram que a etapa de cozimento causou maiores perdas em relação ao conteúdo de carotenoides do que a posterior esterilização dos purês. As xantofilas (violaxantina e luteína) foram as mais afetadas pelo tratamento térmico, sendo que suas concentrações foram consideravelmente reduzidas após o cozimento no purê da abóbora *C. maxima*. Por outro lado, o β -caroteno e o α -caroteno na abóbora *C. moschata* e o β -caroteno na abóbora *C. maxima* apresentaram retenções superiores a 75% após as etapas de cozimento e esterilização dos purês, e apenas uma ligeira isomerização do β -caroteno foi observada. Após 180 dias de armazenamento, os autores observaram redução no teor de luteína nos purês, que foi equivalente, em média, a 58,62% no purê da *C. moschata* e 33,19% no purê da *C. maxima*; em relação aos demais carotenoides, não foram observadas diferenças significativas em suas concentrações durante a estocagem dos produtos.

O branqueamento pode provocar algumas perdas no conteúdo de carotenoides. Entretanto, a inativação de enzimas oxidativas que ocorre durante este pré-tratamento previne perdas maiores passíveis de ocorrer durante processos subsequentes (Rodriguez-Amaya e Kimura, 2004). Neste contexto, Dos Reis *et al.* (2015) investigaram o efeito do tratamento térmico sobre a disponibilidade de compostos bioativos (incluindo os carotenoides) em brócolis e em couve-flor. Foram estudadas diferentes técnicas de cozimento: imersão em água em ebulição a 100 °C por 5 minutos, cozimento com vapor por 20 minutos com temperatura final a 95 °C, micro-ondas a temperatura final de 98 °C por 4 minutos e *sous-vide* (banho-maria com o produto embalado à vácuo) a 90 °C por 20 minutos. Para o brócolis, foi observado que o processamento com vapor causou aumento na concentração de carotenoides totais, luteína, β -caroteno e vitamina A se comparado com a amostra fresca e com as demais técnicas de cozimento; a amostra fresca apresentou as maiores concentrações de zeaxantina e de α -caroteno, se comparada às amostras processadas; o cozimento com água em ebulição manteve os maiores níveis de criptoxantina; no processamento com micro-ondas, foi observada redução no teor de todos os carotenoides. No caso da couve-flor, foi observado que

a amostra fresca apresentou os maiores teores de luteína, β -caroteno, carotenoides totais e vitamina A; as amostras cozidas no vapor apresentaram as maiores concentrações de zeaxantina, criptoxantina e α -caroteno se comparadas às demais amostras; por sua vez, o processo *sous vide* causou as maiores perdas de todos os carotenoides.

Os resultados obtidos nos estudos citados indicam que a degradação dos carotenoides depende da severidade do tratamento térmico aplicado. Ainda, Rodriguez-Amaya e Kimura (2004) descrevem que a estabilidade desses micronutrientes nos diferentes alimentos é variável, mesmo se forem aplicadas as mesmas condições de processamento e armazenamento, tornando necessária a investigação da sua disponibilidade em diferentes matérias-primas e produtos.

3.2.3 Reologia

A reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento de sólidos e fluidos diante da aplicação de uma força mecânica (Ibarz e Barbosa-Cánovas, 2003). Na área de alimentos, a reologia se fundamenta na investigação da deformação e escoamento de matérias-primas, produtos intermediários e produtos finais das indústrias (Bourne, 1982; Kasapis e Bannikova, 2017). Em geral, alimentos fluidos ou semi-sólidos apresentam uma variedade ampla em relação ao perfil reológico, podendo se comportar como um fluido Newtoniano (comportamento viscoso ideal) ou como um sistema viscoso mais complexo (Rao, 2007).

A presença de água, proteínas, carboidratos, lipídeos e fibras influencia consideravelmente o escoamento e o comportamento estrutural dos alimentos, tornando as propriedades reológicas desses sistemas muito distintas em comparação aos materiais poliméricos convencionais (Ahmed, Ptaszek e Basu, 2017).

O estudo do comportamento reológico é importante para cálculos de engenharia envolvendo vários equipamentos, tais como tubulações, bombas, extrusoras, misturadores, homogeneizadores, trocadores de calor, viscosímetros *online*, entre outros. Além disso, outras aplicações úteis da reologia na área de alimentos incluem a determinação das propriedades funcionais de ingredientes utilizados no desenvolvimento de produtos; controle de qualidade de produtos finais e intermediários; testes de vida de prateleira; e avaliação da textura de alimentos para correlacioná-la a dados sensoriais (Steffe, 1996). Outra aplicação importante

da reologia no campo de alimentos se dá na determinação da taxa de aquecimento durante processos como concentração, desidratação, pasteurização e esterilização (Holdsworth, 1971).

De acordo com Rao (2007), os alimentos podem ser classificados em sólido, gel, líquido homogêneo, suspensão de sólidos em líquidos e emulsão. Os alimentos fluidos processados industrialmente ou utilizados pelo consumidor incluem pastas, purês, refrigerantes, ovos, produtos lácteos, sucos naturais de frutas, concentrados e molhos de vegetais, entre outros (Ibarz e Barbosa-Cánovas, 2003).

O comportamento de um fluido alimentício durante o escoamento depende de forma direta da sua viscosidade, sendo essa uma propriedade de grande interesse na reologia. A presença de polímeros de alto peso molecular, tais como proteínas e pectinas, contribui significativamente para com a estrutura e a viscosidade do produto alimentício (Rao, 2007). Além disso, a temperatura é outro fator que influencia na viscosidade e na fluidez dos alimentos (Kasapis e Bannikova, 2017). Há casos, ainda, em que a viscosidade pode variar de acordo com a tensão e com o tempo de cisalhamento (Ibarz e Barbosa-Cánovas, 2003). A relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação pode se dar de forma simples ou pode ser mais complexa, o que permite classificar os fluidos em Newtonianos ou não-Newtonianos, conforme apresentado na Figura 3.9.

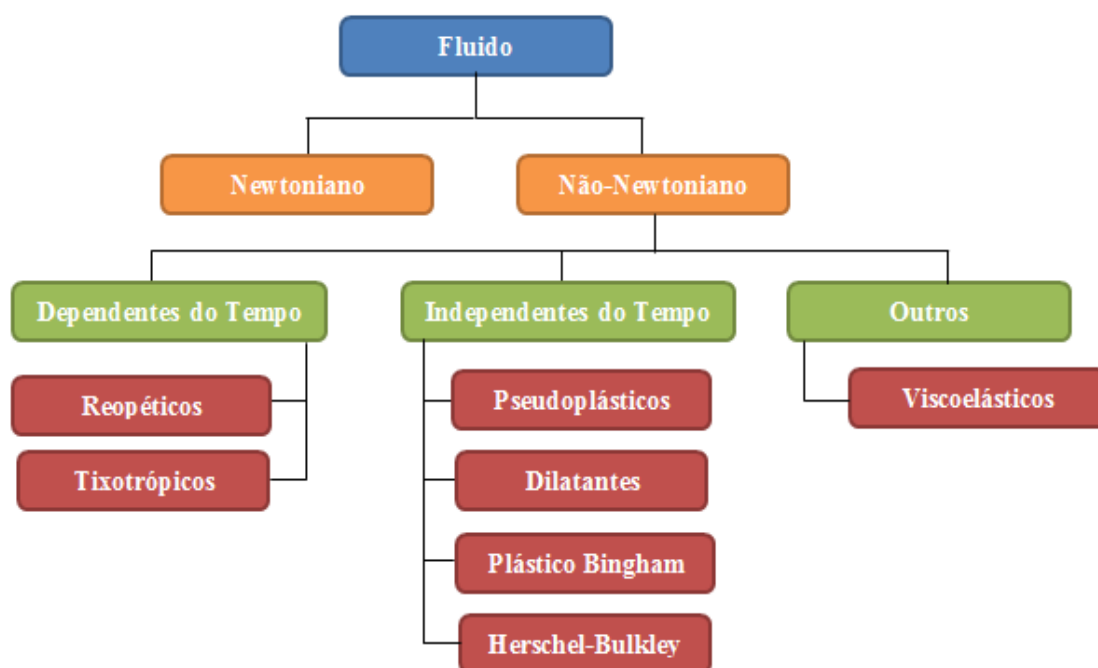


Figura 3.9 – Classificação reológica dos fluidos.
 Fonte: Adaptado de Steffe (1996), com modificações.

Segundo Bourne (1982), a viscosidade é definida como a fricção interna de um fluido ou sua tendência em resistir ao escoamento. Para os fluidos Newtonianos, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação é linear, sendo que a viscosidade é uma constante (Holdsworth, 1971). Fluidos que apresentam esse comportamento obedecem à lei da viscosidade proposta por Newton, que é descrita pela equação 3.7:

$$\tau = \mu\gamma \tag{3.7}$$

onde, τ é a tensão de cisalhamento (Pa), γ é a taxa de deformação (s^{-1}) e μ é a viscosidade dinâmica (Pa.s). Segundo Ibarz e Barbosa-Cánovas (2003), exemplos de produtos que apresentam comportamento tipicamente Newtoniano incluem a maioria das bebidas, tais como chás, café, cerveja, vinhos, refrigerantes e leite, além de soluções de açúcar.

O comportamento não-Newtoniano ocorre frequentemente na área de alimentos; nesse caso, a relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento não é linear, sendo que o comportamento desse tipo de fluido apresenta desvio em relação aos Newtonianos. A viscosidade dinâmica dos fluidos não-Newtonianos não é constante, sendo conhecida como viscosidade aparente. Nesse tipo de sistema, a viscosidade é dependente da taxa de deformação e pode variar de acordo com o tempo de aplicação da tensão (Holdsworth, 1993; Ibarz e Barbosa-Cánovas, 2003).

As curvas típicas que relacionam a tensão de cisalhamento com a taxa de deformação de fluidos não-Newtonianos independentes e dependentes do tempo são apresentadas na Figura 3.10.

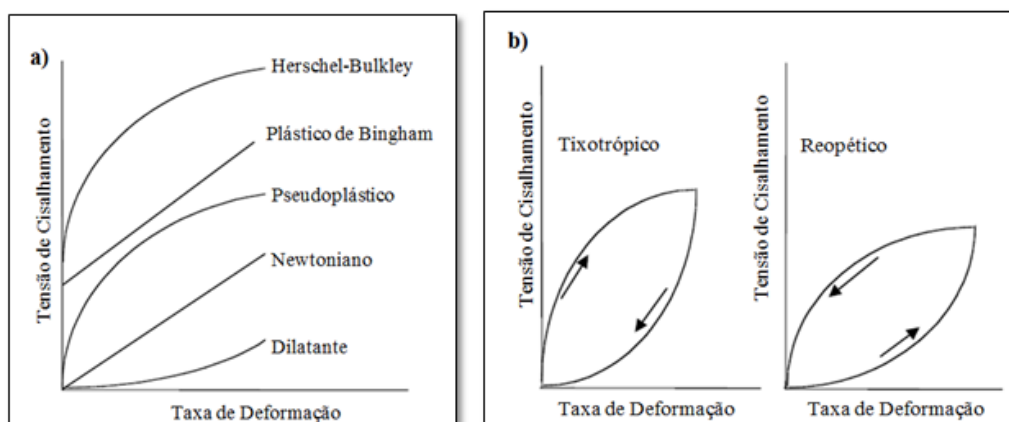


Figura 3.10 - Comportamento reológico dos fluidos independentes do tempo (a) e dependentes do tempo (b).

Fonte: Adaptado de Ibarz e Barbosa-Cánovas (2003) (a) e (b).

Os fluidos não-Newtonianos independentes do tempo são aqueles cujo comportamento reológico depende da tensão de cisalhamento e cuja viscosidade aparente, em uma dada temperatura, depende apenas da taxa de deformação (Ibarz e Barbosa-Cánovas, 2003). De acordo com a Figura 3.10, os fluidos dilatantes apresentam aumento da viscosidade aparente com a taxa de deformação, sendo geralmente limitados a suspensões concentradas e pastas aquosas (Ibarz e Barbosa-Cánovas, 2003; Kasapis e Bannikova, 2017).

O comportamento pseudoplástico é facilmente observado na área de alimentos, sendo caracterizado por uma redução na viscosidade aparente do material quando a taxa de deformação é aumentada (Kasapis e Bannikova, 2017). Esse fenômeno pode ser atribuído à ruptura de unidades estruturais presentes no fluido alimentício, o que, por sua vez, ocorre devido às forças hidrodinâmicas impostas durante o cisalhamento (Rao, 2007). Exemplos de alimentos que apresentam comportamento pseudoplástico incluem produtos de frutas e vegetais, tais como molho de maçã, purê de banana e sucos concentrados (Sahin e Sumnu, 2006).

O comportamento dos fluidos não-Newtonianos independentes do tempo pode ser descrito pelas equações de Ostwald-de-Waele (eq. 3.8), Hershel-Bulkley (eq. 3.9) e Casson (eq. 3.10).

$$\tau = K\gamma^n \quad (3.8)$$

$$\tau = K\gamma^n + \tau_0 \quad (3.9)$$

$$\tau^{0,5} = \tau_{0c}^{0,5} + (\eta_c \gamma^{0,5}) \quad (3.10)$$

onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa), γ é a taxa de deformação (s^{-1}), K é o índice de consistência (Pa.s), n é o índice de comportamento de fluxo, τ_0 é a tensão mínima de escoamento (Pa).

Os fluidos caracterizados como plásticos de Bingham são aqueles que necessitam de uma tensão inicial para que o escoamento se inicie. Uma vez que esse valor é atingido, a tensão de cisalhamento passa a ser proporcional à taxa de deformação, assim como ocorre nos fluidos Newtonianos. Exemplos de alimentos que apresentam esse comportamento são tortas congeladas e gemadas (Ibarz e Barbosa-Cánovas, 2003). A equação 3.11 descreve esse tipo de comportamento reológico:

$$\tau = \eta_p \gamma + \tau_0 \quad (3.11)$$

onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa), τ_0 é a tensão mínima de escoamento (Pa), γ é a taxa de deformação (s^{-1}) e η_p é a viscosidade plástica (Pa.s).

Em alguns tipos de fluido, a viscosidade aparente não depende apenas da taxa de deformação, podendo variar também conforme o tempo em que a tensão foi aplicada (Ibarz e Barbosa-Cánovas, 2003). Quando a tensão de cisalhamento e a viscosidade aparente aumentam com o tempo em uma taxa de deformação fixa o fluido é dito reopético. Por outro lado, quando a tensão de cisalhamento e a viscosidade aparente diminuem com o tempo, o fluido é conhecido como tixotrópico (Steffe, 1996). O comportamento reopético dificilmente ocorre na área de alimentos.

De acordo com Ibarz e Barbosa-Cánovas (2003), os comportamentos dependentes do tempo ocorrem devido às mudanças contínuas que se observam na estrutura do material, podendo tais mudanças ser reversíveis ou irreversíveis. Os fatores que influenciam a pseudoplasticidade também são responsáveis pela tixotropia, sendo esse fenômeno resultante da reorganização estrutural do material devido à redução da resistência ao escoamento; por outro lado, os fatores que influenciam os fluidos dilatantes também são responsáveis pelo comportamento reopético, o qual está associado à formação ou reorganização da estrutura que acarreta aumento da resistência ao fluxo (Ibarz e Barbosa-Cánovas, 2003). Houska e Zitný (2017) citam alguns estudos que observaram comportamento tixotrópico em produtos alimentícios, tais como maionese, alguns tipos de purês, iogurte, ovos líquidos, chocolates, entre outros.

Em relação à instrumentação, os reômetros são os equipamentos tipicamente empregados para medir as propriedades reológicas de alimentos e de outros materiais fluidos (Steffe, 1996).

Efeitos do Processamento Sobre a Reologia de Produtos Vegetais

De acordo com Windhab (1995), os principais parâmetros envolvidos nas operações unitárias durante o processamento de alimentos são: potência mecânica, potência térmica e tempo de residência. Tais parâmetros podem estar relacionados às mudanças reológicas dos produtos alimentícios. Geralmente, a temperatura exerce um efeito decrescente acentuado sobre a viscosidade de sucos de frutas e soluções de sacarose com concentrações equivalentes

(Holdsworth, 1971). De acordo com Constenla, Lozano e Crapiste (1989), quando uma solução é aquecida, a sua viscosidade é diminuída, uma vez que a energia térmica das moléculas aumenta e a expansão térmica provoca aumento das distâncias intermoleculares. O tempo de residência, por sua vez, determina a magnitude com a qual as energias térmicas ou mecânicas atuarão sobre o produto. Segundo Windhab (1995), a estrutura e as propriedades reológicas associadas a esta mudam naturalmente com o tempo, especialmente em sistemas alimentícios multifásicos contendo componentes macromoleculares.

Atualmente, uma parte substancial das frutas e vegetais cultivados é utilizada como matéria-prima para a produção de suspensões alimentícias, tais como sopas, molhos e purês, os quais são constituídos por uma fase particulada e uma fase aquosa contínua. Esses produtos são preparados a partir de um tecido vegetal intacto, o qual sofre uma ruptura mecânica e tratamento térmico (Moelants *et al.*, 2014). As operações unitárias as quais esses produtos são submetidos podem causar alterações estruturais e, conseqüentemente, mudanças reológicas.

A pectina é um polissacarídeo largamente distribuído nas plantas, sendo frequentemente empregada nas indústrias de alimentos devido à sua capacidade de formar géis (Belitz, Grosch e Schieberle, 2009). Esse composto está presente em suspensões alimentícias, tanto na fase particulada quanto na aquosa, sendo assim um componente que contribui significativamente para a textura, reologia e funcionalidades nutricionais de derivados de frutas e vegetais (Santiago *et al.*, 2016). Durante o processamento de suspensões alimentícias, podem ocorrer alterações morfológicas na fase particulada e alterações na composição da pectina solúvel presente na fase aquosa (Moelants *et al.*, 2014). Uma vez que a pectina é facilmente afetada pelo processamento, mudanças estruturais e reológicas das suspensões podem ser observadas. Entretanto, conforme explicado por Santiago *et al.* (2016), informações detalhadas sobre a estrutura da pectina presente na fase aquosa de dispersões derivadas de plantas ainda são limitadas.

Xu, Shoemaker e Luh (1986) avaliaram o efeito de diferentes temperaturas de rompimento nas propriedades reológicas e na microestrutura de pastas e sucos de tomate. Para tanto, temperaturas de rompimento de 85, 96 e 107 °C foram estudadas. Os autores verificaram que a 107 °C foram obtidos produtos com viscosidade aparente mais alta. Este resultado foi atribuído à provável inativação mais acentuada das enzimas pécticas quando a temperatura mais alta foi empregada, o que conduziu à maior retenção de pectina nos produtos. Além disso, esse resultado foi associado à lixiviação mais pronunciada da pectina a

partir da parede celular do alimento, aumentando a retenção do polissacarídeo e, conseqüentemente, a viscosidade dos produtos na temperatura alta.

Recentemente, Santiago *et al.* (2016) estudaram a combinação de técnicas de desintegração mecânica dos tecidos com o tratamento térmico (95 °C por 30 minutos) de purê de cenoura. Os autores observaram que, quando o tratamento com calor foi conduzido previamente à homogeneização por alta pressão, foi obtida uma pectina na fase aquosa de maior massa molar, o que os autores associaram à presença de proteínas provavelmente ligadas à pectina. Por outro lado, quando a ordem de execução das duas tecnologias foi invertida, obteve-se uma pectina de menor massa molar e, conseqüentemente, um purê menos consistente. Ainda, os autores verificaram que, ao submeter o purê às condições mais brandas de tratamento térmico (60 °C por 40 minutos, 5 horas e 24 horas) após a desintegração mecânica, a atividade da enzima pectina-metil-esterase foi estimulada, causando redução na massa molar da pectina e, conseqüentemente, decréscimo na consistência do purê.

Vandresen (2007) avaliou as características reológicas de suco de cenoura natural e pasteurizado a 85 °C. Nesse estudo, foi verificado que o suco pasteurizado apresentou viscosidade mais alta do que o natural. O autor atribuiu esse resultado ao “inchamento” das partículas e penetração da água entre as cadeias de celulose promovida pelo aquecimento (Cheftel e Cheftel, 1992 *apud* Vandresen, 2007).

Em um estudo realizado com araçá, Haminiuk *et al.* (2006) observaram que a polpa do fruto exibiu um comportamento pseudoplástico que se ajustou ao modelo da lei da potência. Nesse trabalho, foi verificado que a viscosidade aparente das amostras decresceu com o aumento da temperatura até 50 °C, o que os autores relacionaram ao aumento dos espaços intermoleculares devido à expansão térmica promovida pelo aumento da temperatura, hipótese descrita por Constenla, Lozano e Crapiste (1989). Entretanto, na temperatura de 60 °C foi observada uma tendência de aumento na viscosidade aparente, o que, segundo os autores, pode ser atribuído a uma possível gelatinização do amido presente na polpa.

Os resultados descritos nos trabalhos citados demonstram que as alterações nas propriedades reológicas de produtos vegetais dependem da magnitude com a qual o processamento é conduzido, sendo que seu efeito sobre a estrutura dos materiais pode ser mais ou menos pronunciado dependendo da matriz alimentícia e das condições de tratamento.

3.3 Aquecimento Ôhmico

3.3.1 Histórico, Conceitos e Princípios

No início do século XIX, o físico alemão George Simon Ohm publicou seu tratado intitulado *Die galvanische Kette, mathematisch bearbeitet* (em português, *O circuito galvânico investigado matematicamente*), onde foram descritos os conceitos do que hoje conhecemos como Lei de Ohm. Ainda no século XIX, o físico britânico James Prescott Joule demonstrou que, quando a eletricidade flui através de um meio condutor, a energia elétrica se dissipa em forma de calor. O trabalho desses físicos contribuiu diretamente para o desenvolvimento da técnica que conhecemos hoje como aquecimento ôhmico (Sastry, 2014).

O conceito de aquecimento ôhmico não é recente (Sakr e Liu, 2014). No século XIX, o processo era aplicado para o aquecimento do leite, sendo posteriormente investigado de forma regular no início do século passado. Contudo, a tecnologia não obteve sucesso naquela época devido aos altos custos associados à eletricidade, problemas relacionados à eletrólise, processos regulamentários, entre outras limitações técnicas (Icier, 2012). Na década de 1930, seis estados dos Estados Unidos possuíam pasteurizadores elétricos em operação para o tratamento do leite. Após esse período, a tecnologia desapareceu por alguns anos, sendo apenas aplicada esporadicamente no processo de branqueamento (Sastry, 2014; Mizhari, Kopelman e Perlman, 1975).

Por outro lado, a demanda por alimentos microbiologicamente seguros e com ampla vida de prateleira fez com que os processos baseados na transferência de calor por condução, convecção e radiação se consolidassem na indústria. Neste contexto, de acordo com Wilbey (2014), os tratamentos térmicos inicialmente empregados para garantir a segurança microbiológica do leite consistiam no uso de baixas temperaturas e longos tempos de processamento, caracterizando os processos *Low Temperature Long Time* (LTLT).

Segundo Ramaswamy e Chen (2002), os métodos convencionais de tratamento térmico podem conduzir à destruição de micro-organismos patogênicos e deteriorantes, entre outras alterações desejáveis dos alimentos; entretanto, concomitantemente, mudanças indesejáveis são passíveis de ocorrer, tais como perdas de vitaminas e minerais, formação de componentes de reação térmica de biopolímeros e perdas de aparência, sabor e textura.

Através da ciência de que os micro-organismos são mais sensíveis às altas

temperaturas do que os parâmetros de qualidade dos alimentos, a solução encontrada pela indústria para superar ou pelo menos minimizar os efeitos indesejáveis do tratamento térmico foi o emprego de processos que se fundamentam no uso de altas temperaturas e curtos períodos de processamento, sendo esses métodos conhecidos como *High Temperature Short Time* (HTST) e *Ultra High Temperature* (UHT) (Ramaswamy e Chen, 2002).

Os processos HTST e UHT são classicamente empregados para o tratamento térmico de alimentos bombeáveis, tais como leite e sucos (Goullieux e Pain, 2005). Contudo, as tecnologias convencionais de troca térmica se mostraram limitadas para o tratamento de misturas sólido-líquidas, o que é atribuído à taxa lenta de penetração do calor na fase sólida. Após anos de pesquisa, a esterilidade desses produtos alimentícios poderia ser assegurada. No entanto, devido a não uniformidade no tratamento térmico, havia um potencial risco de se sacrificar a qualidade desses alimentos. Nos anos seguintes, a comercialização de sopas contendo pequenas partículas foi iniciada; contudo, para partículas maiores, tecnologias melhoradas de tratamento térmico se mostraram necessárias (Sastry, 2014).

Com a perspectiva de garantir um aquecimento rápido e uniforme de misturas sólido-líquidas e de alimentos pastosos, as investigações acerca da aplicação do aquecimento ôhmico foram retomadas. No início da década de 1990, uma unidade em escala piloto e de fluxo contínuo produzida pela empresa britânica *APV Baker* foi avaliada por um consórcio formado por membros da indústria, da academia e do governo. Através de avaliações técnicas e econômicas, o grupo concluiu que a tecnologia era viável, uma vez que os custos operacionais associados ao processo eram semelhantes às tecnologias convencionais, além de ter sido possível obter produtos de qualidade sensorial e nutricional equivalentes ou superiores aos métodos de processamento tradicionais (Ohlsson, 2002; Ruan *et al.*, 2001).

A possibilidade de superar as limitações impostas pelos processos convencionais de aquecimento ocorre porque, no aquecimento ôhmico, o alimento passa a integrar um circuito elétrico e calor é gerado dentro do produto (Ruan *et al.*, 2001). O princípio da tecnologia é fundamentado na passagem de corrente elétrica alternada (CA) através de um alimento com o objetivo primário de aquecê-lo. Devido à resistência que o produto oferece à passagem da corrente, a potência elétrica é diretamente convertida em calor dentro do alimento (Fellows, 2007; Ohlsson, 2002; Sastry e Barach, 2000). O aquecimento ôhmico se distingue de outros métodos de aquecimento elétrico devido à presença de eletrodos em contato direto com o alimento e devido à frequência e tipo de onda que podem ser aplicados de forma irrestrita. A

principal vantagem associada ao processo reside na possibilidade de aquecer os materiais de forma rápida e uniforme, incluindo produtos que contêm partículas (Sastry e Barach, 2000).

Assim como nos processos térmicos tradicionais, o efeito do aquecimento ôhmico na garantia da segurança microbiológica dos alimentos deve ser investigado. Segundo Sastry e Barach (2000), a natureza térmica do processo consiste no principal mecanismo que conduz à inativação microbiana durante o aquecimento ôhmico. Próximo ao início do século XXI, contudo, começou a ser reconhecido que alguns efeitos não-térmicos associados à tecnologia poderiam existir. Para elucidar esse mecanismo, é fundamental que os históricos de temperatura dos processos convencional e ôhmico sejam equivalentes (Sastry, 2014). Nesse contexto, Knirsch *et al.* (2010) citam que o tratamento ôhmico pode causar danos não-térmicos às células devido à presença do campo elétrico. A baixa frequência comumente aplicada (entre 50 e 60 Hz) durante o tratamento ôhmico pode ser a principal causa desse fenômeno, uma vez que permite que as paredes celulares acumulem cargas e formem poros (Sastry e Barach, 2000).

Na literatura, o aquecimento ôhmico também pode ser encontrado como aquecimento por efeito Joule, aquecimento eletro-condutivo, aquecimento por resistência direta ou aquecimento eletro-resistivo (Zareifard *et al.*, 2014a). Um diagrama esquemático que mostra o princípio de funcionamento da tecnologia é apresentado na Figura 3.11.

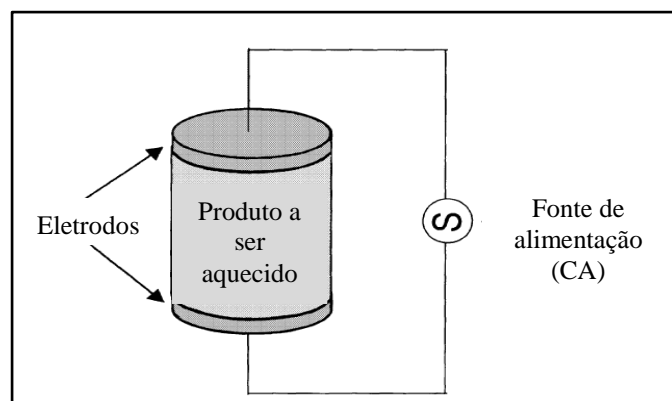


Figura 3.11 - Diagrama esquemático de um aquecedor ôhmico.

Fonte: Adaptado de Ruan *et al.* (2001).

Durante o aquecimento ôhmico, o movimento de moléculas carregadas é a força motriz que causa a geração de calor no interior dos alimentos. Quando a corrente elétrica flui através de um corpo condutor, o movimento de cargas dentro do material resulta na agitação de moléculas e átomos no sistema. Durante a agitação, as partículas carregadas se chocam e

friccionam, o que causa aumento de temperatura. Dentro de condutores metálicos, as cargas móveis são elétrons. Entretanto, dentro dos materiais alimentícios, as partículas que migram para o eletrodo de polaridade oposta são íons ou moléculas carregadas, tais como proteínas. Como a corrente elétrica que atravessa o alimento é alternada, os íons e moléculas permanecem constantemente em movimento. A Figura 3.12 demonstra como ocorre esse fenômeno.

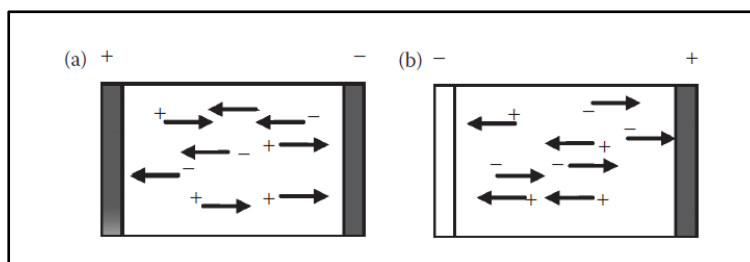


Figura 3.12 – Ilustração do movimento iônico durante o aquecimento ôhmico.

Fonte: Sastry *et al.* (2014).

3.3.2 Parâmetros Críticos Envolvidos no Aquecimento Ôhmico

O objetivo central do tratamento ôhmico é aquecer o alimento, caracterizando essa como uma tecnologia térmica. Por esse motivo, alguns fatores influenciam diretamente na aplicabilidade e eficiência do processo, sendo eles a condutividade elétrica da amostra, a temperatura, a taxa de aquecimento e o campo elétrico aplicado.

Durante o aquecimento ôhmico, a intensidade do calor gerado por unidade de volume pode ser controlada pela composição do produto a ser aquecido e pela configuração do equipamento (Sastry *et al.*, 2014). A taxa de calor gerado dentro do material pode ser caracterizada de acordo com a Equação 3.12.

$$q = E^2 \cdot \sigma \quad (3.12)$$

De acordo com Sastry *et al.* (2014), a expressão anterior fornece a base para o desenvolvimento de dispositivos e para a formulação do produto a ser aquecido ohmicamente. A intensidade do campo elétrico (E) pode ser variada através da alteração da tensão aplicada ou da distância entre os eletrodos. Por sua vez, a condutividade elétrica efetiva (σ) é função da temperatura, da frequência e da composição do produto, podendo ser aumentada mediante a adição de constituintes iônicos (sais e ácidos) e reduzida através da adição de componentes não polares, como lipídeos emulsificados (Sastry *et al.*, 2014).

A condutividade elétrica é uma grandeza que mede a habilidade de um material de transportar uma carga elétrica; durante o aquecimento ôhmico, essa propriedade é um parâmetro de grande importância a ser considerado. A maioria dos alimentos é composta por espécies iônicas, tais como ácidos e sais, sendo, portanto, capaz de conduzir a corrente elétrica. Por outro lado, lipídeos, produtos cristalizados, água destilada e gases agem como excelentes isolantes da corrente elétrica e tendem a reduzir a condutividade elétrica do material (Goullieux e Pain, 2005; Zareifard *et al.*, 2014a).

A condutividade elétrica dos alimentos (especialmente líquidos) geralmente aumenta com a temperatura. Esse comportamento é decorrente do aumento da mobilidade dos íons em temperaturas elevadas (Goullieux e Pain, 2005), o que sugere que o aquecimento ôhmico é mais efetivo se aplicado nessas condições. Para materiais sólidos, particularmente naqueles em que a estrutura celular está intacta, a condutividade elétrica não aumenta necessariamente de forma linear com a temperatura, sendo também dependente da força do campo elétrico. Isso ocorre porque a estrutura da célula pode ser rompida devido à eletropermeabilização quando exposta a uma diferença de potencial elétrico (Sastry *et al.*, 2014).

O grande interesse por parte da indústria na tecnologia de aquecimento ôhmico reside na possibilidade de tratar termicamente e de forma homogênea alimentos contendo mais de uma fase, como sopas e polpas contendo pedaços de frutas. Nesse tipo de sistema, além da condutividade elétrica global, a condutividade elétrica de cada componente desempenha um importante papel na taxa de aquecimento do produto. Dessa forma, a condutividade elétrica de cada elemento determina a uniformidade com a qual o sistema será aquecido, sendo que uma grande diferença na condutividade elétrica entre os componentes resulta em variação na taxa de aquecimento e não-uniformidade do processo (Zareifard *et al.*, 2014a). Sastry e Palaniappan (1992) relataram que, nesses casos, a condutividade elétrica das fases sólida e líquida, bem como o tamanho, o formato e a orientação das partículas, desempenham importantes funções no processo eletro-resistivo.

Sastry e Palaniappan (1992), ao estudarem o tratamento ôhmico de misturas sólido-líquidas, observaram que os parâmetros críticos que afetam as taxas de aquecimento relativas do líquido e das partículas foram as condutividades elétricas de ambas as fases e a fração volumétrica de cada fase. Entre outras etapas da pesquisa, os autores avaliaram a inclusão de uma partícula de baixa condutividade em um meio líquido de condutividade elétrica superior. Nesse estudo, cubos de batatas foram imersos em uma solução de fosfato de sódio e foi

verificado que, em baixas concentrações, os sólidos aqueceram de forma mais lenta em relação ao líquido, uma vez que, nesse caso, as partículas representam uma pequena parte da resistência elétrica total do circuito. Por outro lado, em altas concentrações, as partículas foram aquecidas rapidamente, mesmo sendo o meio significativamente mais condutivo. Nesse caso, as partículas podem, inclusive, aquecer de forma mais rápida que o líquido. Segundo os autores, esse comportamento ocorre porque, ao aumentar-se a concentração das partículas, os caminhos paralelos à condução da corrente elétrica através do fluido são restringidos, o que faz com que uma maior proporção da corrente total passe através dos sólidos.

Os resultados obtidos no estudo citado são importantes para que se possa compreender como ocorre a geração de calor em sistemas alimentícios compostos por diferentes fases. Esse cenário é comum durante o tratamento térmico de alimentos, especificamente nos processos de branqueamento, pasteurização e esterilização. Dada a sua importância em termos práticos, é essencial que mais estudos sejam realizados com o objetivo de elucidar os mecanismos de geração de calor em sistemas multifásicos durante o aquecimento ôhmico.

3.3.3 Efeitos do Aquecimento Ôhmico sobre a Qualidade dos Alimentos

Devido à possibilidade de tratar termicamente os alimentos de forma rápida e uniforme, o aquecimento ôhmico pode promover uma maior retenção de atributos nutricionais e organolépticos dos produtos. Neste contexto, Sarang, Heskitt e Sastry (2014) listam as potenciais aplicações da tecnologia ôhmica na indústria de alimentos: descongelamento, branqueamento, extração, fermentação e pasteurização, além da esterilização. Para que o aquecimento ôhmico possa evoluir da escala laboratorial para a comercial, é importante investigar a sua influência sobre os fatores de qualidade envolvidos na aceitabilidade dos produtos. Dessa forma, serão discutidos nas seções a seguir os efeitos da tecnologia elétrica sobre carotenoides, parâmetros reológicos e atividade enzimática, que são parâmetros de investigação desta pesquisa.

Atividade Enzimática

Por se tratar de uma tecnologia fundamentada na geração de calor no interior dos alimentos, o tratamento ôhmico, assim como os processos tradicionais de aquecimento, exerce os efeitos convencionais de temperatura sobre os biocatalisadores. Além disso, de acordo com Vicente *et al.* (2014), os efeitos não-térmicos do campo elétrico na inativação enzimática

podem ser associados aos distúrbios conformacionais na estrutura proteica. Segundo Castro *et al.* (2004a) e Vicente *et al.* (2014), a presença do campo elétrico pode afetar o movimento dos íons no meio e influenciar as reações bioquímicas, alterando o espaçamento intermolecular e aumentando as reações inter-cadeias. Ainda, conforme explicado por Samaranayake e Sastry (2016), as enzimas, que são proteínas, são eletricamente carregadas e possuem momento de dipolo quando em um ambiente aquoso, podendo movimentar-se em resposta a um campo elétrico. De acordo com os autores, os princípios da física ditam que os campos elétricos afetam as enzimas em alguma extensão. Para responder se estes efeitos são significantes ou não nas matrizes alimentícias, vale a pena investigá-los.

Castro *et al.* (2004a) estudaram os efeitos do aquecimento ôhmico sobre a inativação de algumas enzimas, tais como lipoxigenase (LOX), polifenoloxidase (PPO), pectinase (PEC), fosfatase alcalina (ALP) e β -galactosidase (β -GAL). Os perfis de aquecimento das amostras tratadas via processo convencional ou ôhmico foram iguados, de forma a eliminar a temperatura como uma variável, permitindo assim que os pesquisadores verificassem se a presença do campo elétrico causaria algum efeito não-térmico adicional sobre as enzimas. Uma vez que a cinética de inativação das enzimas foi modelada de acordo com a equação de primeira-ordem, as influências dos tratamentos ôhmico e convencional sobre os biocatalisadores foram comparadas utilizando os conceitos dos parâmetros cinéticos de inativação D e z . O parâmetro D indica o tempo de redução decimal, ou seja, o tempo necessário para reduzir ou inativar em 90% a população inicial de micro-organismos e enzimas; por sua vez, o parâmetro z é definido como o número em graus Celsius requerido para causar uma redução em dez vezes no tempo de redução decimal (Fellows, 2007).

No estudo conduzido por Castro *et al.* (2004a), foi observado que o tratamento ôhmico não causou modificações nos valores D e z da PEC, ALP e β -GAL. No entanto, os parâmetros cinéticos de inativação da LOX e da PPO foram significativamente afetados, sendo que valores consideravelmente mais baixos do parâmetro D foram atingidos, o que sugere uma inativação mais rápida dessas enzimas durante o aquecimento ôhmico. Os autores atribuíram esse resultado à provável remoção do grupo metálico prostético da LOX e da PPO promovido pelo campo elétrico, causando, assim, uma maior desestabilização dessas enzimas. Essa hipótese, contudo, ainda precisa ser melhor elucidada.

Recentemente, Brochier, Mercali e Marczak (2016) investigaram a influência do campo elétrico de moderada intensidade sobre a atividade da peroxidase (POD) presente em

caldo de cana. Entre diferentes modelos matemáticos, os autores escolheram o modelo de distribuição de Weibull para descrever a cinética de inativação térmica da POD. Nesse estudo, foi observado um efeito não-térmico da eletricidade sobre a inativação da enzima que foi dependente da temperatura. Dessa forma, na temperatura de 80 °C, os autores verificaram que o aquecimento ôhmico permitiu que valores mais altos do parâmetro b da equação de Weibull fossem alcançados, o que indica que a inativação da enzima foi significativamente mais rápida quando o campo elétrico foi aplicado nessa condição. Entretanto, nas temperaturas de 70 e 75 °C, não foi observado um efeito adicional do campo elétrico sobre a inativação da enzima. Na temperatura de 60 °C, os autores observaram ativação da POD, sendo que esse fenômeno ocorreu de forma mais pronunciada durante o aquecimento ôhmico.

Em outro estudo, Guida *et al.* (2013) avaliaram os efeitos do branqueamento convencional (conduzido em banho-maria a 100 °C) e ôhmico (80 °C e 24 V/cm durante a fase de aquecimento) sobre a inativação da PPO e da POD presentes em alcachofra. Através dos experimentos, foi observado que o branqueamento ôhmico provocou uma redução no tempo de inativação de ambas as enzimas. Dessa forma, foram atingidos tempos totais de inativação de 360 segundos e 480 segundos para os aquecimentos ôhmico e convencional, respectivamente. De acordo com os autores, a redução do tempo de inativação pode ser atribuída ao tratamento térmico mais uniforme promovido pelo aquecimento ôhmico.

Um resultado semelhante foi reportado por Icier, Yildiz e Baysal (2006) ao trabalhar com a inativação da POD presente em purê de ervilha. Nesse trabalho, o aquecimento ôhmico foi conduzido mediante a aplicação de quatro diferentes gradientes de tensão (20 a 50 V/cm). Durante o tratamento ôhmico, as amostras foram aquecidas de 30 a 100 °C e mantidas nessa temperatura até ser atingido o tempo de branqueamento. O branqueamento convencional foi conduzido a 100 °C em um banho de água. Os pesquisadores verificaram que o aquecimento ôhmico aplicado nas condições de 30, 40 e 50 V/cm foi mais eficiente do que o tratamento convencional, uma vez que permitiu reduzir o tempo crítico de inativação da POD. Ainda, nesse trabalho foi demonstrado que, ao aumentar-se o gradiente de tensão, o tempo crítico de inativação da enzima é reduzido. Esse é um resultado interessante, uma vez que indica que, para que o aquecimento ôhmico possa ser aplicado em escala industrial, além do binômio tempo-temperatura, o campo elétrico correspondente deve ser conhecido.

Embora as investigações citadas apresentem resultados promissores, os efeitos do campo elétrico sobre a atividade enzimática ainda não são completamente conhecidos, sendo

necessários mais estudos para elucidar esse mecanismo.

Carotenoides

Carotenoides são moléculas cuja estrutura é facilmente modificada durante o processamento e armazenamento de produtos alimentícios, podendo sofrer reações de isomerização e/ou oxidação. Por se tratar de uma tecnologia que garante o tratamento térmico de forma rápida e uniforme, o aquecimento ôhmico pode reduzir os danos às substâncias termolábeis presentes em alimentos, permitindo o aumento na retenção de nutrientes e pigmentos (Castro, *et al.*, 2004b; Guida *et al.*, 2013; Sarang, Sastry e Knipe, 2008; Sarkis *et al.*, 2013). Por outro lado, quando o aquecimento ôhmico é conduzido em baixas frequências, reações de eletrólise podem ocorrer na interface líquido/eletrodo, causando geração dos gases H₂ e O₂. O oxigênio molecular gerado na eletrólise pode reagir com a maioria dos compostos oxidáveis presentes em alimentos (Samaranayake e Sastry, 2014), incluindo os carotenoides. Embora o aquecimento ôhmico possa ser uma tecnologia promissora em termos de manutenção da qualidade dos alimentos, pouco se sabe a sobre a influência desse processo nos carotenoides.

Jaeschke, Marczak e Mercali (2016) estudaram os efeitos não-térmicos do aquecimento ôhmico sobre o conteúdo de carotenoides totais em polpa de acerola. A degradação dos carotenoides foi investigada nas temperaturas de 90 e 95 °C por 50 minutos, e a tensão elétrica aplicada foi equivalente a 30 V. Nesse trabalho, não foram observadas mudanças significativas no teor de carotenoides totais após a aplicação das duas tecnologias, convencional e ôhmica. Devido à alta concentração de antocianinas na acerola, os autores indicaram que essas moléculas podem ter sido preferencialmente oxidadas durante os tratamentos, protegendo os carotenoides da degradação.

Duas tecnologias para a pasteurização de sucos de laranja vermelha e toranja (*grapefruit*) foram investigadas por Achir *et al.* (2016): tratamento térmico convencional e ôhmico. Os dois processos foram conduzidos de forma a se obter valores de pasteurização de 50 e 150 minutos, tendo como temperatura de referência 70 °C e valor *z* equivalente a 10 °C. O valor de pasteurização descreve o tempo necessário para reduzir a população inicial de micro-organismos em uma dada temperatura até um valor específico. Nesse contexto, os efeitos dos tratamentos térmicos convencional e ôhmico sobre os carotenoides presentes nos sucos das frutas foram avaliados. Os pesquisadores observaram que, com a pasteurização

convencional, foram atingidas perdas de 70% para epoxi-xantofilas (*cis*-violaxantina e *cis*-anteraxantina) e 40% para hidroxixantofilas (β -criptoxantina, luteína e zeaxantina), enquanto que, com a pasteurização ôhmica, as perdas chegaram a 30 e 20%, respectivamente. Por outro lado, os carotenos (licopeno e β -caroteno) não sofreram degradação, independente do tratamento estudado.

No trabalho desenvolvido por Achir *et al.* (2016), a temperatura atingida pelos sucos foi equivalente a 80 °C durante a pasteurização convencional, sendo necessários até 32 minutos de duração do processo para garantir o valor de pasteurização de 150 minutos. Por sua vez, no aquecimento ôhmico a temperatura empregada foi equivalente a 95 °C, sendo necessários apenas 1,33 minutos para ser alcançado o mesmo valor de pasteurização. Dessa forma, com o aquecimento ôhmico foi possível pasteurizar os sucos rapidamente e em uma temperatura mais alta do que a atingida pelo processo convencional, o que pode ter contribuído para a preservação dos carotenoides, incluindo aquelas moléculas mais sensíveis ao tratamento térmico (xantofilas).

Propriedades Reológicas

A determinação das alterações das características reológicas e das propriedades elétricas de alimentos fluidos durante o aquecimento ôhmico é importante para a otimização de equipamentos de fluxo contínuo (Icier, 2009). Segundo Icier e Bozkurt (2011), o aquecimento ôhmico poderia causar alterações estruturais mínimas em alimentos fluidos (como ovos líquidos) devido à possibilidade de processar esses produtos de forma rápida e uniforme. Ainda, os autores citam que os efeitos elétricos em diferentes gradientes de tensão poderiam afetar o comportamento reológico de alimentos bombeáveis devido à ocorrência de fenômenos tais como desnaturação proteica e rompimento de algumas estruturas. Apesar disso, o efeito das tecnologias elétricas sobre o perfil reológico dos alimentos ainda não é completamente conhecido.

Icier (2009) investigou as modificações das propriedades reológicas de soluções reconstituídas de proteína do soro do leite durante o aquecimento ôhmico. Nesse estudo, foram variadas as concentrações das soluções (de 8 a 24 % p/v), as temperaturas de tratamento (de 20 até 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C) e os gradientes de tensão (20, 30 e 40 V/cm). O autor verificou que as soluções apresentaram comportamentos não-Newtonianos que se ajustaram ao modelo de Herschel-Bulkley. Para verificar a ocorrência de efeitos não-térmicos

causados pelo campo elétrico, o histórico de temperatura do processo convencional foi igualado ao ôhmico a 20 V/cm. Foi observado que os valores de energia de ativação das soluções menos concentradas durante o aquecimento ôhmico foram menores do que os valores obtidos durante o tratamento convencional, o que indica que os coeficientes de consistência das amostras foram menos sensíveis às mudanças de temperatura durante o aquecimento ôhmico do que durante o convencional. Segundo o autor, a presença do campo elétrico pode ter atrasado os processos de gelificação e degradação devido ao aquecimento rápido e uniforme, causando redução na consistência das soluções. Ainda, segundo o pesquisador, as reações eletroquímicas que ocorrem na superfície dos eletrodos podem ter contribuído para a redução da consistência das amostras.

As alterações do comportamento reológico de ovos líquidos pasteurizados via aquecimento ôhmico foram avaliadas por Icier e Bozkurt (2011). As amostras foram ohmicamente aquecidas de 4 a 60 °C e o gradiente de tensão aplicado foi equivalente a 20 V/cm. As amostras exibiram comportamento pseudoplástico, e o modelo da lei da potência apresentou um ajuste satisfatório aos dados experimentais. Mudança do comportamento reológico e um alto índice tixotrópico foram detectados quando as amostras foram aquecidas a 60 °C, indicando a ocorrência de desnaturação proteica.

Suco de romã preparado através de dois métodos de extração foi aquecido via tratamento térmico convencional e ôhmico no estudo conduzido por Yildiz, Bozkurt e Icier (2009). As amostras foram aquecidas de 20 até 90 °C e mantidas nessa temperatura por diferentes tempos de processamento (0, 3, 6, 9 e 12 minutos), sendo que no aquecimento ôhmico o gradiente de tensão foi variado de 10 a 40 V/cm. Os sucos apresentaram comportamentos não-Newtonianos e se ajustaram ao modelo da lei da potência. Os autores observaram que não houve variação das propriedades reológicas das amostras durante a fase de manutenção da temperatura a 90 °C, independente do tratamento aplicado. Dessa forma, o aquecimento ôhmico não causou efeito não-térmico adicional sobre as características reológicas dos sucos de romã. Os pesquisadores recomendaram o aquecimento ôhmico como uma tecnologia alternativa para o tratamento térmico rápido de sucos de frutas.

Os resultados dos trabalhos citados indicam que o efeito do aquecimento ôhmico sobre a reologia varia de acordo com o tipo e estrutura do alimento avaliado. Porém, ainda não é completamente compreendida a influência do campo elétrico sobre as características reológicas dos alimentos, havendo a necessidade de serem realizados mais estudos nessa área.

Capítulo 4 – Materiais e Métodos

Esse capítulo apresenta a metodologia empregada para a realização da presente pesquisa científica. O trabalho experimental foi executado em duas etapas: estudo do branqueamento de cubos de abóbora e avaliação do tratamento térmico de um produto obtido a partir da abóbora branqueada (creme de abóbora). Dessa mesma forma, esse capítulo também será dividido em duas etapas, conforme o fluxograma apresentado na Figura 4.1.

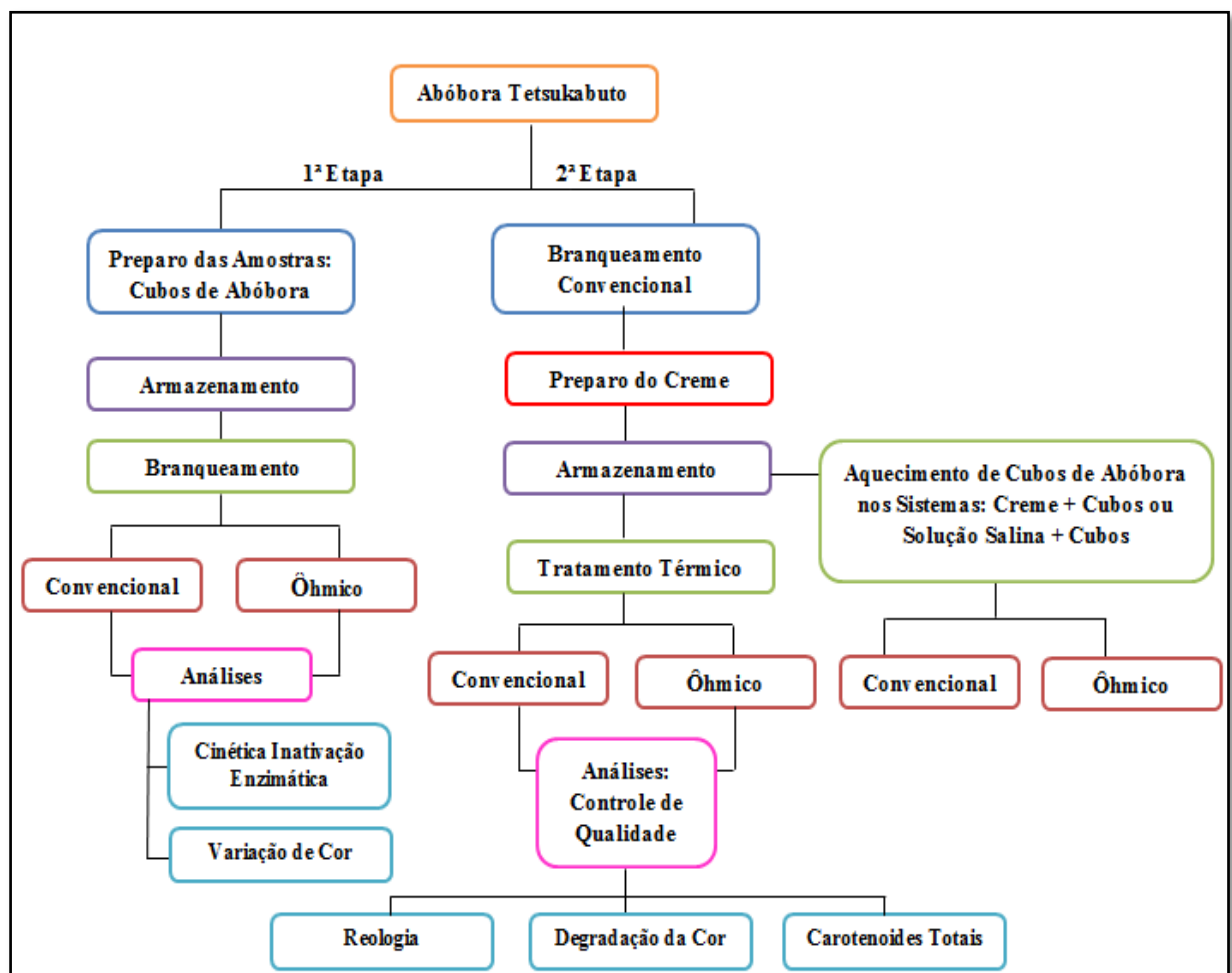


Figura 4.1 - Fluxograma das etapas de execução do trabalho experimental.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Tecnologia e Processamento de

Alimentos (LATEPA), localizado no Departamento de Engenharia Química da UFRGS. As análises de Reologia foram realizadas no Laboratório de Tecnologia e Processamento de Polímeros, localizado no Departamento de Engenharia Química da UFRGS, enquanto que a análise do perfil de carotenoides foi efetuada no Laboratório de Equipamentos Especiais, localizado no Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFRGS.

4.1 Primeira Etapa - Branqueamento

4.1.1 Preparo dos Cubos de Abóbora

A aquisição das abóboras *Tetsukabuto* foi realizada em um supermercado localizado no município de São Leopoldo (RS). Após o transporte para o laboratório, as abóboras foram previamente lavadas com água potável e secas com papel absorvente, sendo removidas as partes danificadas. As amostras higienizadas foram então partidas ao meio e, para se obter condições homogêneas, foram selecionadas abóboras com coloração da polpa semelhante, sendo essa análise realizada de forma visual. A Figura 4.2 apresenta algumas das amostras selecionadas para a etapa de branqueamento.



Figura 4.2 - Abóboras selecionadas para a etapa de branqueamento.

As abóboras selecionadas foram então descascadas e cortadas em cubos (aproximadamente 9 mm x 9 mm x 6 mm) utilizando um fatiador de legumes e vegetais. Após, os cubos foram homogeneizados, dispostos em embalagens individuais de NylonPoli (aproximadamente 13 g), embalados em seladora a vácuo (*Sulpack*, Modelo SVC 200 G2, Caxias do Sul, RS, Brasil), congelados com nitrogênio líquido e armazenados em um congelador (*Electrolux*, Modelo H210, Brasil) a -18 °C até o momento das análises. O lote de cubos de abóbora produzido resultou em uma massa de, aproximadamente, 1,5 kg. A Figura 4.3 mostra uma das embalagens contendo os cubos de abóbora.



Figura 4.3 - Embalagem contendo cubos de abóbora.

4.1.2 Caracterização dos Cubos de Abóbora

Para a caracterização da abóbora *Tetsukabuto*, um lote de cubos de abóbora foi preparado e caracterizado quanto ao teor de umidade, o pH e a concentração de carotenoides totais. A avaliação de carotenoides foi realizada após 30 dias do preparo e congelamento das amostras. Além disso, foi realizada a identificação do perfil de carotenoides presentes na abóbora; para tanto, uma abóbora foi adquirida e os cubos foram preparados no mesmo dia da análise sem a etapa de congelamento.

4.1.2.1 Umidade

A umidade dos cubos foi determinada em triplicata a partir do método gravimétrico, de acordo com a metodologia 012/IV do Instituto Adolfo Lutz (Instituto Adolfo Lutz, 2008). Aproximadamente 3 g de amostras trituradas foram pesadas em balança analítica (*Marte*, modelo AY220, Filipinas) diretamente em cápsulas de porcelana previamente taradas. O conjunto cápsula e amostra foi então disposto em estufa (*SOLAB*, modelo SL 102/100, Brasil) com temperatura selecionada a 105 °C. Após a secagem, a cápsula contendo a amostra foi resfriada em dessecador por 30 minutos, sendo o conjunto cápsula e amostra posteriormente pesado. O teor de umidade na amostra foi calculado conforme a Equação 4.1:

$$U (\%) = \frac{(m_{au} - m_{as})}{m_{au}} \times 100 \quad (4.2)$$

onde U é a umidade da amostra em porcentagem, m_{au} é a massa da amostra úmida e m_{as} é a massa da amostra seca.

4.1.2.2 Determinação do pH

Para a avaliação do pH, foram seguidos os procedimentos descritos na seção 017/IV do Instituto Adolfo Lutz (Instituto Adolfo Lutz, 2008). Para tanto, 10 g de amostra e 100 mL de água destilada foram homogeneizados com auxílio de um mixer (*Philips Walita*, Modelo RI 1364, Brasil). A leitura do pH do sistema obtido foi então realizada utilizando um pHmetro (*Digimed*, Modelo DM 22, Brasil) previamente calibrado com soluções tampão pH 4, 7 e 10. A leitura do pH foi realizada em triplicata.

4.1.2.3 Carotenoides Totais

O método utilizado para a determinação do teor de carotenoides totais nos cubos de abóbora foi baseado nos procedimentos descritos por Rodriguez-Amaya (2001). Para tanto, os pigmentos foram extraídos exaustivamente dos cubos de abóbora com acetona, sendo o extrato obtido posteriormente filtrado a vácuo. Após essa etapa, o extrato foi particionado em éter etílico e éter de petróleo. Para a determinação do conteúdo de carotenoides totais na abóbora, não foi realizada a etapa de saponificação, uma vez que essa amostra não possui clorofila e lipídeos em quantidade demasiada a ponto de serem interferentes à análise. Após a lavagem para remoção da acetona, os solventes etéreos foram removidos em rota-evaporador (*Fisatom*, Modelo 450-5, Brasil) a 30 °C. O teor de carotenoides totais foi determinado em espectrofotômetro (*PG Instruments Ltd*, T80, UV/visível Spectrometer, United Kingdom), em etanol, no comprimento de onda de 445 nm, sendo expresso em µg de luteína equivalente por g de amostra em base seca. Esse cálculo foi realizado conforme a Equação 4.2:

$$\text{Carotenoides Totais} = \frac{\text{Abs} \times \text{FD} \times 10000}{\text{Ac} \times P} \quad (4.2)$$

onde *Abs* é a absorbância lida no espectrofotômetro, *FD* é o fator de diluição, *Ac* é o coeficiente de absorção da luteína em etanol ($A_{1\text{cm}}^{1\%} = 2550$) e *P* é o peso da amostra em base seca (g). Os experimentos de extração de carotenoides totais nas abóboras *in natura* foi repetida cinco vezes de modo a se considerar a variabilidade das amostras.

4.1.2.4 Determinação do Perfil de Carotenoides

Para a avaliação do perfil de carotenoides, uma amostra de abóbora foi analisada em triplicata via cromatografia líquida de alta eficiência (*High Performance Liquid*

Chromatography – HPLC). As amostras foram preparadas conforme descrito na seção 4.1.2.3. Para a análise no HPLC, foi necessário proceder à saponificação das amostras após a etapa de partição, sendo essa etapa executada através da adição de KOH-metanol (10%) ao extrato etéreo. As amostras foram mantidas em repouso ao abrigo de luz *overnight*. Após, foi realizada nova lavagem dos extratos até que todo o álcali fosse removido (obtenção de pH neutro). Após, os éteres etílico e de petróleo foram evaporados em rota-evaporador (*Fisatom*, Modelo 450-5, Brasil) a 30 °C e os carotenoides foram diluídos em etanol, transferidos para tubos de ensaio de 15 mL e o solvente foi removido totalmente em centrífuga concentradora (*Labconco*, Modelo 7810016, Missouri, EUA) entre 30 e 38 °C. Os tubos contendo os carotenoides foram mantidos sob refrigeração e ao abrigo de luz até a separação por HPLC.

Para a separação dos carotenoides no HPLC, utilizou-se um cromatógrafo (*Waters Alliance*, Modelo e2695, USA) conectado a uma bomba quaternária e a um detector UV-visível. O espectro de absorção foi mensurado entre 200 e 600 nm e a análise dos cromatogramas foi realizada a 450 nm. Previamente à análise em HPLC, os extratos secos de carotenoides foram dissolvidas em MTBE (éter metil-terc-butílico) e em metanol, levados ao banho de ultrassom por 1 minuto e filtrados (PTFE 0,45 µm). A coluna utilizada para a separação dos pigmentos foi a C30 YMC (5 µm, 250 x 4,6 mm, *Waters*, USA) e utilizou-se como fases móveis um gradiente linear de metanol (solvente A) e MTBE (solvente B), sendo o fluxo equivalente a 0,9 mL/min e a temperatura da coluna mantida a 29 °C. Para tanto, o gradiente linear aplicado foi de A/B 95:5 para 70:30 em 30 minutos; seguido de A/B de 70:30 para 50:50 em 20 minutos, mantendo essa mesma proporção pelos últimos 15 minutos. A identificação dos carotenoides foi realizada através da observação da ordem de eluição e dos tempos de retenção dos compostos, das características do espectro UV-visível (intensidade do pico *cis* e estrutura fina espectral) e da comparação dos resultados com dados descritos em estudos que utilizaram a mesma coluna e as mesmas condições de separação (*Diprat et al.*, 2017; *Jaeschke et al.*, 2016). Os carotenoides foram quantificados utilizando uma curva analítica de *all-trans-β-caroteno* (0,125 – 15 µg.mL⁻¹) e expressos em equivalente µg β-caroteno/g de amostra em base úmida.

4.1.3 Branqueamento Convencional e Ôhmico

O aparato experimental utilizado para a condução dos experimentos foi desenvolvido no Laboratório de Tecnologia e Processamento de Alimentos (LATEPA) do Departamento de

Engenharia Química da UFRGS e está apresentado na Figura 4.4; ele é constituído de uma fonte de alimentação, um estabilizador (*Forceline*, Modelo EV 1000, T/2-2, São Paulo, SP, Brasil), um transformador de tensão variável (*Sociedade Técnica Paulista LTDA*, Modelo Varivolt, São Paulo, SP, Brasil), um sistema de aquisição de dados, um computador e uma célula ôhmica. Além disso, a célula ôhmica é conectada a um sistema by-pass que, por sua vez, está conectado a um banho de aquecimento (*LAUDA*, Modelo Alpha RA 6, Alemanha) e a um banho de resfriamento (*LAUDA*, Modelo RA 8, Alemanha). Esses banhos possibilitam o controle da temperatura das amostras no interior da célula. Ainda, a tampa da célula possui entradas para inserção de medidores de temperatura (Pt-100, *Novus*, Brasil) e eletrodos.

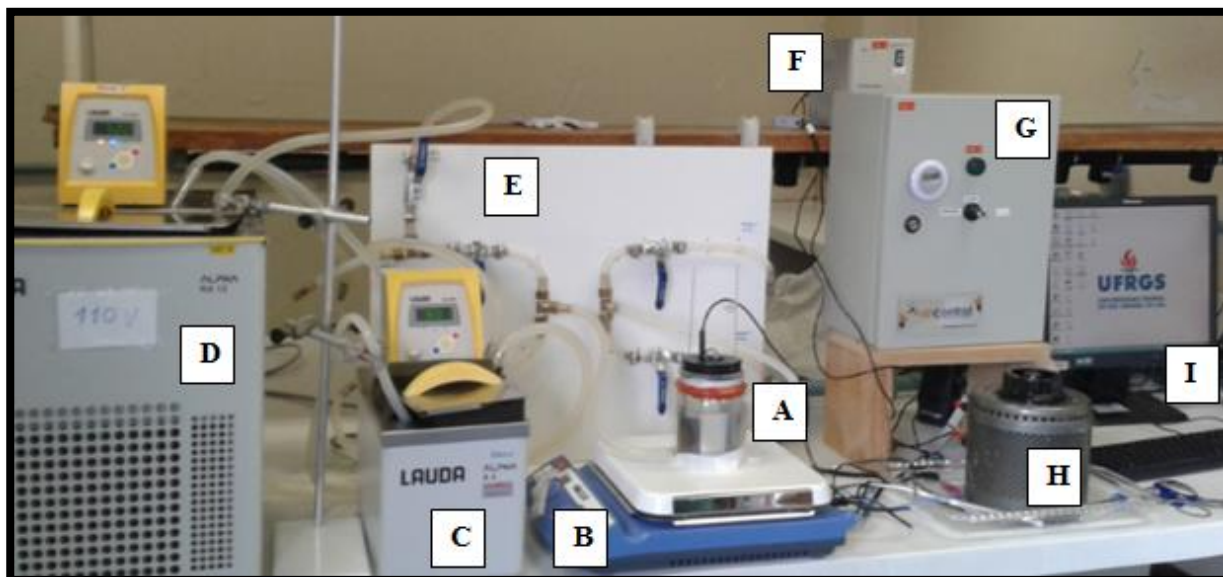


Figura 4.4 - Aparato experimental utilizado durante a execução dos experimentos. Compõem o sistema: (A) célula ôhmica, (B) mesa agitadora, (C) banho de aquecimento, (D) banho de resfriamento, (E) sistema by-pass, (F) estabilizador, (G) sistema de aquisição de dados, (H) variador de tensão manual e (I) computador.

A célula ôhmica utilizada para a execução dos experimentos possui o formato de béquer encamisado, tendo sido construída em vidro borossilicato e possui as seguintes dimensões: altura de 13 cm e diâmetro interno de 8,5 cm. Os eletrodos de titânio utilizados têm altura de 6,0 cm e comprimento de 5,5 cm. Esses eletrodos são curvados, de modo a estarem conformados às dimensões da célula. A distância entre os eletrodos durante os experimentos ficou entre 5,0 cm nas extremidades e 6,8 cm no centro.

De acordo com Goullieux e Pain (2005), uma condutividade elétrica acima de $0,05 \text{ S.m}^{-1}$ é considerada suficiente para a aplicação das tecnologias elétricas. Portanto, para a execução dos processos de branqueamento, foi preparada uma solução aquosa de NaCl a

0,0068 mol.L⁻¹ com condutividade elétrica de 0,08 S.m⁻¹. Essa solução foi utilizada como meio de aquecimento em ambos os tratamentos, convencional e ôhmico.

Os experimentos foram conduzidos a 80 ± 1 °C durante até 4 minutos. No branqueamento ôhmico, para que a temperatura de trabalho fosse atingida, a solução salina foi aquecida mediante a passagem de água a 98 °C pela camisa da célula. Ao ser atingida a temperatura desejada, o sistema foi ajustado para operar no aquecimento ôhmico através da aplicação do campo elétrico e passagem de água a 5 °C pela camisa da célula. No branqueamento ôhmico, foi aplicada uma frequência de 60 Hz e uma tensão de 180 ± 1 V durante os primeiros 40 segundos de experimento e 163 ± 5 V durante os instantes seguintes. A redução da tensão aplicada foi necessária uma vez que se verificou que, a partir de 40 segundos, a temperatura do sistema aumentava consideravelmente. Esse aumento de temperatura observado se deve ao aumento da condutividade elétrica devido à lixiviação de componentes dos pedaços de abóbora. Para o branqueamento convencional, água a 83 °C foi passada através da camisa da célula para manter a temperatura do meio a 80 °C.

Ao ser ajustada a fase isotérmica para operar no branqueamento convencional ou ôhmico, cubos de abóbora preparados conforme descrito na seção 4.1.1 foram inseridas no sistema. Para tanto, as amostras foram previamente descongeladas sob refrigeração durante 1 hora e 45 minutos, sendo as embalagens contendo as amostras posteriormente submetidas a um banho com água a 23 °C para que se atingisse temperaturas entre 15 e 18 °C no centro dos cubos. Durante os processos de branqueamento, a proporção amostra:solução utilizada foi de 1:50, de forma que a adição dos cubos de abóbora não produzisse mudanças significativas na temperatura do meio. A solução e as amostras foram continuamente agitadas durante os processos através do uso de um agitador magnético (*IKA C-MAG*, Modelo HS 10, Alemanha). As abóboras foram branqueadas durante diferentes instantes de tempo (0,25, 0,5, 1, 1,5, 2, 3 e 4 minutos), sendo imediatamente coletadas e resfriadas em banho de gelo para cessar o efeito dos aquecimentos. Todos os experimentos foram conduzidos em duplicata.

4.1.3.1 Análise da Atividade da Enzima Peroxidase (POD)

Para a análise da atividade da POD, foram seguidos os procedimentos adotados por Agüero *et al.* (2008), com modificações. Os extratos enzimáticos foram preparados através da homogeneização em mixer (*Philips Walita*, Modelo RI 1364, Brasil) dos cubos de abóbora com tampão fosfato 0,05 mol/L pH 7,0, em uma razão amostra:tampão de 1:9 (5 g de amostra

e 45 mL do tampão). Os extratos obtidos foram filtrados a vácuo e centrifugados por 10 minutos a 4 °C e 4757 g (*CIENTEC*, CT, Modelo 5000R, Brasil). Durante a etapa de preparo dos extratos, procurou-se sempre manter a temperatura dos mesmos abaixo de 4 °C.

A análise da atividade da POD foi conduzida conforme os procedimentos descritos por Chisari, Barbagallo e Spagna (2007), com algumas modificações. Para tanto, foram misturados diretamente em cubetas de plástico 1,0 mL do extrato enzimático, 1,5 mL de tampão fosfato 0,1 mol/L pH 5,0, 0,2 mL de uma solução de peróxido de hidrogênio a 1% e 0,5 mL de uma solução de guaiacol a 1,5%. Para cada extrato, foi preparado um branco correspondente, o qual foi obtido através da adição de 0,5 mL de água destilada no lugar do guaiacol. A leitura da atividade da POD foi realizada em espectrofotômetro UV-visível (*PG Instruments Ltd*, T80, UV/visível Spectrometer, United Kingdom) a 460 nm, sendo que a reação catalisada pela enzima ocorreu a 25 °C e foi acompanhada a cada segundo durante 3 minutos.

A atividade enzimática da POD foi determinada a partir da variação da absorbância por minuto ($\Delta\text{Abs}/\text{min}$). Para calcular $\Delta\text{Abs}/\text{min}$ (denominado *A*), foi aplicada regressão linear, sendo que somente a parte linear da curva de absorbância foi considerada. A análise da POD foi realizada em duplicata, mas quando o erro entre as análises ficava superior a 5%, efetuava-se uma terceira repetição da leitura.

4.1.3.2 Modelagem da Cinética de Inativação Enzimática

O estudo da modelagem cinética é uma forma prática de determinar a variação de algum parâmetro ao longo do tempo de um tratamento. No caso da inativação enzimática, a modelagem cinética fornece dados valiosos para a compreensão dos mecanismos envolvidos durante a degradação do biocatalisador. Para o estudo da modelagem cinética de inativação térmica, foi acompanhada a redução da atividade residual da POD ao longo do tempo de branqueamento convencional ou ôhmico. A atividade residual da POD foi determinada através da razão entre a atividade obtida em um determinado instante de tempo e a atividade enzimática inicial da amostra *in natura* (A/A_0). Os dados de atividade enzimática residual em função do tempo de branqueamento foram ajustados a diferentes modelos cinéticos, usando regressão não-linear. Para tanto, utilizou-se o *software* Statística (*STATISTICA*, versão 13.2, Statsoft, Inc. Tulsa, OK). Os modelos cinéticos utilizados para o ajuste dos dados experimentais estão disponíveis na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Modelos cinéticos aplicados no ajuste dos dados de atividade enzimática residual em função do tempo de branqueamento convencional ou ôhmico.

Modelos (Nº da Equação)	Equação
Primeira-Ordem (4.3)	$A/A_0 = \exp(-k \cdot t)$
Isoenzimas Distintas (4.4)	$A/A_0 = A_L \cdot \exp(-k_L \cdot t) + A_R \cdot \exp(-k_R \cdot t)$
Duas Frações (4.5)	$A/A_0 = a \cdot \exp(-k_L \cdot t) + (1 - a) \cdot \exp(-k_R \cdot t)$
Multicomponentes de Primeira-Ordem (4.6)	$A/A_0 = [\exp(-k_1 \cdot t) + r \cdot \exp(-k_2 \cdot t)] / (1 + r)$
Conversão Fracionada (4.7)	$A/A_0 = A_r + (A_0 - A_r) \cdot \exp(-k \cdot t)$
Distribuição de Weibull (4.8)	$A/A_0 = \exp(-b \cdot t^n)$

Para a escolha do modelo cinético que melhor se ajusta aos dados experimentais, critérios físicos e estatísticos foram considerados. A obtenção de algum parâmetro negativo das equações é um critério físico que conduz à rejeição de um modelo matemático (Shalini, Shivhare e Basu, 2008). Por sua vez, a obtenção de um coeficiente de determinação (R^2) próximo de 1 e baixos erros estatísticos (χ^2 e Raiz Quadrada do Erro Médio – RQEM) são critérios estatísticos que tornam o modelo avaliado satisfatório para o ajuste dos dados experimentais. Os cálculos de χ^2 e RQEM foram realizados de acordo com as equações 4.9 e 4.10.

$$\chi^2 = \frac{\sum(\alpha_{\text{predito}} - \alpha_{\text{experimental}})^2}{n-p} \quad (4.9)$$

$$\text{RQEM} = \frac{1}{n} [\sum(\alpha_{\text{predito}} - \alpha_{\text{experimental}})^2]^{0,5} \quad (4.10)$$

onde n é o número de medições e p é o número de parâmetros do modelo avaliado.

4.1.3.3 Variação de Cor

Para avaliação da cor das amostras, os cubos de abóbora foram dispostos em cubetas de plástico e a leitura dos parâmetros de cor foi realizada utilizando-se um colorímetro (HunterLab, Modelo ColorQuest XE, USA). Para tanto, os parâmetros L^* , a^* e b^* foram medidos, sendo essa avaliação realizada no modo da reflectância especular incluída, sendo utilizado fonte de iluminação D65 e ângulo de observação de 10°. Na escala *CIELab*, o parâmetro L^* indica a luminosidade das amostras e varia de 0 (negro absoluto) a 100 (branco absoluto); por sua vez valores positivos e negativos da coordenada cromática a^* indicam a direção do vermelho ao verde, respectivamente, enquanto valores positivos e negativos da

coordenada cromática b^* indicam a direção do amarelo ao azul, respectivamente. A análise de cor nos cubos de abóbora foi realizada na amostra *in natura* e após se atingir 90% de redução da atividade enzimática inicial da POD. As análises foram realizadas para verificar a manutenção do atributo ‘cor’ após a execução de cada tipo de branqueamento. Além da luminosidade L^* e das coordenadas cromáticas a^* e b^* , a variação de cor foi acompanhada mediante o cálculo dos parâmetros ΔE^* , C_{ab}^* e h_{ab} , conforme as equações 4.11, 4.12 e 4.13, respectivamente.

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (4.11)$$

$$C_{ab}^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (4.12)$$

$$h_{ab} = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (4.13)$$

onde $\Delta L^* = L^* - L_{in}^*$, $\Delta a^* = a^* - a_{in}^*$ e $\Delta b^* = b^* - b_{in}^*$. O subscrito ‘in’ indica a cor na amostra *in natura*.

Segundo Minolta (1998), o cálculo de ΔE^* indica a variação total de cor sofrida pela amostra, enquanto o cálculo de C_{ab}^* indica a cromaticidade (vivacidade da cor) e o cálculo de h_{ab} indica o ângulo de tonalidade (localização da cor no plano cromático). Para a análise da cor das abóboras após os tratamentos, foram preparadas duas cubetas contendo as amostras e cada cubeta foi lida em duplicata.

4.2 Segunda Etapa - Tratamento Térmico do Creme de Abóbora

4.2.1 Preparo do Creme de Abóbora

Para a produção do creme, foram adquiridas 10 abóboras em um supermercado localizado no município de São Leopoldo – RS. Os procedimentos adotados foram os mesmos descritos por Provesi, Dias e Amante (2011) para elaboração de purê de abóbora, com modificações. A Figura 4.5 apresenta as etapas de obtenção do creme. As abóboras adquiridas foram higienizadas com água corrente, secas com papel absorvente, partidas ao meio para remoção das sementes e cortadas em fatias de aproximadamente 3,5 cm. As fatias de abóbora foram branqueadas utilizando vapor (100 °C por 10 minutos) em autoclave (*Prismatec*, Modelo C5, Itu – SP, Brasil) para promover o amolecimento dos tecidos e a inativação de enzimas. Após, as fatias quentes foram descascadas e a polpa obtida foi triturada com auxílio

de mixer (*Philips Walita*, Modelos RI 1364, Brasil). O purê resultante foi então refrigerado ao abrigo de luz. Após todo o lote ter sido produzido, o purê foi diluído em água destilada para obtenção do creme, em uma proporção purê:água de 1:1. A diluição se fez necessária devido à alta consistência do purê, o que impediria que o produto fosse agitado dentro da célula ôhmica. O creme foi então homogeneizado, disposto em embalagens individuais de NylonPoli (aproximadamente 120 g), embalado em seladora a vácuo (*Sulpack*, Modelo SVC 200 G2, Caxias do Sul, RS, Brasil) e armazenado sob congelamento (-18 °C) até o momento dos experimentos. Imediatamente antes de cada experimento, uma amostra de creme foi descongelada sob refrigeração e peneirada com auxílio de peneira doméstica.



Figura 4.5 - Etapas da produção do creme de abóbora.

O creme obtido foi caracterizado em triplicata de acordo com o conteúdo de umidade (conforme descrito na seção 4.1.2.1), pH (conforme seção 4.1.2.2; porém, a medida foi realizada diretamente no creme), condutividade elétrica realizada em condutímetro (*Digimed*, Modelo DM-3P, Brasil), carotenoides totais (conforme seção 4.1.2.3) e cor (seção 4.1.3.3). Além dessas análises, foi investigado o comportamento da condutividade elétrica do creme com o aumento da temperatura. As análises foram realizadas em triplicata.

Para a avaliação da relação da condutividade elétrica com a temperatura, foi utilizada uma célula ôhmica com geometria cilíndrica de dimensões conhecidas (diâmetro de 3,4 cm, comprimento de 4 cm, altura de 9 cm e distância entre os eletrodos de 3,5 cm). A Figura 4.6 apresenta a célula utilizada contendo a amostra.

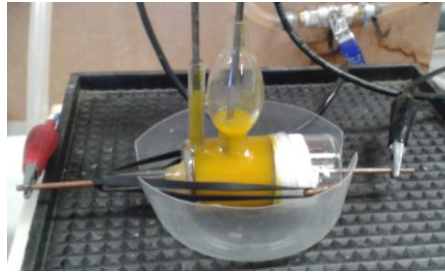


Figura 4.6 - Célula utilizada para medidas de condutividade elétrica.

Para esse ensaio, o creme de abóbora foi inserido na célula até que todo o cilindro estivesse preenchido. O aparato experimental utilizado foi o mesmo descrito na seção 4.1.3. Para promover o aquecimento do produto, foi aplicada uma tensão equivalente a 26 ± 1 V. O aumento da temperatura foi acompanhado até que se alcançasse uma média de 80 °C. Para a determinação da condutividade elétrica, foi aplicada a equação 4.14:

$$\sigma = \frac{L.I}{A.V} \quad (4.14)$$

onde L é o espaço entre os eletrodos, A é a área da seção transversal da amostra (m^2), I é a corrente elétrica que passa através da amostra e V é a tensão aplicada entre os eletrodos.

4.2.2 Pasteurização Convencional e Ôhmica do Creme de Abóbora

Para o tratamento térmico do creme, 100 g de amostra foram aquecidas em uma célula ôhmica até ser atingida a temperatura de 90 °C mediante a passagem de água a 98 °C pela camisa da célula. O creme alcançou a temperatura de 90 °C em, aproximadamente, 5,5 minutos. As dimensões da célula utilizada nessa etapa são as seguintes: altura de 7,6 cm e diâmetro interno de 5,5 cm. Os eletrodos de titânio utilizados possuem altura de 3,5 cm e comprimento de 3,5 cm, sendo as distâncias mínima e máxima entre ambos equivalentes a 3,5 cm e 4 cm, respectivamente. Ao se alcançar a temperatura desejada, iniciou-se a fase isotérmica do processamento. Para o tratamento convencional, a temperatura do banho de aquecimento foi reduzida para 95 °C de forma a manter a temperatura da amostra a 90 °C. No caso do aquecimento ôhmico, aplicou-se uma tensão equivalente a $47 \text{ V} \pm 5$ e água a 50 °C foi passada pela camisa da célula. Em diferentes instantes de tempo (0, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos), alíquotas da amostra foram coletadas para análises posteriores, sendo imediatamente resfriadas em banho de gelo. Os experimentos foram executados em duplicata, enquanto as análises subsequentes foram realizadas em triplicata. Uma descrição completa do aparato experimental utilizado encontra-se disponível na seção 4.1.3.

4.2.3 Análise da Degradação de Cor

As alíquotas coletadas nos diferentes instantes de tempo durante os processos de pasteurização foram avaliadas em relação à cor. Essa análise foi realizada em um colorímetro (*HunterLab*, Modelo ColorQuest XE, USA), conforme descrito na seção 4.1.3.3. A partir dos valores de L^* , a^* e b^* medidos, foi possível calcular o parâmetro ΔE^* , que indica a diferença total de cor das amostras após o processamento, conforme a equação 4.11. Nesse caso, o subscrito '0' da equação 4.11 indica a cor no tempo 0 (quando a fase isotérmica do processo é iniciada).

4.2.4 Degradação de Carotenoides

O teor de carotenoides totais no creme de abóbora foi avaliado no tempo 0 dos tratamentos e após 120 minutos de pasteurização convencional ou ôhmica. Essa análise foi realizada em triplicata, conforme descrito na seção 4.1.2.3.

4.2.5 Reologia do Creme de Abóbora – Regime Estacionário

A avaliação das propriedades reológicas do creme foi realizada no tempo 0 dos tratamentos e após 120 minutos de pasteurização convencional ou ôhmica. Para a avaliação do comportamento reológico, utilizou-se aproximadamente 9 g dos cremes de abóbora. A análise da reologia foi executada em reômetro rotacional (Ares, TA Instruments, New Castle, EUA), utilizando a geometria de cilindros concêntricos (*Couette*) com diâmetro externo de 27 mm, diâmetro interno de 25 mm e comprimento de 32 mm. As medidas reológicas foram realizadas a 27 ± 1 °C. Para a obtenção das curvas de fluxo, a taxa de deformação aplicada foi variada entre 0,1 e 120 s^{-1} a cada 4 s^{-1} durante a análise ascendente, sendo mantida a mesma taxa durante o período descendente. Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos de fluido Newtoniano (equação 4.15), Ostwald-de-Waele (Lei da Potência, equação 4.16), Herschel-Bulkley (equação 4.17), Casson (equação 4.18) e Bingham (equação 4.19), utilizando o *software* Estatística (*Statistica*, versão 13.2, Statsoft, Inc. Tulsa, OK). Os modelos utilizados estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Modelos reológicos utilizados no ajuste dos dados experimentais.

Modelos (Nº da Equação)	Equação
Fluido Newtoniano (4.15)	$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}$
Ostwald-de-Waele (4.16)	$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$
Herschel-Bulkley (4.17)	$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$
Casson (4.18)	$\tau^{0,5} = (\tau_0)^{0,5} + \dot{\gamma}^{0,5} \cdot \eta^{0,5}$
Bingham (4.19)	$\tau = \tau_0 + \dot{\gamma} \cdot \eta$

onde τ é a tensão de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação, μ é a viscosidade dinâmica, η é a viscosidade aparente, K é o índice de consistência, n é o índice de escoamento e τ_0 é a tensão de cisalhamento inicial. Assim como na modelagem cinética de inativação da POD realizada na etapa de branqueamento, a escolha do melhor modelo foi baseada em critérios físicos (ausência de parâmetros negativos) e critérios estatísticos, tais como os valores de R^2 mais próximos de 1 e valores baixos de χ^2 e RQEM (equações 4.9 e 4.10).

4.2.6 Aquecimento dos Pedacos de Abóbora em Diferentes Sistemas

A fim de se observar a eficácia da tecnologia de aquecimento ôhmico no processo de aquecimento, cubos de abóbora de diferentes tamanhos (1 cm³, 1,5 cm³ e 2 cm³) foram aquecidos até serem atingidas diferentes temperaturas (70 e 80 °C). Para comparação, os processos foram realizados via tratamento térmico convencional e ôhmico, utilizando creme de abóbora ou solução salina como meios de aquecimento. Para tanto, foi utilizada uma célula ôhmica (altura de 11,5 cm, diâmetro interno de 8,5 cm), onde a distância entre os eletrodos de titânio (altura de 5 cm e comprimento de 4,6 cm) estava entre 6,4 e 5,0 cm. Para avaliar o aumento de temperatura, um termopar (5 mm de diâmetro, Pt-100, *Novus*, Brasil) foi posicionado no interior de um dos cubos, enquanto um segundo termopar foi mantido no meio de aquecimento. Os processos foram encerrados assim que ambas as fases do sistema atingissem a temperatura desejada. Mais detalhes sobre o aparato experimental utilizado encontram-se disponíveis na seção 4.1.3.

Para os experimentos em que o creme de abóbora foi usado como meio de aquecimento, os cubos de 1 cm³, 1,5 cm³ e 2 cm³ foram aquecidos até ser atingida a temperatura de 70 °C. Nesses estudos, a massa de creme utilizada foi equivalente a 300 g e a quantidade de cubos variou de acordo com o volume dos mesmos (10 cubos de 1 cm³, 4 cubos de 1,5 cm³ e 2 cubos de 2 cm³). Para o tratamento térmico convencional, água a 98 °C foi passada através da camisa da célula. Para o tratamento ôhmico, a tensão aplicada para

promover o aquecimento do sistema foi variada entre 85 V e 65 V. A variação da tensão se fez necessária uma vez que, com o aumento da temperatura, as condutividades elétricas das fases também aumentam, atingindo o limite máximo de corrente elétrica que o equipamento suporta (5 A).

Devido à limitação do creme de abóbora em relação às tensões elétricas mais altas, foram realizados experimentos em que 300 mL de uma solução de NaCl (0,0068 mol/L) foi empregada como meio de aquecimento. A concentração da solução salina foi determinada de forma que se atingisse condutividade elétrica superior a $0,05 \text{ S.m}^{-1}$, limite mínimo indicado por Goullieux e Pain (2005) para a aplicação do aquecimento ôhmico. Nesse caso, 8 cubos de 1 cm^3 foram aquecidos até 70 e 80 °C. Nessa etapa, não foi possível investigar o aquecimento de cubos de maior volume, uma vez que ocorria desprendimento das amostras dos medidores de temperatura durante o período de aquecimento. Durante o tratamento convencional, água a 98 °C foi passada através da camisa da célula até o sistema atingir a temperatura desejada. Por sua vez, durante o tratamento ôhmico, foi aplicada tensão equivalente a 180 V para promover o aquecimento do sistema.

Durante os experimentos de aquecimento, os sistemas foram mantidos constantemente sob agitação e a frequência elétrica aplicada foi equivalente a 60 Hz. Nesses experimentos, foi avaliado o tempo necessário para que os cubos e os meios atingissem as temperaturas especificadas, bem como a uniformidade dos tratamentos. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

4.3 Análise Estatística

Comparações entre os dados obtidos ao longo desse trabalho foram realizadas usando os testes t de Student, ANOVA e Tukey ao nível de 95% de significância. Os *softwares* utilizados para essas análises foram o Statística (*STATISTICA*, versão 12.0, Statsoft, Inc. Tulsa, OK) e o Excel (*Microsoft Corporation*, Microsoft Office versão Professional Plus 2010, USA).

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Nesse capítulo, os resultados obtidos durante o trabalho experimental serão apresentados em duas etapas. Na primeira etapa, o estudo referente à aplicação dos processos de branqueamento convencional e ôhmico será tratado, bem como a modelagem da cinética de inativação enzimática e a avaliação da variação de cor. A segunda etapa será destinada à abordagem da pasteurização convencional e ôhmica do creme de abóbora, tendo em vista a avaliação de fatores envolvidos no controle de qualidade durante o processamento e após a obtenção do produto pasteurizado.

5.1 Caracterização dos Cubos de Abóbora *Tetsukabuto*

As abóboras foram caracterizadas de acordo com o teor de umidade, pH e teor de carotenoides totais. A Tabela 5.1 apresenta a caracterização da abóbora *Tetsukabuto* fresca.

Tabela 5.1 – Teor de umidade, pH e carotenoides totais na abóbora *Tetsukabuto*.

Componente	Valor
Umidade (%)	87,1 ± 0,9
pH	6,25 ± 0,03
Carotenoides totais (µg luteína/g) – b.s.*	864 ± 109

*b.s. = base seca.

Conforme pode ser verificado, a polpa da *Tetsukabuto* apresenta pH próximo da neutralidade. A baixa acidez, comum para a categoria de hortaliças, torna a abóbora um ambiente propício para o desenvolvimento de micro-organismos deteriorantes e patógenos, o que confirma a necessidade de submeter essa matéria-prima ao tratamento térmico. Em relação à umidade, observa-se que o dado obtido está muito próximo ao valor descrito na Tabela TACO (Taco, 2011) para a abóbora cabotiá, que é de 88,5%.

A concentração de carotenoides totais expressa em base seca encontrada na abóbora *Tetsukabuto* foi equivalente a 864 ± 109 µg/g, conforme apresentado na Tabela 5.1. O coeficiente de variação relativamente grande dos dados (superior a 10%) pode estar associado

à variabilidade das amostras em relação ao teor dos pigmentos. Dados sobre a composição de carotenoides na *Tetsukabuto* são escassos. No entanto, a soma das médias de carotenoides individuais identificados por Azevedo-Meleiro e Rodriguez-Amaya (2007) na hortaliça resultou em 123,4 µg/g (base úmida). No presente estudo, a concentração de carotenoides totais na abóbora expressa em base úmida resultou em 111 ± 14 µg/g, valor ligeiramente inferior ao encontrado pelos autores citados. É importante salientar que o teor de carotenoides nos alimentos pode variar de forma representativa entre diferentes lotes e entre amostras de um mesmo lote. Fatores como cultivar ou variedade, parte da planta consumida, condições climáticas e geográficas de produção, estágio de maturação, condições de colheita e pós-colheita, processamento e armazenamento influenciam na composição desses micronutrientes nas matérias-primas de origem vegetal (Rodriguez-Amaya, 2001).

Ben-Amotz e Fishler (1998) investigaram o conteúdo de carotenoides de diversas frutas e vegetais consumidos em Israel. Os resultados dessa pesquisa foram expressos em peso seco, sendo alguns dos alimentos avaliados a cenoura (1608 µg/g), o tomate (314 µg/g), a pitanga (556 µg/g), a alface (198 µg/g) e a batata doce (187 µg/g). Ao se comparar a concentração obtida no presente trabalho com as do estudo citado, verifica-se que a abóbora *Tetsukabuto* (864 µg de luteína/g) é uma fonte rica em carotenoides.

A Figura 5.1 apresenta o cromatograma obtido na análise do perfil de carotenoides da abóbora *Tetsukabuto*. De forma a facilitar a visualização, apenas os compostos identificados foram numerados.

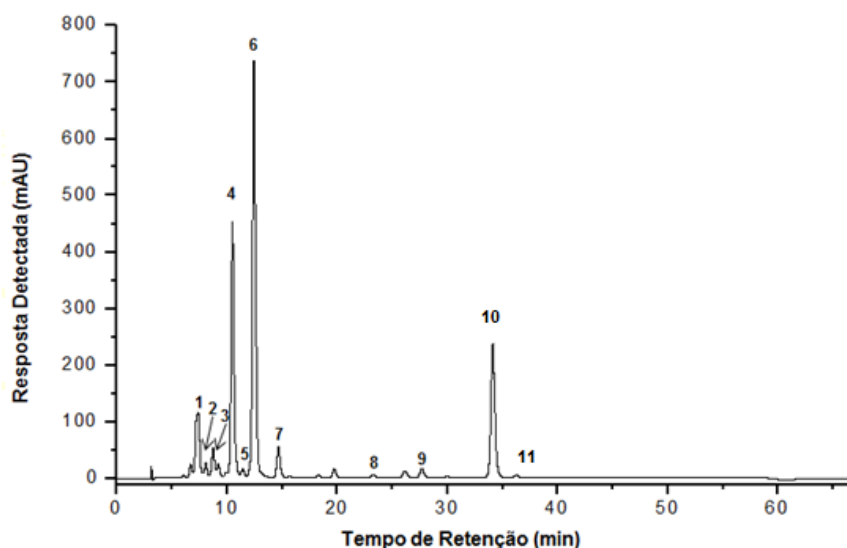


Figura 5.1 - Cromatograma apresentando o perfil de carotenoides da abóbora *Tetsukabuto*.

Os dados referentes ao tempo de retenção dos compostos e às características do espectro UV-visível podem ser visualizados na Tabela 5.2. A ordem de apresentação dos pigmentos identificados tentativamente está de acordo com a ordem de eluição cromatográfica. Os carotenoides identificados foram quantificados e expressos em μg de β -caroteno equivalente/g de cubos de abóbora em base úmida.

Tabela 5.2 - Tempo de retenção, características do espectro UV-visível, carotenoides identificados e quantificados na abóbora *Tetsukabuto* via análise em HPLC.

Pico ¹	Tempo de retenção (min) ²	III/II (%)	A _B /A _{II} (%)	Carotenoide	Concentração (μg β -caroteno/g de amostra) (b.u.) ³
1	7,4	92	7	<i>all-trans</i> -violaxantina	5,57 \pm 1,38
2	8,0	97	12	<i>cis</i> -violaxantina	0,92 \pm 0,10
3	8,7	109	16	<i>all-trans</i> -luteoxantina	1,68 \pm 0,35
4	10,4	60	9	13- <i>cis</i> -luteína	15,85 \pm 2,04
5	11,4	35	45	13'- <i>cis</i> -luteína	0,55 \pm 0,07
6	12,4	60	n.c. ⁴	<i>all-trans</i> -luteína	26,14 \pm 2,89
7	14,6	37	n.c.	<i>all-trans</i> -zeaxantina	2,18 \pm 0,22
8	27,6	20	48	15- <i>cis</i> - β -caroteno	0,84 \pm 0,10
9	29,8	60	n.c.	<i>all-trans</i> - α -caroteno	0,223 \pm 0,004
10	34,0	30	n.c.	<i>all-trans</i> - β -caroteno	10,76 \pm 1,64
11	36,2	n.c.	n.c.	9- <i>cis</i> - β -caroteno	0,32 \pm 0,01

¹ Picos numerados de acordo com o cromatograma apresentado na Figura 5.1; ² Tempo de retenção na coluna C30; ³ b.u. = base úmida; ⁴ n.c. = não calculável.

Os pigmentos apresentados na Tabela 5.2 foram identificados de forma tentativa através de dados como tempo de retenção do composto, ordem de eluição cromatográfica na coluna C30, além de informações fornecidas pelo espectro UV-visível, tais como a estrutura fina espectral (% III/II) e a intensidade do pico *cis* (% A_B/A_{II}). A estrutura fina espectral consiste na razão entre a altura do pico de absorção correspondente ao maior comprimento de onda (denominado III) e o pico de absorção no comprimento de onda intermediário (denominado II), tomando-se o mínimo entre ambos os picos como linha de base e multiplicando-se o resultado por 100 (Rodríguez-Amaya, 2001). Por sua vez, o cálculo da intensidade do pico *cis* é realizado a partir da razão entre a altura do pico *cis* (designado A_B – localizado a aproximadamente 142 nm antes do pico de maior comprimento de onda) e a altura do pico no comprimento de onda intermediário (designado A_{II}), multiplicando-se o

resultado por 100 (Rodriguez-Amaya e Kimura, 2004). Ainda, para a identificação tentativa dos micronutrientes, os resultados obtidos foram comparados aos dados de estudos realizados na mesma coluna cromatográfica e mesmas condições de separação (Diprat *et al.*, 2017; Jaeschke *et al.*, 2016). Ainda, é importante salientar que não foi possível identificar alguns picos observados na análise via HPLC, e, portanto, os mesmos não foram incluídos na Tabela 5.2.

Conforme pode ser observado na Tabela 5.2 e na Figura 5.1, foi possível identificar 11 carotenoides na abóbora *Tetsukabuto*. Conforme era esperado, as xantofilas foram os primeiros compostos a eluir, uma vez que esses pigmentos são menos apolares do que os carotenos e possuem maior afinidade com a fase móvel, apresentando tempos de retenção mais baixos. Verifica-se que *all-trans*-luteína foi o carotenoide majoritário encontrado na *Tetsukabuto*, uma vez que a concentração dessa xantofila foi superior aos demais carotenoides identificados. Este resultado está de acordo com os dados reportados por Azevedo-Meleiro e Rodriguez-Amaya (2007). Em seguida, pode ser observado um teor considerável do isômero *13-cis*-luteína. Embora apresente menor estabilidade termodinâmica, isômeros *cis* da luteína podem ocorrer na natureza (10 a 40%) concomitantemente à ocorrência da sua forma mais estável *trans* (60 a 90%) (Sowbhagya, Sampathu e Krishnamurthy, 2004; Strigheta *et al.*, 2006). Ainda, o simples corte da abóbora durante o preparo da amostra para a análise pode expor os carotenoides a ácidos presentes na matéria-prima, além de luz, o que, conforme abordado por Rodrigues-Amaya, Kimura e Amaya-Farfan (2008), é um dos fatores que aceleraram as reações de isomerização. Além da luteína, foi verificada uma alta concentração de *all-trans*- β -caroteno, sendo que esse pigmento é completamente convertido em vitamina A (retinol) no organismo, o que torna a abóbora *Tetsukabuto* ainda mais atrativa do ponto de vista nutricional. Além dos carotenoides descritos, outros compostos em quantidades inferiores foram identificados: *all-trans*-violaxantina, *cis*-violaxantina, *all-trans*-luteoxantina, *13'-cis*-luteína, *all-trans*-zeaxantina, *15-cis*- β -caroteno, *all-trans*- α -caroteno e *9-cis*- β -caroteno. Uma vez que *all-trans*-luteína foi identificado como o carotenoide majoritário na *Tetsukabuto*, os resultados de todas as avaliações de carotenoides totais realizadas nesse trabalho serão expressos em μg de luteína equivalente/g de amostra em base seca.

5.2 Primeira Etapa – Branqueamento Convencional e Ôhmico

5.2.1 Atividade Inicial da Peroxidase

Para o estudo da cinética de inativação térmica da POD, as amostras de abóbora foram preparadas mediante congelamento rápido com uso de nitrogênio líquido e posterior armazenamento em congelador a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Essas condições de preparo permitiram que a atividade inicial da POD não aumentasse consideravelmente nas primeiras semanas de estocagem (correspondente a 2 semanas de testes – dados não apresentados – e mais 4 semanas de experimentos), conforme pode ser visualizado na Figura 5.2.

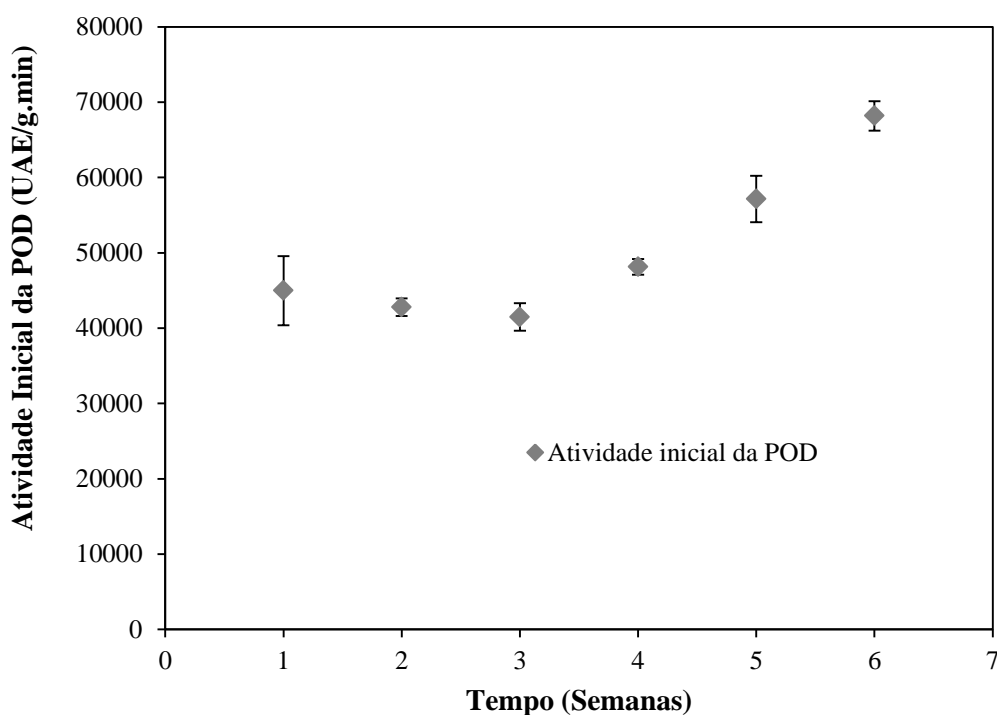


Figura 5.2 - Atividade inicial da peroxidase nos cubos de abóbora congelados em função das semanas de experimentos.

Os resultados apresentados na Figura 5.2 revelam que é alta a atividade da POD na *Tetsukabuto*, o que fortalece a necessidade de submeter a hortaliça ao branqueamento para preservar as suas características organolépticas e nutricionais.

Ainda, de acordo com o comportamento demonstrado na Figura 5.2, é possível verificar que a atividade inicial da POD permaneceu estável ao longo das quatro primeiras semanas de experimentos, sendo a média aritmética da atividade inicial obtida nesse período equivalente a 44189 ± 3401 UAE/g.min. A partir da quinta semana, foi observado que a

atividade da enzima passou a aumentar, alcançando 57128 ± 3081 UAE/g.min na quinta semana (média aritmética de duas repetições) e 68182 ± 1953 UAE/g.min na sexta semana. Dessa forma, para o cálculo da atividade residual da POD (A/A_0), os resultados obtidos em cada ponto dos experimentos realizados nas quatro primeiras semanas foram divididos pela média aritmética da atividade inicial obtida nesse período, de forma a considerar a variabilidade das amostras *in natura*. Entretanto, a partir da quinta semana, uma vez que se observou que a atividade inicial do biocatalisador não estava estável, os resultados dos pontos foram normalizados em relação às médias da atividade da amostra *in natura* avaliada na mesma semana de execução dos experimentos.

O congelamento é um método largamente utilizado para a conservação de matérias-primas de origem vegetal e animal. Apesar das baixas temperaturas empregadas e da redução da atividade de água dos alimentos, sabe-se que a peroxidase e outras enzimas podem se manter ativas durante essa operação, podendo causar perda de qualidade nutricional e organoléptica dos vegetais estocados nessas condições (Bahçeci *et al.*, 2005; Burnette, 1977; Robinson, 2001). O rompimento de tecidos que pode ocorrer durante operações como o congelamento pode causar liberação das enzimas e de seus potenciais substratos, favorecendo as reações enzimáticas. De acordo com Rodriguez-Saona, Barrett e Selivonchick (1995), devido ao fato de que alguns sistemas enzimáticos se mantêm ativos em temperaturas negativas, o congelamento de vegetais não previne a formação de aromas estranhos ou a degradação de cor e textura.

No presente trabalho, observou-se que a atividade da POD não aumentou consideravelmente nas primeiras semanas de estocagem, o que pode estar associado ao uso do nitrogênio líquido como método para promover o congelamento rápido das abóboras. De acordo com Silva (2000), no congelamento rápido são formados cristais de gelo de tamanhos pequenos, o que causa menores danos nos tecidos e na qualidade do alimento se comparado ao congelamento lento. Dessa forma, o uso de nitrogênio líquido pode ter sido útil para evitar o aumento demasiado da atividade da POD nas primeiras semanas de armazenamento das abóboras. A partir da quinta semana, no entanto, a atividade da enzima passou a aumentar consideravelmente. Esse resultado demonstra que o nitrogênio líquido pode ser utilizado como forma de evitar o aumento da atividade da POD em tecidos vegetais por alguns dias. É essencial, contudo, que se acompanhe a atividade da enzima durante o armazenamento de alimentos congelados.

5.2.2 Modelagem Cinética de Inativação Térmica da Peroxidase

A Figura 5.3 apresenta o gráfico da atividade residual da POD em função do tempo de branqueamento convencional ou ôhmico. Os valores de A_0 representam a atividade inicial da enzima na amostra *in natura*, conforme detalhado na seção anterior.

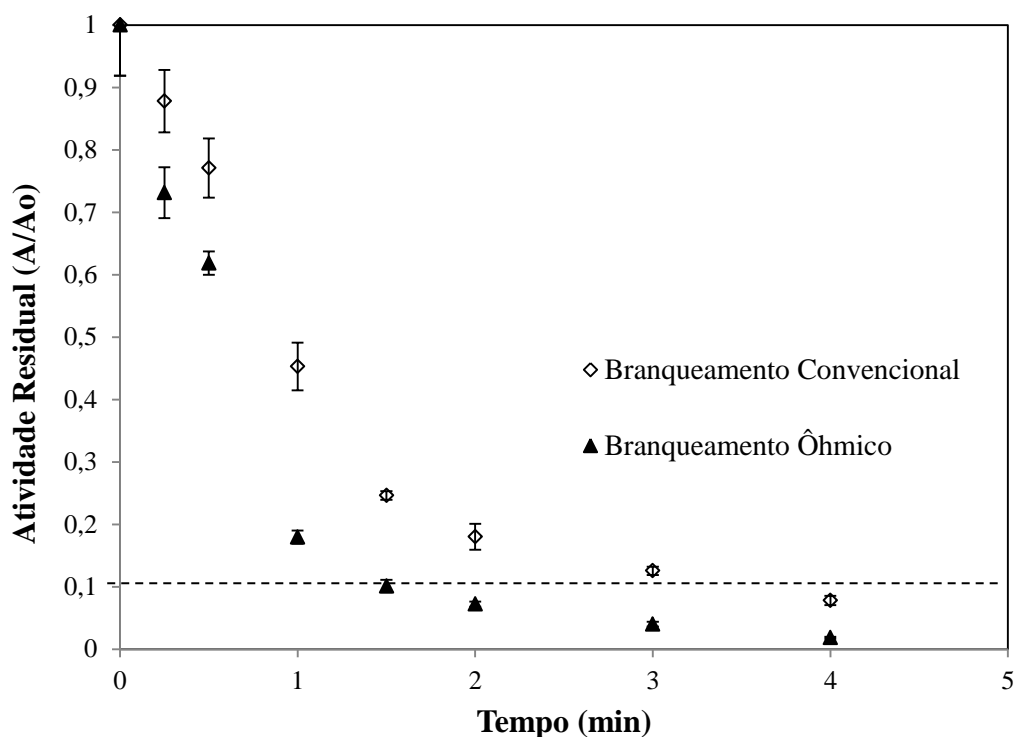


Figura 5.3 - Atividade enzimática residual da POD nos cubos da abóbora *Tetsukabuto* ao longo do tempo dos processos de branqueamento convencional e ôhmico a 80 °C.

De acordo com os comportamentos representados no gráfico da Figura 5.3, é possível verificar que o aquecimento ôhmico provoca uma destabilização mais pronunciada da enzima do que o tratamento convencional, tornando o processo de inativação térmica mais rápido. Ainda, é importante salientar que a redução em 90% da atividade da POD ocorreu após 2 minutos de branqueamento ôhmico e 4 minutos de branqueamento convencional, sendo que esses instantes de tempo foram selecionados para a análise posterior das variações de cor. Abaixo da linha tracejada disposta no gráfico, encontram-se os pontos onde foram obtidas reduções superiores a 90% na atividade da POD. De acordo com Bahçeci *et al.* (2005), a redução acima de 90% da atividade inicial da enzima utilizada como indicador de eficiência do processo de branqueamento é considerada satisfatória, uma vez que assegura a estabilidade do produto contra a degradação da qualidade e evita a exposição excessiva de atributos sensoriais e organolépticos ao tratamento térmico.

A Tabela 5.3 apresenta as faixas de valores de R^2 , χ^2 e RQEM encontrados para os modelos cinéticos de inativação enzimática aplicados usando os dois tratamentos térmicos: convencional e ôhmico.

Tabela 5.3 - Parâmetros estatísticos dos modelos cinéticos avaliados para prescrever a inativação da POD na abóbora *Tetsukabuto* via branqueamento convencional e ôhmico.

Modelo	R^2	χ^2	RQEM
	[Convencional; Ôhmico]	[Convencional; Ôhmico]	[Convencional; Ôhmico]
Primeira-ordem	[0,98; 0,98]	[0,0027; 0,0029]	[0,017; 0,0177]
Isoenzimas Distintas	[0,983; 0,987]	[0,0038; 0,0033]	[0,015; 0,014]
Duas-frações	[0,99; 0,981]	[0,0019; 0,0038]	[0,012; 0,017]
Conversão Fracionária	[0,984; 0,981]	[0,0030; 0,0038]	[0,015; 0,0173]
Multicomponentes de Primeira-ordem	[0,98; 0,98]	[0,0037; 0,004]	[0,017; 0,0177]
Distribuição de Weibull	[0,986; 0,986]	[0,0021; 0,0023]	[0,014; 0,014]

Conforme pode ser verificado na Tabela 5.3, os modelos cinéticos de primeira-ordem e de multicomponentes de primeira-ordem apresentaram os valores levemente mais baixos de R^2 e, em alguns casos, mais altos de χ^2 e RQEM. O modelo de primeira-ordem se fundamenta na suposição de que a ruptura de uma única ponte ou estrutura é suficiente para inativar as enzimas, fenômeno que aparenta ser muito simples para explicar o mecanismo de inativação dos biocatalisadores (Ladero, Santos e García-Ochoa, 2006; Shalini, Shivhare e Basu, 2008). Devido à presença de isoenzimas que possuem atividades catalíticas simultaneamente e com diferentes perfis de resistência térmica (Brochier, Mercali e Marczak, 2016; Chakraborty, Rao e Mishra, 2015), a inativação da POD é um processo complexo e que, portanto, apresenta desvio da cinética de primeira-ordem.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.3, o modelo de isoenzimas distintas apresentou um ajuste satisfatório dos dados experimentais. Entretanto, esse modelo não atendeu aos critérios físicos necessários para a aceitação de um modelo matemático, uma vez que parâmetros negativos da equação foram obtidos, conduzindo à rejeição do modelo. O modelo de conversão fracionária, por sua vez, apresentou resultados satisfatórios em termos dos parâmetros estatísticos considerados; entretanto, os valores de χ^2 e RQEM foram ligeiramente mais altos aos apresentados por outros modelos, por isso esse modelo não foi escolhido.

Ainda, a análise da Tabela 5.3 indica que os modelos de duas-frações e distribuição de Weibull apresentaram resultados satisfatórios em relação aos critérios estatísticos avaliados, sendo que ambos os modelos poderiam ser aplicados para descrever a cinética de inativação térmica da POD. De acordo com Schokker e van Boekel (1997) a seleção de um modelo depende do propósito do estudo, sendo que a modelagem matemática pode ser utilizada como uma ferramenta para elucidar o mecanismo de inativação enzimática. Além da equação de primeira-ordem, outros modelos cinéticos estatisticamente aceitáveis podem ser aplicados. Os modelos de duas frações e distribuição de Weibull sugerem a ocorrência de isoenzimas com diferentes perfis de resistências ao tratamento térmico. De fato, essas equações já foram utilizadas no ajuste da cinética de inativação da POD (Brochier, Mercali e Marczak, 2016; Rudra *et al.*, 2008; Shalini, Shivhare e Basu, 2008). Quando a modelagem é realizada para fins preditivos, Schokker e van Boekel (1997) recomendam que se opte pelo modelo que apresenta menor número de parâmetros, uma vez que se trata da equação mais fácil de ser aplicada, sendo mais estável e apresentando maior número de graus de liberdade (o que pode ser importante em situações onde o número de medições é pequeno). Conforme apresentado na Tabela 3.2, o modelo que satisfaz essa orientação é o de distribuição de Weibull, sendo este o escolhido para o ajuste da cinética de inativação da POD no presente estudo.

A Figura 5.4 mostra os valores experimentais (símbolos) de atividade residual plotada em função do tempo de tratamento, bem como os valores preditos (linhas) pelo modelo de Weibull. Por sua vez, a Figura 5.5 revela a paridade entre os dados experimentais e preditos.

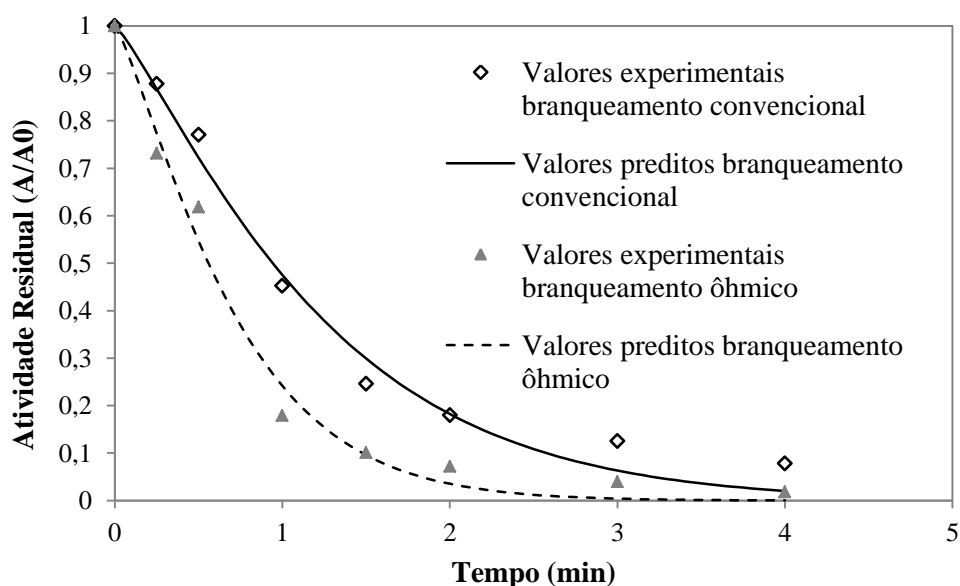


Figura 5.4 - Valores experimentais (símbolos) e preditos (linhas) da atividade residual da POD na abóbora *Tetsukabuto* em função do tempo de branqueamento convencional e ôhmico.

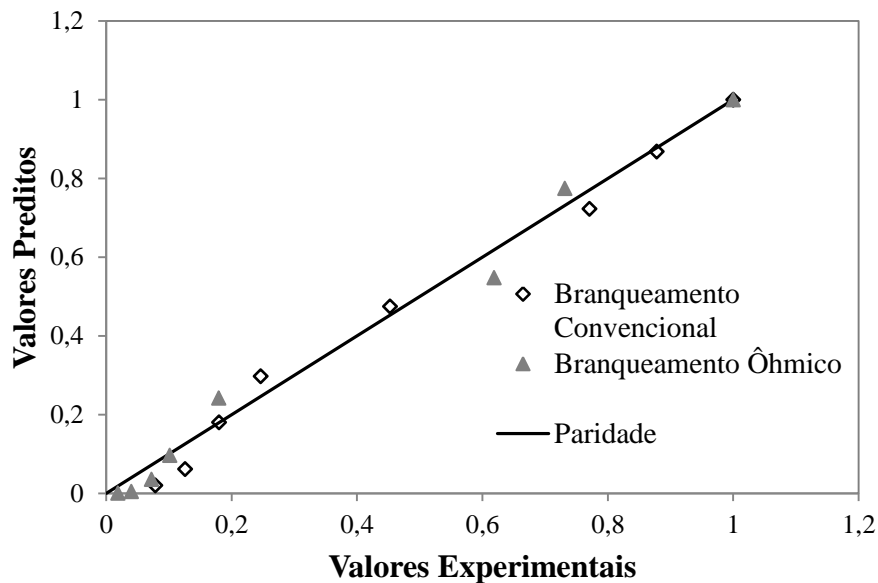


Figura 5.5 - Paridade entre os valores experimentais e preditos pelo modelo de distribuição de Weibull para descrever a cinética de inativação da POD na abóbora *Tetsukabuto*.

Verifica-se, através das Figuras 5.4 e 5.5, que o modelo de distribuição de Weibull descreve satisfatoriamente a cinética de inativação da POD sob as condições trabalhadas.

O modelo de distribuição de Weibull foi discutido por Peleg e Cole (1998) para descrever a curva de sobrevivência de micro-organismos. Algumas pesquisas aplicaram esse modelo para descrever a cinética de inativação enzimática (Brochier, Mercali e Marczak, 2016; Elez-Martínez, Aguiló-Aguayo e Martín-Belloso, 2006; Rojas *et al.*, 2017; Shalini, Shivhare e Basu, 2008; Shivhare *et al.*, 2009). Para propor este modelo, Peleg e Cole (1998) consideraram que organismos ou esporos individuais em uma população oferecem resistências distintas ao calor e que a curva de sobrevivência é a forma cumulativa de uma distribuição temporal de eventos letais.

O modelo de distribuição de Weibull é composto por dois parâmetros, b e n , conforme pode ser verificado na Tabela 3.2. O parâmetro n representa o formato da curva de distribuição, ao passo que b representa a sua escala (Shalini, Shivhare e Basu, 2008). Os valores estimados desses parâmetros para os processos convencional e ôhmico encontram-se disponíveis na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Parâmetros do modelo de distribuição de Weibull.

Parâmetro	Convencional	Ôhmico
b' (min ⁻ⁿ)	0,74 ± 0,03 ^b	1,419 ± 0,008 ^a
n	1,19 ± 0,02 ^a	1,23 ± 0,02 ^a

[†]Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre as médias ($p < 0,05$).

Valores de n menores do que 1 indicam que a curva de sobrevivência semi-logarítmica possui uma concavidade para cima, enquanto que n maior do que 1 sugere que a curva apresenta concavidade para baixo (Peleg e Cole, 1998). De acordo com Shalini, Shivhare e Basu (2008), quando $n < 1$ ocorre o chamado fenômeno de “cauda”, que indica a existência de uma fração enzimática extremamente resistente ao tratamento térmico. No presente trabalho, contudo, os valores do parâmetro n obtidos para as duas tecnologias avaliadas foram maiores do que 1, conforme pode ser confirmado na Tabela 5.4. Segundo Peleg e Penchina (2000), uma concavidade descendente na curva de sobrevivência microbiana indica que os micro-organismos sobreviventes são enfraquecidos pela exposição a um efeito letal (como o calor, por exemplo) e, portanto, é necessário um tempo progressivamente mais curto para destruí-los. Em outras palavras, isso significa que os micro-organismos sobreviventes de uma população vão gradativamente se tornando menos resistentes. Essa interpretação também pode ser utilizada para descrever o comportamento enzimático.

Em outros estudos realizados com enzimas, valores do parâmetro n do modelo de distribuição de Weibull maiores do que 1 também foram reportados. Shalini, Shivhare e Basu (2008), ao trabalharem com a inativação térmica da POD presente em folhas de menta, observaram que a curva de inativação apresentou uma concavidade para baixo quando temperaturas na faixa de 75 a 95 °C foram empregadas. Pankaj, Misra e Cullen (2013) investigaram a inativação da peroxidase presente em tomate mediante a aplicação de jato de plasma frio à pressão atmosférica baseado em descargas de barreira dielétrica, uma tecnologia emergente não-térmica que vem sendo estudada para a destruição de micro-organismos indesejáveis em alimentos. No estudo citado, os autores verificaram que o parâmetro de forma do modelo de distribuição de Weibull variou entre 1,48 e 2,0. Entretanto, como o fenômeno de cauda não pode ser explicado e como os valores dos erros estatísticos (RQEM) foram altos para esse modelo em algumas condições, os autores propuseram um modelo logístico para descrever a cinética de inativação enzimática. Assim, foi observado que a curva de inativação da POD seguiu um formato sigmoidal, semelhante ao verificado no presente trabalho.

Recentemente, Rojas *et al.* (2017) avaliaram a aplicação da tecnologia de ultrassom na inativação da POD presente em água de coco. Quando o ultrassom foi aplicado previamente ao tratamento térmico, os autores obtiveram valor de n do modelo de distribuição de Weibull igual a 1,08, o que indicou que a curva de inativação apresentou um formato levemente convexo, quase linear. Dessa forma, os autores consideraram que a população enzimática apresentou alta homogeneidade em termos de resistência térmica quando o ultrassom era aplicado como pré-tratamento.

Segundo Shalini, Shivhare e Basu (2008), o parâmetro b é característico de cada reação e representa a taxa de inativação enzimática: quanto maior o valor de b , mais rapidamente ocorre a degradação da enzima. De acordo com os dados que constam na Tabela 5.4, o parâmetro b foi significativamente mais alto ($p < 0,05$) para o branqueamento ôhmico do que para o convencional, indicando uma inativação mais rápida da enzima. Recentemente, Brochier, Mercali e Marczak (2016) observaram o mesmo efeito do aquecimento ôhmico conduzido a 80 °C e 25 V sobre a inativação da POD em caldo de cana; contudo, nas temperaturas de 70 e 75 °C não foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos investigados. No estudo conduzido pelos autores, também foi verificado que a distribuição de Weibull foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais em todas as condições avaliadas.

Içier, Yildiz e Baysal (2008) reportaram resultados distintos ao estudar a modelagem cinética da inativação via aquecimento ôhmico da polifenoloxidase (PPO) presente em suco de uva. Nesse estudo, os autores verificaram que a equação de primeira-ordem foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais. Ainda, foi observado que a temperatura crítica de inativação (temperatura em que a inativação se inicia) da PPO foi mais baixa em tensões mais altas (40 V/cm) do que em tensões mais baixas (20 e 30 V/cm), o que demonstra que ao se aumentar a intensidade do campo elétrico, o mecanismo de inativação enzimática se intensifica.

Embora a influência do campo elétrico sobre a atividade enzimática ainda não seja completamente compreendida, alguns autores tentaram explicar como esse fenômeno ocorre. Samaranayake e Sastry (2016) relataram que, quando um campo elétrico é aplicado, moléculas eletricamente carregadas como as enzimas podem se mover em resposta ao campo elétrico. Além disso, Castro *et al.* (2004a) descreveu que a presença do campo elétrico pode influenciar as reações bioquímicas envolvidas na desnaturação proteica através da mudança

dos espaços moleculares e aumento das reações inter-cadeias, o que pode ser uma hipótese válida na tentativa de elucidar os efeitos do aquecimento ôhmico sobre os biocatalisadores. Através do estudo realizado pelos autores, foi verificado que a perda de atividade das enzimas LOX e PPO foi aumentada quando o campo elétrico foi aplicado, enquanto que os parâmetros cinéticos envolvido na inativação da β -GAL, ALP e PEC não foram afetados. Os pesquisadores sugeriram que o campo elétrico pode ter atuado na remoção do grupo metálico prostético presente na estrutura da LOX e da PPO.

Nesse contexto, Jakób *et al.* (2010) verificaram que a aplicação do aquecimento ôhmico causou uma pequena mudança nos parâmetros cinéticos de inativação da pectina-metilesterase em sucos de frutas e da fosfatase alcalina no leite. Porém, foi atingida uma desestabilização significativa da fração da POD mais resistente ao tratamento térmico de sucos de vegetais. Através da análise da cinética de inativação, os pesquisadores observaram que a maior desestabilização não poderia ser diretamente associada ao efeito do aquecimento ôhmico sobre a conformação da enzima, mas sim às modificações de cargas na superfície do biocatalisador e no ambiente enzimático devido à ionização de componentes em solução e à distribuição de íons em um campo elétrico.

Os resultados reportados por Castro *et al.* (2004a) e Jakób *et al.* (2010) demonstram que as diferentes enzimas respondem de maneiras distintas ao campo elétrico. Enquanto a β -GAL, ALP e PEC não foram influenciadas pela aplicação do aquecimento ôhmico, a PPO, LOX e POD sofreram degradações mais pronunciadas quando o campo elétrico era empregado. É importante salientar que essas três enzimas possuem grupamentos metálicos em sua estrutura, e metais são bons condutores de eletricidade. Dessa forma, especula-se que o campo elétrico possa atuar removendo o grupo metálico prostético da estrutura dos biocatalisadores, retardando as reações catalisadas por essas enzimas. Essa hipótese, contudo, precisa ser melhor esclarecida.

Para melhor compreender os efeitos de ambas as tecnologias estudadas nesse trabalho sobre a inativação da POD, foram monitorados os perfis de temperaturas atingidos em função do tempo dos tratamentos para a solução salina e para os cubos, sendo esses históricos apresentados na Figura 5.6. As médias das temperaturas obtidas entre as medições resultaram em coeficientes de variação menores do que 7% entre dois experimentos aleatórios.

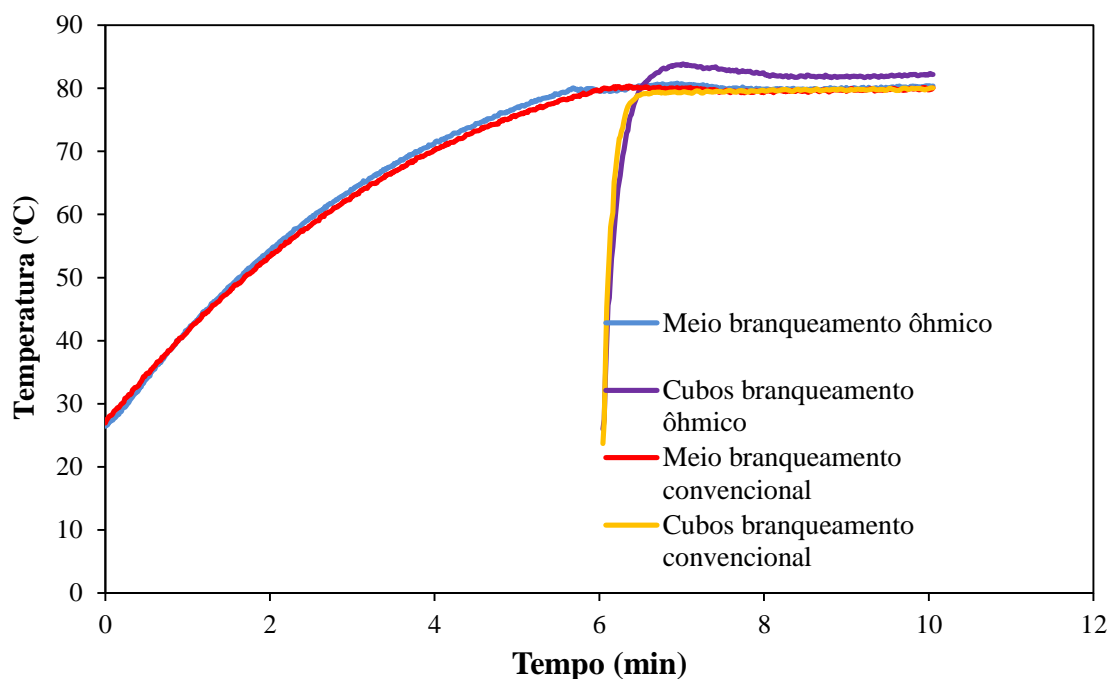


Figura 5.6 - Perfil de temperatura da solução salina durante o branqueamento convencional e ôhmico e dos cubos de abóbora durante o branqueamento convencional e ôhmico.

Observa-se que, para a solução salina, foram necessários aproximadamente 5 minutos para que se atingisse a temperatura de trabalho (80 °C), a partir da qual o sistema era ajustado para operar no branqueamento convencional ou ôhmico. Por outro lado, os cubos, quando adicionados, atingiram a temperatura desejada em aproximadamente 25 segundos. A Figura 5.6 ainda revela que os pedaços de abóbora, durante o branqueamento ôhmico, alcançaram temperaturas mais altas do que no processo convencional, chegando a até 84 °C, sendo essas distinções mais pronunciadas durante os instantes iniciais do processo. Especula-se que as diferenças no histórico de aquecimento possam contribuir para a inativação mais rápida da enzima frente à presença do campo elétrico. Apesar disso, considerou-se que as divergências entre os tratamentos são pequenas (inferiores a 5%), passíveis das variações que ocorrem em uma aplicação industrial, por exemplo. Por isso, o efeito causado pela eletricidade na inativação enzimática pode ser considerado.

Diante do comportamento descrito, é importante ressaltar que o objetivo inicial dessa etapa do trabalho era avaliar se o aquecimento ôhmico promoveria alguma diferença na rapidez com que a POD é degradada. Primeiramente, tentou-se aquecer os cubos desde o início do processo juntamente com a solução salina. Contudo, observou-se que, ao se atingir a temperatura de estudo, a atividade da enzima já estava muito baixa e que, ao longo da fase

isotérmica, ocorria desintegração demasiada dos pedaços. Dessa forma, tentou-se simular os processos de branqueamento conforme eles são aplicados na indústria, o que mostrou ser mais adequado para o acompanhamento da inativação da POD.

Alguns estudos voltados para a inativação de enzimas conduzem os experimentos de forma que os históricos de temperatura sejam equivalente para o tratamento convencional e ôhmico, o que permite eliminar a influência térmica e atribuir as diferenças entre os resultados aos efeitos não-térmicos (Brochier, Mercali e Marczak, 2016; Castro *et al.*, 2004a). Essas pesquisas foram realizadas utilizando amostras líquidas, ou seja, sistemas compostos por apenas uma fase. Entretanto, o trabalho com misturas multifásicas é mais complexo, e não é do nosso conhecimento que existam na literatura investigações que tenham igualado os perfis térmicos de processos convencionais e ôhmicos para esses sistemas. Conforme pode ser observado na Figura 5.6, a taxa de aquecimento dos pedaços durante ambos os tratamentos foi praticamente a mesma, o que pode ser útil para investigações posteriores que busquem melhorar os perfis de temperatura de misturas sólido-líquidas submetidas às duas tecnologias de branqueamento, tornando-as equivalentes.

Neste contexto, é importante discutir sobre os resultados observados no estudo conduzido por Guida *et al.* (2013). Ao avaliar a influência do branqueamento convencional e ôhmico sobre a degradação da PPO e da POD em alcachofras imersas em uma solução salina, foi verificado que ambas as enzimas foram inativadas de forma mais rápida quando o campo elétrico era aplicado. Os autores conduziram o aquecimento ôhmico a 80 °C, enquanto que no processo convencional a temperatura máxima atingida no centro da amostra foi de aproximadamente 90 °C. O acompanhamento dos históricos de temperatura revelou que as amostras tratadas ôhmicamente levaram 120 segundos para atingir 80 °C, sendo mantidas nessa temperatura por até 300 segundos. Por outro lado, no tratamento convencional foram necessários 360 segundos para se atingir a mesma temperatura no centro das alcachofras. Segundo os autores, a inativação mais rápida das enzimas pode estar associada ao aquecimento mais uniforme promovido pelo tratamento ôhmico. É importante salientar ainda que, nesse estudo, as alcachofras permaneceram mais tempo em contato com altas temperaturas quando submetidas à tecnologia elétrica, o que pode contribuir para as diferenças observadas.

No presente trabalho, os resultados discutidos demonstraram que o aquecimento ôhmico afetou significativamente a cinética de inativação da POD, tornando esse processo

mais rápido. Ainda, é importante salientar que o emprego da tecnologia elétrica garantiu a redução de 90% da atividade enzimática inicial em metade do tempo necessário para que o mesmo grau de inativação fosse atingido com o processo convencional. Essa verificação, somada aos dados descritos na literatura, indicam que a tecnologia de aquecimento ôhmico pode ser eficientemente empregada para reduzir as reações enzimáticas indesejáveis em alimentos, garantindo a manutenção da estabilidade do produto em processos posteriores ao branqueamento.

5.2.3 Variação de Cor

A cor é um dos atributos mais importantes que o consumidor considera ao determinar a aceitabilidade dos alimentos. A Tabela 5.5 revela as variações nos parâmetros de cor da abóbora *Tetsukabuto* decorrentes da aplicação dos processos de branqueamento convencional e ôhmico. Cabe salientar que a avaliação da cor foi realizada após 2 minutos de aquecimento ôhmico e 4 minutos de branqueamento convencional, uma vez que essas condições resultaram na redução de 90% da atividade inicial da POD.

Tabela 5.5 - Variações de cor da abóbora *Tetsukabuto* submetida aos processos de branqueamento convencional e ôhmico.

Parâmetros de Cor	<i>In Natura</i>	Branqueamento Convencional	Branqueamento Ôhmico
L^*	51,26 ± 3,65 ^{a1}	48,75 ± 2,76 ^a	47,98 ± 1,45 ^a
a^*	12,07 ± 2,15 ^a	8,40 ± 2,18 ^b	8,00 ± 1,52 ^b
b^*	23,46 ± 5,53 ^a	20,50 ± 6,71 ^a	17,67 ± 3,09 ^a
C_{ab}^*	26,40 ± 5,85 ^a	22,18 ± 6,85 ^a	19,41 ± 3,36 ^a
h_{ab}	62,49° ± 2,00 ^a	67,25° ± 2,51 ^a	65,61° ± 2,16 ^a
ΔE^*	-	8,04 ± 4,52 ^a	7,93 ± 3,44 ^a

¹Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre as médias ($p < 0,05$).

Os parâmetros apresentados na Tabela 5.5 indicam que a cor da abóbora *Tetsukabuto* é amarela intensa, consequência da alta concentração de carotenoides na hortaliça. A grande variabilidade dos dados (acima de 10%) é resultante da variabilidade entre as abóboras usadas, mesmo tendo sido escolhidas aquelas de coloração da polpa mais próxima.

O parâmetro de cor L^* está relacionado com a luminosidade das amostras, sendo que essa propriedade varia de 0 (negro absoluto) a 100 (branco absoluto). Segundo Fustier *et al.* (2011) diferentes mecanismos podem estar associados ao escurecimento não-enzimático de alimentos, tais como as reações entre aminoácidos e açúcares (reação de Maillard), a

degradação aeróbica e anaeróbica do ácido ascórbico e reações de compostos carbonil para produzir pigmentos marrons. Entretanto, de acordo com os dados disponíveis na Tabela 5.5, é possível verificar que o parâmetro L^* não foi afetado pelo tratamento térmico das abóboras, independente da técnica de branqueamento aplicada. Esse resultado pode indicar que os tempos de branqueamento necessários para provocar a redução da atividade inicial da POD em 90% não foram suficientes para causar escurecimento significativo das amostras.

A análise das coordenadas de cor a^* e b^* pode fornecer informações valiosas a respeito do grau de degradação de pigmentos presentes em alimentos devido à aplicação de um tratamento térmico. As abóboras são alimentos ricos em carotenoides, micronutrientes que conferem a cor característica dessas hortaliças. O tratamento térmico dos alimentos pode provocar a isomerização e/ou a oxidação desses compostos, sendo a perda de cor uma consequência importante das reações de degradação (Rodriguez-Amaya, 2001). No artigo de revisão elaborado por Sant'Anna *et al.* (2013) são apontadas pesquisas que indicam uma alta correlação entre os carotenoides e as coordenadas de cor, sendo que esses micronutrientes podem ser agrupados no plano a^*b^* de acordo com o número de ligações duplas conjugadas (Melendez-Martinez *et al.*, 2007). Conforme pode ser observado na Tabela 5.5, o parâmetro de cor a^* reduziu significativamente após a aplicação das tecnologias de branqueamento. Entretanto, o parâmetro de cor b^* não foi afetado após a aplicação dos tratamentos.

Além da avaliação do valor de L^* e das coordenadas cromáticas a^* e b^* , foram determinados os parâmetros C_{ab}^* , h_{ab} e ΔE^* . O cálculo desses parâmetros é uma forma de quantificar as variações de cor em uma amostra submetida a algum tratamento.

O parâmetro de cor C_{ab}^* (croma) confere informações a respeito da vivacidade ou saturação da cor de uma amostra, sendo uma medida que relaciona os parâmetros a^* e b^* . O valor de C_{ab}^* é 0 no centro do plano cromático e aumenta à medida que os parâmetros a^* e b^* se distanciam da origem (Minolta, 1998). Conforme pode ser observado na Tabela 5.5, os tratamentos investigados não provocaram reduções significativas do parâmetro C_{ab}^* . Esse resultado indica que as amostras submetidas tanto ao campo elétrico quanto ao processamento convencional não sofreram perdas acentuadas da vivacidade da cor.

O ângulo de tonalidade h_{ab} é medido em uma escala que varia de 0 a 360° e indica a localização da amostra no plano cromático. De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.5, a cor dos cubos de abóbora *in natura* e após os tratamentos térmicos está localizada no

primeiro quadrante do plano cromático. Ainda, é possível observar que o valor de h_{ab} aumentou sutilmente após a aplicação das tecnologias, porém essa variação não foi significativa. Ao contrário do que foi observado no presente trabalho, Guida *et al.*, (2013) verificaram um decréscimo do valor de h_{ab} durante a aplicação dos tratamentos convencional e ôhmico em alcachofras. Entretanto, os autores observaram que o aquecimento ôhmico causou modificações menos severas na cor das amostras.

A diferença total da cor (ΔE^*) é um parâmetro que inclui os valores de L^* , a^* e b^* . O cálculo desse parâmetro é útil para determinar se a variação na cor decorrente da submissão da amostra a algum tratamento é visível ao olho humano. De acordo com Gonnet (1998), valores de ΔE^* iguais ou superiores a 1 indicam que as mudanças do atributo ‘cor’ podem ser perceptíveis. Conforme pode ser observado na Tabela 5.5, os branqueamentos convencional e ôhmico das abóboras conduziram a mudanças de cor detectáveis pelos consumidores, o que é um importante indicativo da qualidade sensorial das amostras. Esse resultado pode estar relacionado à variação verificada no parâmetro a^* das abóboras, além da variabilidade entre as amostras.

A redução dos valores do parâmetro a^* somada aos valores obtidos de ΔE^* pode indicar a ocorrência de modificações no perfil dos carotenoides presentes na abóbora *Tetsukabuto*. Segundo Rodriguez-Amaya, Kimura e Amaya-Farfan (2008) a isomerização *trans/cis* dos carotenoides pode induzir a uma rápida mudança de cor nos alimentos. No entanto, a oxidação desses compostos pode acarretar variações mais agressivas no atributo cor. Gonçalves *et al.* (2007) relataram resultados mais severos ao estudar o branqueamento da abóbora *C. maxima* em diferentes temperaturas. No trabalho citado, os autores descreveram que as amostras se tornaram mais escuras, menos amareladas, menos avermelhadas e menos vívidas ao longo do tempo dos tratamentos. No entanto, os processos de branqueamento foram conduzidos por até 50 minutos, enquanto que, no presente trabalho, as abóboras foram branqueadas por apenas alguns minutos. Dessa forma, uma vez que nessa pesquisa a vivacidade da cor (representada pelo índice C_{ab}^*) não sofreu variações significativas, concluiu-se que as mudanças no atributo ‘cor’ dependem da extensão com a qual o tratamento térmico é conduzido.

Embora tenham sido observadas variações na cor das abóboras após a aplicação dos tratamentos térmicos, pode-se considerar que tais mudanças não foram significativas (exceto para os parâmetros a^* e ΔE^*) e, dessa forma, não foi comprometida a qualidade global da cor

do produto. Essa verificação pode indicar a ocorrência de isomerização das xantofilas presentes em grandes quantidades na *Tetsukabuto*. Neste contexto, Ahmed, Shivhare e Sandhu (2002) investigaram a cinética de degradação térmica de carotenoides e da cor de purê de mamão. Neste trabalho, os autores obtiveram altos coeficientes de regressão (entre 0,994 e 0,997 nas diferentes temperaturas estudadas) da equação que relaciona a degradação da cor com a degradação dos carotenoides. Dessa forma, os autores concluíram que a análise da cor visual pode ser adequadamente realizada para estimar o conteúdo de carotenoides durante o tratamento térmico de purê de mamão. Ainda, os autores observaram um decréscimo na concentração de carotenoides e nos parâmetros de cor das amostras ao longo do tratamento térmico, sendo essas variações ajustadas pelo modelo de primeira-ordem.

Além do efeito do tratamento térmico, as variações dos parâmetros a^* e ΔE^* dos cubos de abóbora podem estar associadas às reações de eletrólise que ocorrem na superfície dos eletrodos quando o aquecimento ôhmico é aplicado, fator que pode intensificar a degradação dos carotenoides presentes na amostra. De acordo com Samaranayake e Sastry (2014), a eletrólise ocorre quando baixas frequências do aquecimento ôhmico são empregadas. Durante a eletrólise, a água é convertida em gás hidrogênio e oxigênio, o qual pode reagir com carotenoides e causar a oxidação desses micronutrientes, o que pode induzir às alterações na cor dos cubos de abóbora.

Mercali *et al.* (2014) investigaram o tratamento térmico de polpa de acerola via tecnologia convencional e ôhmica. Para isso, as amostras foram tratadas termicamente a 85 °C por 2 horas, sendo que no aquecimento ôhmico a tensão aplicada foi equivalente a 30 V. No trabalho citado, os históricos de temperatura das amostras tratadas convencional ou ohmicamente foram igualados, possibilitando atribuir quaisquer diferenças nos resultados aos efeitos não-térmicos da eletricidade. Além da degradação do ácido ascórbico, os autores estudaram as mudanças de cor resultantes da aplicação dos tratamentos, sendo investigado o efeito de diferentes frequências do aquecimento ôhmico sobre o atributo ‘cor’ das amostras. Nesse trabalho, os valores dos parâmetros L^* , a^* , b^* e ΔE^* foram ajustados ao modelo cinético de primeira-ordem. Os autores observaram que os experimentos conduzidos na frequência mais baixa (10 Hz) causaram as maiores variações de cor da amostra, o que pode ser atribuído à ocorrência de reações eletroquímicas que aceleram a degradação dos pigmentos presentes na polpa de acerola. Por outro lado, não foram detectadas mudanças significativas nos parâmetros de cor quando frequências mais altas eram aplicadas ou quando o experimento convencional foi conduzido.

Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que, embora a cor dos cubos de abóbora tenha sido visivelmente modificada com a aplicação dos tratamentos convencional e ôhmico, tais variações não comprometeram a qualidade global da cor das amostras. Dessa forma, pode-se sugerir o emprego do aquecimento ôhmico para a inativação da POD presente na abóbora *Tetsukabuto* com mínimas modificações do atributo *cor* da hortaliça.

5.3 Segunda Etapa – Tratamento Térmico de Creme de Abóbora

5.3.1 Caracterização do Creme de Abóbora

O creme de abóbora foi preparado através do branqueamento realizado em autoclave com uso de vapor de água e posterior processo de trituração e diluição em água (1:1). A consistência apresentada pelo produto o torna atrativo para ser ofertado ao consumidor como uma sopa cremosa, por exemplo. A Tabela 5.6 revela as características do creme de abóbora produzido.

Tabela 5.6 – Valores de umidade, pH, condutividade elétrica, carotenoides totais e parâmetros de cor do creme da abóbora *Tetsukabuto*.

Componente	Valor
Umidade (%)	93,21 ± 0,04
pH	6,29 ± 0,05
Condutividade Elétrica (S/m, 18 °C)	0,546 ± 0,002
Carotenoides Totais (µg/g) – b.s. ¹	1044 ± 31
Parâmetros de cor	
<i>L</i> *	41,72 ± 0,35
<i>a</i> *	4,00 ± 0,07
<i>b</i> *	25,32 ± 0,12

¹b.s. = base seca

Conforme se esperava, o creme de abóbora apresentou alta umidade. Apesar de a *Tetsukabuto* possuir uma polpa menos úmida se comparada com outras variedades de abóbora (Taco, 2011), durante o branqueamento com vapor ocorre absorção de água nas fatias tratadas. Além disso, foi necessário diluir o purê em água destilada, de forma a garantir a agitação completa da amostra durante os experimentos de pasteurização. Assim como constatado na avaliação dos cubos de abóbora, a alta umidade somada ao pH muito próximo da neutralidade colocam em risco a segurança microbiológica do produto, confirmando que o

mesmo precisa ser submetido a um tratamento adicional.

A Tabela 5.6 revela que é alta a concentração de carotenoides totais no creme de abóbora, conforme era esperado. Se comparado o teor dos pigmentos encontrados no creme ao valor verificado nos cubos de abóbora ($864 \pm 109 \mu\text{g}$ de luteína/g, em base seca), pode-se considerar que ocorreu um aumento na concentração dos micronutrientes após a produção do creme de abóbora. Além das variações naturais causadas por condições ambientais e climáticas entre diferentes lotes, o aumento no teor dos pigmentos pode estar associado ao emprego do tratamento térmico, o qual pode facilitar a extração dos carotenoides. Neste contexto, Dos Reis *et al.* (2015) também observaram que o processamento com vapor causou aumento na concentração de carotenoides totais, β -caroteno, luteína e vitamina A em brócolis se comparado à amostra *in natura* e com outras técnicas de cozimento.

De acordo com os resultados obtidos para os parâmetros L^* , a^* e b^* , a tonalidade do creme pode ser caracterizada como amarelada/alaranjada, o que pode ser relacionado à alta concentração de carotenoides totais no produto. Provesi (2010) avaliou as variações de cor de purês de das abóboras *C. maxima* e *C. moschata* ao longo de 180 dias de estocagem, sendo que para o parâmetro L^* o autor verificou valores iniciais entre 42,7 e 45,2, e para os parâmetros a^* e b^* os dados iniciais estiveram entre 6,54 e 8,57 e entre 29,7 e 31,87, respectivamente. As diferenças observadas entre esses dados e os valores encontrados no presente estudo para a^* e b^* podem ser atribuídas à variedade distinta da abóbora avaliada, além da diluição promovida para obtenção do creme.

A condutividade elétrica é o parâmetro que informa sobre a habilidade de um material de conduzir a corrente elétrica, sendo uma medida da mobilidade dos íons presentes no creme de abóbora. Embora tenha sido diluído, procedimento que pode reduzir os valores dessa grandeza, o creme apresentou condutividade elétrica superior a 0,05 S/m a 18 °C, sendo esse um valor considerado satisfatório para a aplicação do aquecimento ôhmico (Goullieux e Pain, 2005).

A Figura 5.7 apresenta o comportamento da condutividade elétrica do creme de abóbora com o aumento de temperatura. Os valores representam a média obtida entre três repetições, sendo que os coeficientes de variação atingidos em todas as triplicatas foram sempre inferiores a 5%.

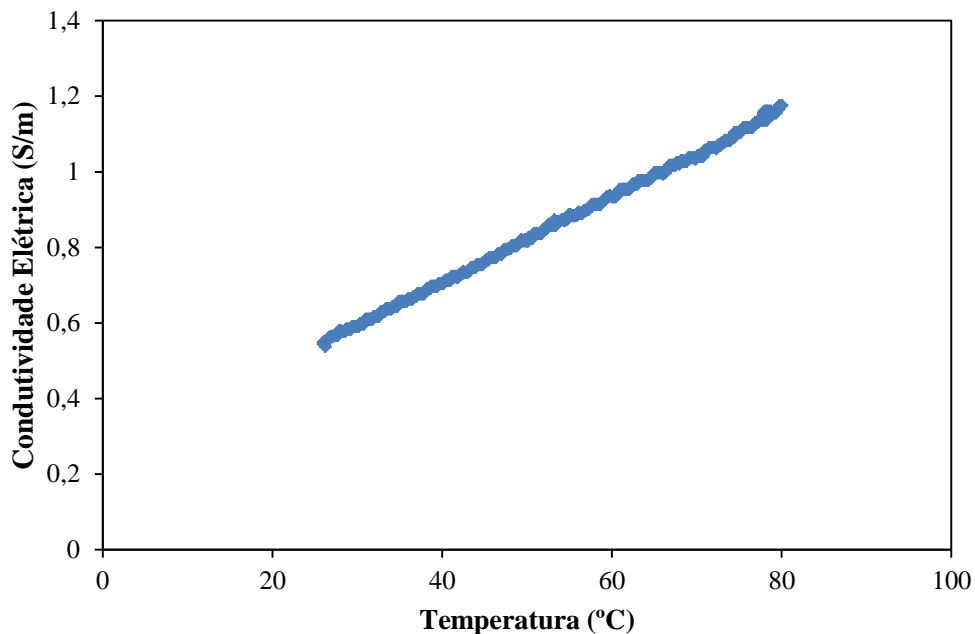


Figura 5.7 - Condutividade elétrica do creme de abóbora em função da temperatura.

Conforme era esperado, a condutividade elétrica do produto aumentou linearmente com a temperatura. De acordo com Zareifard *et al.* (2014b) esse perfil pode ser atribuído ao aumento da mobilidade dos íons em temperaturas mais altas. Isso ocorre devido às mudanças estruturais que se verificam nos tecidos, tais como ruptura da parede celular, expulsão de bolhas de gás não-condutivas, amolecimento e redução da viscosidade (Zareifard *et al.*, 2014b). Esse comportamento revela que o aquecimento ôhmico é mais promissor se aplicado em condições de temperatura mais altas.

5.3.2 Perfil de Aquecimento

A Figura 5.8 apresenta os perfis de aquecimento obtidos durante a aplicação de ambas as tecnologias estudadas para a pasteurização do creme de abóbora. Os históricos representam as médias obtidas entre duas repetições de cada experimento (convencional ou ôhmico). Os coeficientes de variação obtidos entre os experimentos foram sempre inferiores a 12%.

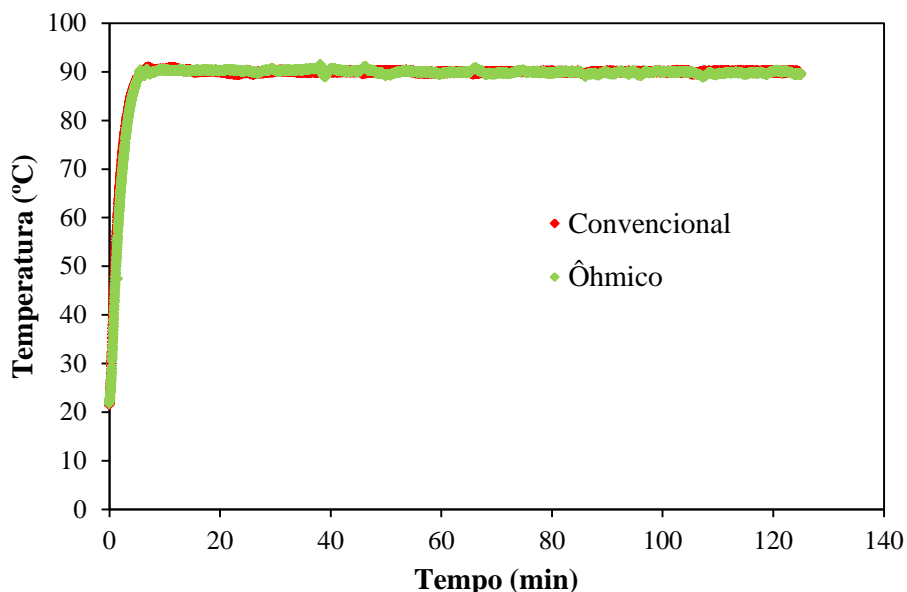


Figura 5.8 - Perfil de temperatura do creme de abóbora durante a pasteurização convencional e ôhmica.

O comportamento observado na Figura 5.8 revela que foi possível obter coincidência entre os históricos de temperatura atingidos durante os tratamentos térmicos, tanto na fase de aquecimento quanto na fase de manutenção. Essa constatação permite descartar a influência térmica sobre os parâmetros de qualidade avaliados, tornando possível atribuir as diferenças verificadas entre as análises aos efeitos não-térmicos da eletricidade. Ainda, observa-se que o período de aquecimento foi de aproximadamente 5,5 minutos até se alcançar a temperatura de trabalho (90 °C).

5.3.3 Degradação dos Carotenoides Totais

Os dados referentes à avaliação do conteúdo total de carotenoides no instante 0 dos tratamentos (ao atingir 90 °C) e após 120 minutos estão sumarizados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Degradação de carotenoides após a pasteurização convencional e ôhmica do creme de abóbora.

Tratamento	0 min	120 min	Degradação (%)
	C (µg luteína.g ⁻¹ b.s. ¹)	C (µg luteína.g ⁻¹ b.s.)	
Convencional	1012 ± 63 ^{aA2}	810 ± 22 ^{aB}	19,9 ± 2,2 ^a
Ôhmico	1000 ± 44 ^{aA}	814 ± 26 ^{aB}	18,7 ± 2,6 ^a

¹b.s. = base seca. ²Letras minúsculas iguais na mesma coluna indicam não haver diferença significativa entre as médias (p > 0,05). Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam a ocorrência de diferenças significativas entre as médias (p < 0,05).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.6, o teor de carotenoides totais no creme de abóbora controle (ou seja, em amostras que não foram submetidas às tecnologias de pasteurização) foi equivalente a 1044 ± 31 μg de luteína/g de amostra em base seca. Uma vez que o aquecimento foi aplicado, observou-se que a concentração de carotenoides totais no creme de abóbora sofreu um sutil decréscimo durante o tempo necessário para que se atingisse a condição de 90 °C. A degradação de carotenoides nos alimentos é dependente da extensão com a qual o tratamento térmico é conduzido. Dessa forma, os resultados observados indicam que o tempo necessário para se atingir a temperatura de trabalho (5,5 minutos e 90 °C) não foi suficiente para provocar uma desestabilização acentuada no conteúdo dos pigmentos.

A Tabela 5.7 revela que, após 120 minutos de pasteurização convencional ou ôhmica, ocorreu um decréscimo significativo ($p < 0,05$) no teor de carotenoides presentes no creme de abóbora, sendo que essa alteração correspondeu a uma redução de aproximadamente 19% em ambos os processos. Esses resultados podem estar relacionados à oxidação dos compostos, reação que pode ser catalisada por agentes como luz, enzimas, quantidade de oxigênio dissolvido no meio, presença de metais e de ácidos, severidade do tratamento (Rodríguez-Amaya, 2001), entre outros. Entretanto, não foram observadas diferenças significativas ($p > 0,05$) entre as tecnologias estudadas, o que sugere que não houve um efeito negativo adicional do campo elétrico sobre os pigmentos.

Conforme visualizado na análise do perfil de carotenoides (seção 5.1.1), a abóbora *Tetsukabuto* é rica em luteína e outras xantofilas. Devido à presença de oxigênio em sua estrutura, as moléculas de xantofilas são menos estáveis ao tratamento térmico do que os carotenos, sendo facilmente degradadas. Provesi, Dias e Amante (2011) demonstraram que os tratamentos térmicos conduzidos para a produção de purê da abóbora *C. maxima* conduziram a uma redução significativa no teor de luteína e violaxantina. No caso do purê da abóbora *C. moschata*, a violaxantina desapareceu completamente após o processamento; a concentração de ζ -caroteno também foi reduzida; no entanto, a luteína não sofreu reduções significativas. Ainda, os autores observaram que as perdas foram mais pronunciadas durante o cozimento (conduzido a 100 °C por 20 minutos) do que durante a posterior esterilização dos purês (121 °C por 20 minutos). No presente trabalho, não foi possível realizar a investigação do perfil de carotenoides antes e após os tratamentos térmicos, mas acredita-se que o branqueamento possa ter resultado em modificações na estrutura das xantofilas. Não obstante, a pasteurização pode ter provocado perdas consideráveis desses compostos e dos carotenos,

resultando no decréscimo significativo do conteúdo total de carotenoides observado após a aplicação de ambas as tecnologias.

Diferente do resultado observado nessa pesquisa, Achir *et al.* (2016) relataram que a pasteurização ôhmica foi menos agressiva aos carotenoides presentes em sucos de frutas cítricas do que o tratamento térmico convencional. Ao avaliar o perfil dos compostos, os autores verificaram que os carotenos foram preservados, independente da tecnologia de pasteurização empregada. Contudo, as xantofilas, moléculas mais sensíveis ao calor, sofreram degradação diante da exposição ao tratamento convencional, sendo menos afetadas quando o campo elétrico era aplicado. No trabalho citado, uma vez que foi possível atingir os valores de pasteurização de forma mais rápida com o aquecimento ôhmico, os sucos ficaram mais tempo submetidos ao processo tradicional, o que pode ter causado a degradação dos pigmentos em maior extensão.

Rodriguez-Amaya (2001) explica que as perdas de carotenoides ocasionadas pelo processamento de alimentos dependem da magnitude do tratamento térmico aplicado. No presente estudo, as combinações de tempo e temperatura foram suficientes para produzir mudanças significativas na concentração desses compostos no creme de abóbora. Resultados distintos foram observados por Jaeschke, Marczak e Mercali (2016), que avaliaram o teor de carotenoides totais após os tratamentos convencional e ôhmico de polpa de acerola submetida a diferentes temperaturas. No estudo citado, a concentração dos pigmentos foi analisada após a submissão das amostras a 90 e 95 °C por 50 minutos, sendo que no aquecimento ôhmico a tensão aplicada foi equivalente a 30 V. Segundo os autores, a baixa degradação dos carotenoides pode ser associada ao baixo teor de oxigênio dissolvido no meio, sendo que essa molécula pode ter sido preferencialmente consumida pelas antocianinas também presentes na acerola.

Embora no presente trabalho tenham sido observadas perdas no teor de carotenoides, elas foram menos intensas do que as relatadas por Fratianni, Cinquanta e Panfili (2010) ao estudar a aplicação da tecnologia de micro-ondas para o processamento de suco de laranja. Os autores investigaram diferentes condições de tempo e temperatura, tendo constatado um decréscimo de 50% de quase todos os carotenoides no suco quando o tratamento era aplicado a 85 °C por 1 minuto, o que resultou em redução semelhante do conteúdo total dos pigmentos.

Apesar de não ter sido identificado um efeito não-térmico sobre a degradação de

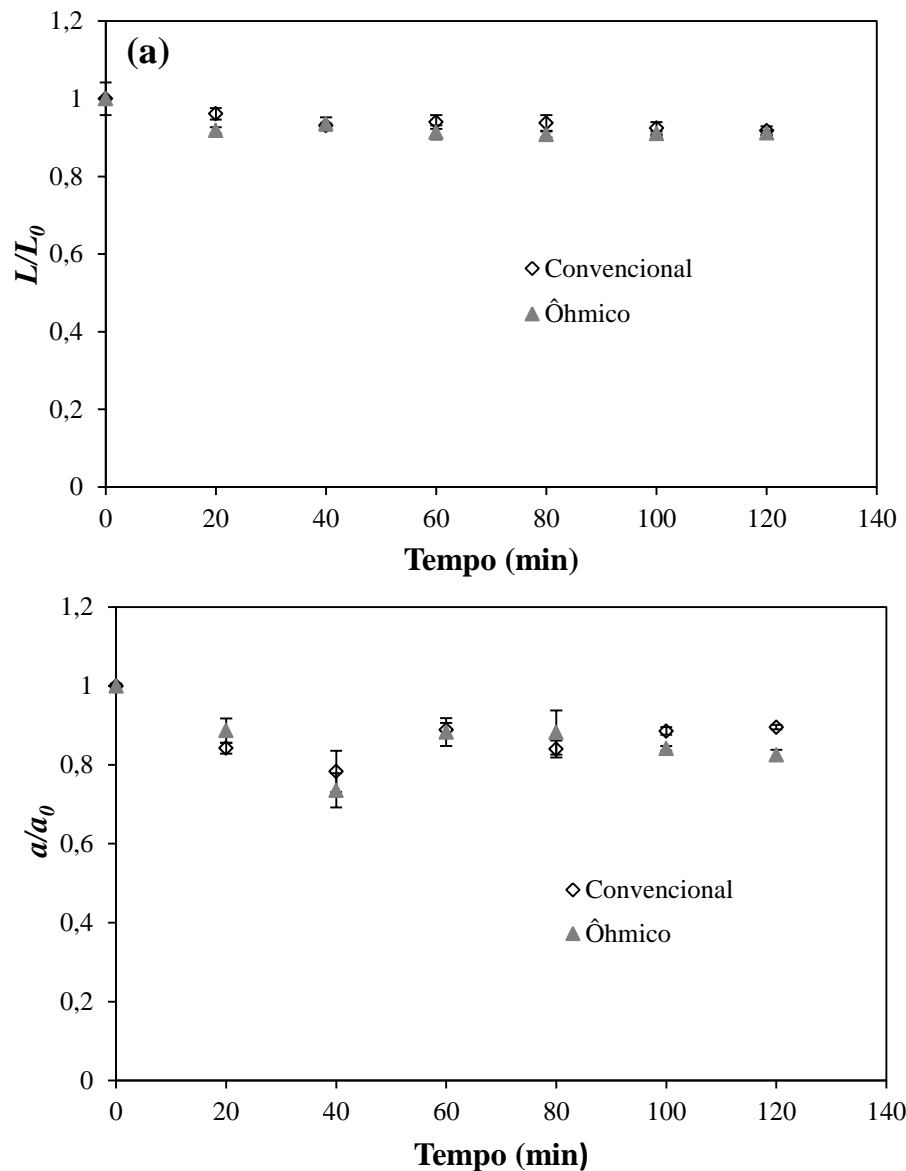
carotenoides, é importante ressaltar que as reações de eletrólise que ocorrem na superfície dos eletrodos podem catalisar a oxidação de substâncias presentes nos alimentos, em especial quando baixas frequências são aplicadas (50 a 60 Hz) (Samaranayake e Sastry, 2014). Devido ao seu alto grau de insaturação, os carotenoides são moléculas facilmente degradadas pelos produtos de reações eletrolíticas. Entretanto, no presente estudo, não foi observada a deposição de compostos escuros nos eletrodos após a aplicação do campo elétrico, ao contrário do que foi verificado por Sarkis *et al.* (2013) ao avaliar a degradação de antocianinas em polpa de mirtilo. Logo, as reações eletrolíticas podem não ter sido suficientes para provocar maiores perdas no teor de carotenoides do creme de abóbora. Essa constatação pode estar relacionada à baixa tensão utilizada (47 V), sendo que a eletrólise ocorre de forma mais acentuada quando altas tensões são aplicadas. De acordo com Assiry, Sastry e Samaranayake (2003), o uso de materiais inertes nos eletrodos e aplicação de altas frequências podem controlar as reações eletrolíticas que contaminam os alimentos.

Durante as etapas de planejamento dessa pesquisa, pretendia-se estudar diferentes condições de temperatura e tensão para melhor elucidar as consequências da aplicação do aquecimento ôhmico sobre a disponibilidade de carotenoides em produtos alimentícios. Embora tenha se observado uma redução significativa desses compostos, considerou-se que as variações foram pequenas, uma vez que condições extremas do tratamento térmico foram empregadas (90 °C por 2 horas). Em termos de aplicação industrial, é pouco provável que se conduza a pasteurização por 120 minutos, sendo essa condição escolhida apenas para a verificação da degradação dos pigmentos no creme de abóbora. Assim, uma vez que temperaturas mais baixas provavelmente causariam efeitos menos agressivos aos carotenoides, condições mais brandas dos processos não foram investigadas. Além disso, não foi possível investigar o efeito de tensões mais altas sobre os carotenoides. Uma vez que a condutividade elétrica do creme de abóbora é alta, a aplicação de altas tensões culminava em correntes elétricas próximas a 5 A, condição limite do equipamento.

5.3.4 Degradação da Cor

A análise das variações de cor consiste em uma forma prática e rápida de monitorar indiretamente as alterações que os tratamentos térmicos podem causar em pigmentos como os carotenoides. No artigo de revisão elaborado por Sant'Anna *et al.* (2013), foram citados alguns estudos que mostraram uma correlação satisfatória entre os parâmetros *CIELab* e a

presença de compostos bioativos corados em uma ampla gama de alimentos. Uma vez que os procedimentos a serem tomados para a determinação de carotenoides totais são demorados e trabalhosos, optou-se nessa pesquisa por acompanhar as mudanças dos parâmetros de cor ao longo do tempo da pasteurização convencional ou ôhmica. Assim, a Figura 5.9 apresenta as variações dos parâmetros L^* , a^* e b^* no creme de abóbora ao longo do tempo de tratamento ôhmico e convencional. Os resultados obtidos foram normalizados em relação aos valores dos parâmetros observados no instante inicial ($t = 0$) dos tratamentos.



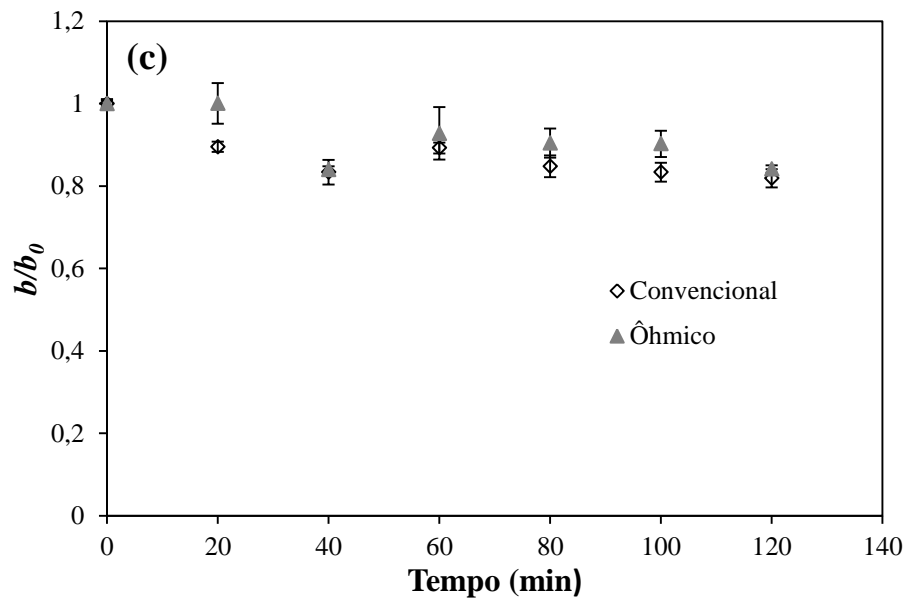


Figura 5.9 - Variação dos parâmetros de cor ao longo da pasteurização convencional e ôhmica do creme de abóbora *Tetsukabuto*: (a) parâmetro L^* ; (b) parâmetro a^* ; (c) parâmetro b^* .

De acordo com a Figura 5.9 (a), é possível observar que o parâmetro de cor L^* foi sutilmente reduzido durante os 20 minutos iniciais dos processos e permaneceu constante nos instantes seguintes. Esse resultado é semelhante ao que foi verificado por Jaeschke, Marczak e Mercali (2016) no estudo do tratamento térmico convencional e ôhmico de polpa de acerola, que observou um decréscimo leve do parâmetro L^* ao longo dos processos estudados. Os autores conferiram essa pequena variação ao provável escurecimento não-enzimático promovido especialmente pela degradação do ácido ascórbico presente na fruta, conforme discutido por Mercali *et al.* (2014). Dutta *et al.* (2006) observaram um decréscimo mais acentuado do valor de L^* quando purê de abóbora foi tratado termicamente em diferentes condições de temperatura e tempo. Os pesquisadores atribuíram esse resultado à degradação de pigmentos termolábeis, resultando na formação de compostos escuros que reduzem a luminosidade. Embora as variações tenham sido pouco pronunciadas, as reduções dos valores de L^* observadas no presente trabalho durante os tratamentos podem ser associadas ao escurecimento não-enzimático de alimentos, conforme explicado por Fustier *et al.* (2011).

De acordo com Melendez-Martinez *et al.* (2006), os parâmetros a^* e b^* estão associados à estrutura química dos carotenoides. Segundo os autores, os carotenoides podem ser agrupados no plano a^*b^* de acordo com o número de ligações duplas conjugadas. Durante a pasteurização convencional e ôhmica, o creme de abóbora sofreu perda de intensidade do seu tom amarelado, o que está relacionado à redução dos valores de a^* e b^* .

Conforme apresentado na Figura 5.9 (b), verifica-se que ocorreu uma pequena perda de intensidade do tom vermelho, representado pelo parâmetro a^* , durante a aplicação das tecnologias de pasteurização. Os valores de a^* reduziram consideravelmente até 40 minutos dos tratamentos, aumentando lentamente entre 40 e 60 minutos e permanecendo estável até 120 minutos. Segundo Wedzicha (1984) *apud* Gliemmo *et al.* (2009), a ocorrência das reações de escurecimento não-enzimático pode causar a formação de compostos vermelhos que possivelmente interferem na análise da degradação do tom avermelhado, o que pode explicar o comportamento inesperado ocorrido nesse trabalho. Além disso, Dutta *et al.* (2006) atribuíram as variações dos parâmetros a^* e b^* ocorridas após o tratamento térmico de purê de abóbora à possível isomerização geométrica do β -caroteno, composto que também está presente na abóbora *Tetsukabuto*.

A Figura 5.9 (c) mostra o comportamento dos valores de b^* ao longo do tempo de aplicação dos processos, sendo que um decréscimo lento desse parâmetro pode ser observado. Jaeschke, Marczak e Mercali (2016) relataram que o parâmetro de cor b^* está relacionado à concentração de carotenoides em polpa de acerola. No entanto, ocorreu uma redução menos acentuada em b^* após o aquecimento convencional e ôhmico se comparada aos resultados verificados no presente trabalho, o que foi atribuído à manutenção de carotenoides observada pelos autores. Durante os experimentos de pasteurização, foi verificado que ocorreu uma variação significativa no conteúdo de carotenoides totais presentes no creme de abóbora, sendo que essa redução foi equivalente a aproximadamente 19% após a aplicação dos tratamentos térmicos. De forma semelhante, os decréscimos verificados em b^* estiveram entre 18 e 16% ao fim da pasteurização convencional ou ôhmica, o que indica que as alterações no teor dos pigmentos podem estar diretamente relacionadas a esse parâmetro.

Conforme explicado por Rodriguez-Amaya (2001), a isomerização dos *trans*-carotenoides para a sua forma menos estável *cis* causa uma ligeira perda de cor nos alimentos. Já a oxidação dos pigmentos acarreta variações mais pronunciadas na cor, devido à formação de compostos de menor massa molecular. A alta temperatura de trabalho associada à luz ambiente, à presença de oxigênio dissolvido no meio e à presença de metais são fatores que conduzem às modificações na estrutura dos carotenoides, resultando na perda de cor que pode ser observado no creme de abóbora.

Baseando-se nos resultados discutidos, é possível observar que, após os tratamentos térmicos, as amostras apresentaram redução de intensidade dos tons vermelho e amarelo e um

ligeiro escurecimento. Com a finalidade de avaliar essas alterações, a diferença total de cor (ΔE^*) foi calculada no produto após 120 minutos de ambos os processos valores obtidos constam na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Valores de ΔE^* obtidos após a pasteurização convencional e ôhmica do creme de abóbora.

Tratamento	ΔE^*
Convencional	6,06 ± 0,23 ^{a1}
Ôhmico	5,36 ± 0,17 ^a

¹Letras iguais na mesma coluna indicam não haver diferenças significativas entre as médias ($p > 0,05$).

De acordo com Gonnet (1998), resultados de ΔE^* iguais a um representam diferenças de cor detectáveis pelo olho humano. Conforme pode ser observado na Tabela 5.8, as mudanças de cor ocorridas após a pasteurização convencional e ôhmica podem ser facilmente percebidas pelo consumidor. Esse resultado configura perda de qualidade, uma vez que o produto se distancia de suas características originais, atributo cada vez mais exigido pelo mercado. Apesar disso, esses dados eram esperados, uma vez que os parâmetros L^* , a^* e b^* foram reduzidos ao longo dos tratamentos. A Tabela 5.8 também revela que a aplicação dos tratamentos térmicos convencional e ôhmico não causou diferenças significativas ($p > 0,05$) nos valores de ΔE^* , o que indica que não houve um efeito elétrico adicional sobre a variação de cor do creme de abóbora; esse resultado era esperado, uma vez que ambas as tecnologias promoveram alterações semelhantes na cor do creme. Ainda, os resultados confirmam os dados constatados a respeito da degradação de carotenoides discutidos anteriormente.

5.3.5 Parâmetros Reológicos

As análises de reologia após a pasteurização de um alimento fluido são importantes para que se possa conhecer os efeitos do tratamento sobre as características de fluidez do produto. A Figura 5.10 apresenta o comportamento reológico do creme de abóbora nas condições controle (amostra que não sofreu pasteurização), ponto 0 dos tratamentos (ao se atingir a temperatura de 90 °C em $t = 0$) e após 120 minutos de pasteurização convencional ou ôhmica. Para facilitar a visualização, serão apresentados apenas os resultados correspondentes às curvas ascendentes. Ainda, para a visualização não ficar confusa, o comportamento no ponto 0 do tratamento convencional não será apresentado no gráfico, uma vez que esse ponto é equivalente ao ponto 0 da pasteurização ôhmica.

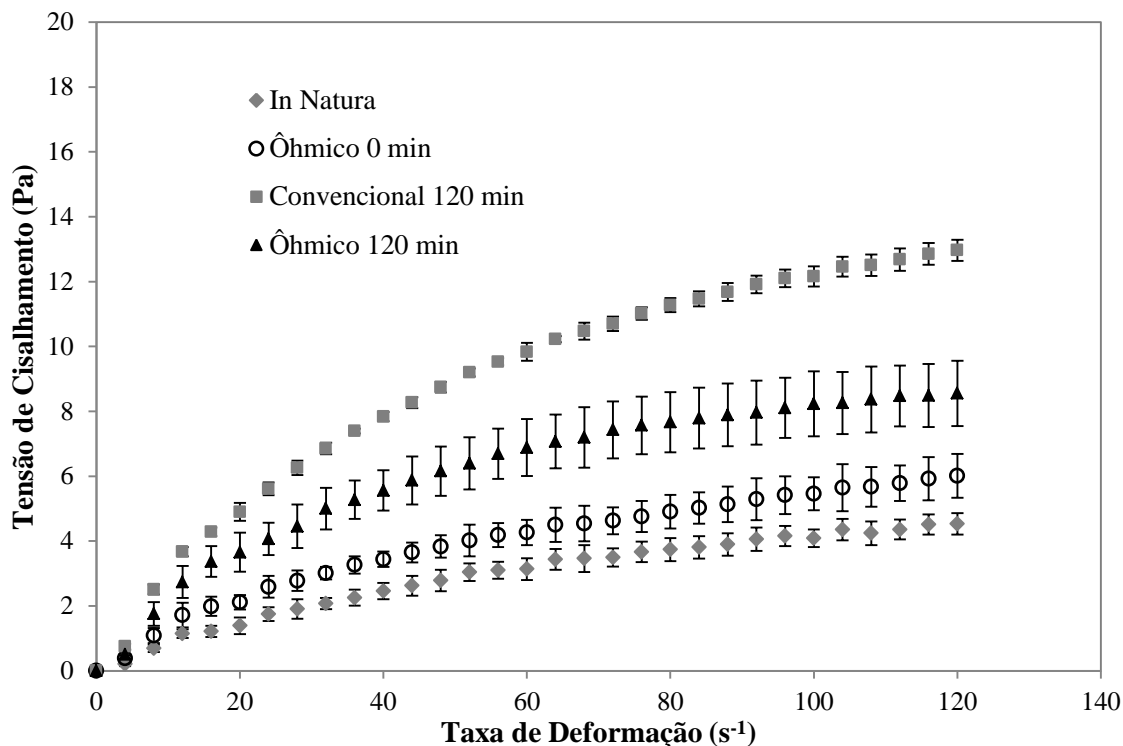


Figura 5.10 - Comportamento reológico do creme de abóbora nas condições controle, ponto 0 e após 120 minutos de pasteurização convencional ou ôhmica a 90 °C.

Os comportamentos demonstrados na Figura 5.10 sugerem que o creme de abóbora apresenta desvio da condição de fluido Newtoniano, uma vez que a relação entre taxa de deformação e tensão de cisalhamento não apresenta linearidade para nenhuma das condições avaliadas.

Com o objetivo de caracterizar o comportamento reológico do produto nas condições citadas, diferentes modelos foram estudados. As faixas de valores obtidas para os critérios estatísticos considerados estão disponibilizadas na Tabela 5.9.

No presente estudo, primeiramente optou-se por efetuar o ajuste dos dados experimentais à equação que descreve o comportamento Newtoniano dos fluidos, de modo a verificar se o creme de abóbora apresentaria ou não desvio dessa condição. Conforme apresentado na Tabela 5.9, o modelo Newtoniano revelou valores baixos de R^2 e altos para os erros estatísticos avaliados, o que confirma os perfis observados na Figura 5.10. Esse comportamento era esperado, uma vez que produtos vegetais geralmente demonstram relação não-linear entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento. Dessa forma, modelos que prescrevem o desvio do postulado de Newton foram analisados.

Tabela 5.9 - Critérios estatísticos avaliados para os diferentes modelos reológicos.

Modelo	R²	χ^2	RQEM
Newtoniano	[0,6262; 0,8481]	[0,2642; 5,43]	[0,0908; 0,4116]
Bingham	[0,8736; 0,9422]	[0,104; 1,2823]	[0,056; 0,1967]
Casson	[0,9368; 0,978]	[0,0481; 0,598]	[0,038; 0,1343]
Ostwald	[0,9769; 0,9965]	[0,009; 0,2037]	[0,016; 0,07841]
Herschel-Bulkley	[0,9797; 0,997]	[0,0079; 0,1781]	[0,0152; 0,072]

O modelo de Bingham descreve um comportamento reológico semelhante ao dos fluidos Newtonianos; no entanto, produtos que se ajustam a essa equação necessitam de uma tensão inicial para escoar, sendo então caracterizados como plásticos de Bingham (Ibarz e Barbosa-Cánovas, 2003). Conforme a Tabela 5.9, os valores de χ^2 alcançados com esse modelo foram elevados. Além disso, os dados de R² e RQEM não foram satisfatórios, o que conduziu a não aceitação desse modelo.

Os modelos reológicos aplicados para descrever o comportamento pseudoplástico ou dilatante dos fluidos incluem aqueles que consideram ou não uma tensão mínima para que o produto comece a escoar. A Tabela 5.9 revela que a equação de Herschel-Bulkley apresentou os maiores valores de R² e menores valores dos erros estatísticos entre os modelos avaliados; no entanto, os critérios físicos a serem considerados quando se avalia a adequação de um modelo não foram atendidos, uma vez que foram verificados parâmetros negativos da equação. Dessa forma, esse modelo foi imediatamente descartado. Por sua vez, o modelo de Casson também não foi escolhido devido ao valor baixo de R² e altos de χ^2 e RQEM em algumas situações.

Por outro lado, o modelo de Ostwald-de-Waelle (ou Lei da Potência) apresentou os melhores resultados em relação aos critérios estatísticos considerados, sendo então escolhido para descrever o comportamento reológico do creme de abóbora em todas as condições estudadas. A Figura 5.11 apresenta os dados experimentais (símbolos) obtidos no presente trabalho e os valores preditos (linhas) pelo modelo da Lei da Potência para prescrever o comportamento reológico do creme de abóbora nas diferentes situações investigadas.

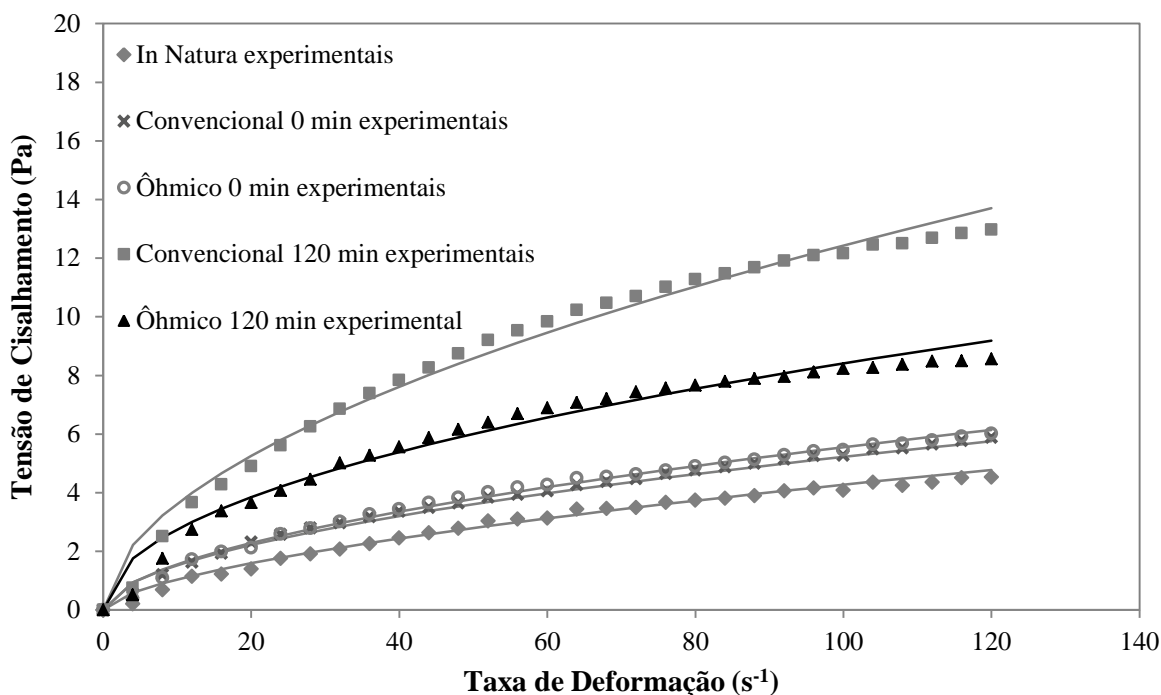


Figura 5.11 - Valores experimentais (símbolos) e preditos (linhas) pelo modelo da Lei da Potência para descrever o comportamento reológico do creme de abóbora.

A Figura 5.11 confirma que a Lei da Potência descreve satisfatoriamente o comportamento reológico do creme. Esse modelo, que se ajusta ao perfil dos fluidos não-Newtonianos, indica a inexistência de tensão mínima de escoamento e seus parâmetros são úteis para a classificação de um produto como dilatante ou pseudoplástico. Para a condição controle (creme de abóbora *in natura*) o valor estimado do parâmetro K foi equivalente a $0,25 \pm 0,05 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$, enquanto o parâmetro adimensional n foi equivalente a $0,61 \pm 0,02$. Os valores estimados de ambos os parâmetros para as condições 0 minuto do tratamento convencional e ôhmico (ao se atingir 90°C em $t = 0 \text{ min}$) e após 120 minutos de pasteurização tradicional ou com campo elétrico estão apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Parâmetros do modelo de Ostwald-de-Waelle.

	Ponto 0 Tratamento Convencional	Ponto 0 Tratamento Ôhmico	Ponto 120 min Tratamento Convencional	Ponto 120 min Tratamento Ôhmico
n	$0,53 \pm 0,02^{a*}$	$0,55 \pm 0,03^a$	$0,53 \pm 0,02^a$	$0,48 \pm 0,02^b$
$K \text{ (Pa}\cdot\text{s}^n)$	$0,45 \pm 0,09^b$	$0,44 \pm 0,05^b$	$1,06 \pm 0,10^a$	$0,89 \pm 0,15^a$

*Letras diferentes na mesma linha indicam haver diferenças significativas entre as médias ($p < 0,05$).

Na equação de Ostwald-de-Waelle, o parâmetro adimensional n caracteriza o comportamento do fluido não-newtoniano: quando $n < 1$ se considera que o fluido é

pseudoplástico, ao passo que $n > 1$ classifica o fluido como dilatante (Soares, Ferreira e Chhabra, 2005). Conforme observado na condição controle e segundo os dados apresentados na Tabela 5.10, em todas as situações avaliadas o índice de comportamento de fluido foi menor do que 1, indicando que o creme de abóbora antes, durante e após o processamento se caracteriza como um pseudoplástico. Esse tipo de material apresenta redução da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação. O comportamento pseudoplástico é um indicativo da ruptura contínua ou reorganização de estruturas, resultando em aumento de resistência ao escoamento quando uma força é aplicada (Ibarz e Barbosa-Cánovas, 2003). Outros produtos de origem vegetal que apresentaram comportamento pseudoplástico incluem suco de amora (Cabral *et al.*, 2007), purê de pimenta verde (Ahmed, Shivhare e Raghavan, 2000) e suco da fruta do cactus *Opuntia dillenii* (Moussa-Ayoub *et al.*, 2016). A Tabela 5.10 revela que a amostra submetida ao aquecimento ôhmico por duas horas apresentou n significativamente mais baixo do que as amostras no ponto 0 dos tratamentos e após 120 minutos de pasteurização convencional. Dessa forma, observa-se que o creme de abóbora pasteurizado em presença do campo elétrico apresenta aumento da pseudoplasticidade.

O parâmetro K (Pa.sⁿ) no modelo da Lei da Potência indica a consistência do material, sendo que quanto mais alto o valor desse parâmetro, maior a resistência que o fluido oferece ao escoamento. Conforme apresentado na Tabela 5.10, o índice de consistência sofre alterações significativas ($p < 0,05$) ao longo dos tratamentos térmicos aos quais o creme de abóbora foi submetido. Durante o tempo de residência das amostras no tratamento térmico, observa-se um aumento significativo do parâmetro K . Ainda, os valores de K obtidos após as pasteurizações convencional ou ôhmica são mais altos do que o apresentado pelo creme de abóbora *in natura*. Geralmente, soluções alimentícias quando submetidas ao tratamento térmico apresentam decréscimo da viscosidade (e do índice de consistência) devido ao aumento da energia térmica das moléculas e devido aos espaços intermoleculares que aumentam durante a expansão térmica (Constenla, Lozano e Crapiste, 1989), comportamento oposto ao observado no presente estudo. Em um primeiro momento, especulou-se que o acréscimo na consistência do creme poderia ser resultante das perdas de umidade promovidas pelos processos, tornando o produto mais concentrado; no entanto, ao analisar-se o teor desse componente após a aplicação dos processos, verificou-se que o mesmo pouco sofreu variação, conforme pode ser visualizado na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Variações no teor de umidade do creme de abóbora durante os tratamentos térmicos.

	Controle	Ponto 0	Convencional	Ôhmico
Umidade (%)	93,21 ± 0,04	93,43 ± 0,09	92,93 ± 0,01	93,26 ± 0,31

A Tabela 5.11 demonstra que o aumento no índice de consistência não pode ser atribuído às variações no conteúdo de umidade do produto, o que indica que as modificações reológicas se originam de fenômenos mais complexos.

O creme de abóbora produzido consiste em uma suspensão alimentícia constituída por uma fase particulada e por outra fase aquosa. Segundo Moelants *et al.* (2014), as operações unitárias envolvidas durante a elaboração desse tipo de produto podem provocar, em maior ou menor grau, alterações estruturais e, conseqüentemente, mudanças nos parâmetros reológicos. De acordo com Caili, Huan e Quanhong (2006), na polpa de abóbora pode-se encontrar a pectina, polissacarídeo que pode estar envolvido nas modificações reológicas observadas durante o processamento do creme da hortaliça. Xu, Shoemaker e Luh (1986) observaram que as altas temperaturas de rompimento envolvidas durante a produção de pasta e suco de tomate causaram aumento na consistência do produto, provavelmente devido à lixiviação da pectina das paredes celulares e aumento na retenção do polissacarídeo, entre outros fatores. No presente trabalho, especula-se que o ato de resfriar imediatamente as amostras após a aplicação dos tratamentos térmicos pode ter induzido a uma sutil gelatinização da pectina presente no creme de abóbora. Segundo Bhat, Nagasampagi e Sivakumar (2006), o movimento térmico das moléculas é reduzido durante o resfriamento de uma solução quente que contém pectina, impulsionando o processo de gelatinização.

Em outro estudo, Vandresen (2007) observou um aumento da viscosidade de suco de cenoura submetido à pasteurização a 85 °C. Segundo Cheftel e Cheftel (1992 *apud* Vandresen, 2007), o aquecimento pode promover o “inchamento” das partículas em dispersão e penetração da água entre as cadeias de celulose, o que pode ter induzido o comportamento verificado. Além disso, a ação da temperatura pode promover a gelatinização de moléculas de amido presentes em traços na amostra. Essa hipótese foi descrita por Haminiuk *et al.*, (2006) para explicar a tendência de aumento da viscosidade aparente em polpa de araçá tratada a 60 °C.

Apesar do aumento no índice de consistência do creme de abóbora verificado após a aplicação de ambas as tecnologias de pasteurização, as mudanças observadas não foram

significativamente diferentes ($p > 0,05$) após 120 minutos de aquecimento ôhmico ou convencional. Isso significa que os valores do parâmetro K obtidos após os processos convencional e ôhmico não apresentaram diferenças significativas. O fato de não haver diferença significativa no índice de consistência após a aplicação de ambos os tratamentos pode estar relacionado aos tamanhos dos desvios padrões obtidos, que, por sua vez, podem ser resultantes da variabilidade que o reômetro utilizado impõe, uma vez que o mesmo é indicado para polímeros mais viscosos.

Embora a influência do campo elétrico sobre as características reológicas de produtos vegetais ainda não seja completamente conhecida, o resultado descrito sugere que não houve um efeito não-térmico adicional sobre a consistência da amostra. Apesar disso, pode-se observar na Figura 5.10 que o tratamento ôhmico tende a causar mudanças mais sutis na consistência do creme.

Yildiz, Bozkurt e Icier (2009) estudaram as variações no conteúdo total de compostos fenólicos, na cor e na reologia de suco de romã submetido aos tratamentos térmicos convencional e ôhmico. Os sucos foram obtidos por dois diferentes métodos de extração. As amostras foram aquecidas de 20 a 90 °C e mantidas nessa temperatura por diferentes tempos de residência (0, 3, 6, 9 ou 12 minutos), sendo que no aquecimento ôhmico o gradiente de tensão aplicado foi variado de 10 a 40 V/cm a 50 Hz. Nesse trabalho, os históricos de temperatura nos dois processos de aquecimento foram igualados de modo a se verificar a influência dos efeitos não-térmicos sobre os resultados. Os sucos apresentaram comportamento reológico dilatante que se ajustou ao modelo da Lei da Potência. Durante o período de aquecimento, os autores observaram um decréscimo no índice de consistência dos sucos, enquanto que na fase de manutenção da temperatura a 90 °C não foram observadas diferenças significativas nos parâmetros K e n . Ainda, os autores verificaram que não ocorreu um efeito elétrico adicional no comportamento reológico dos sucos, resultado semelhante ao observado no presente trabalho. Os autores acreditam que esses resultados podem fornecer informações úteis para o *design* de sistemas de aquecimento ôhmico contínuos aplicáveis para o processamento de sucos de frutas que apresentam comportamento não-Newtoniano.

Diferente dos resultados obtidos no presente estudo, Moussa-Ayoub *et al.* (2016) demonstraram recentemente que a aplicação da tecnologia de campo elétrico pulsado resultou em menores alterações no índice de consistência de suco de cactos se comparado aos processos de pasteurização convencional e à tecnologia de alta pressão hidrostática. As

diferenças visualizadas quando comparadas aos resultados descritos na presente pesquisa comprovam que os efeitos das tecnologias elétricas sobre o comportamento reológico de suspensões alimentícias ainda precisam ser mais explorados.

Os resultados discutidos indicam que o aquecimento ôhmico e o tratamento térmico convencional provocaram modificações no comportamento reológico de um produto derivado da abóbora. Esse é um resultado importante para se considerar durante o desenvolvimento de sistemas de aquecimento ôhmico destinados ao tratamento térmico de produtos de origem vegetal. Ainda, é importante destacar que as curvas ascendentes e descendentes obtidas no reômetro não foram equivalentes, sugerindo que, além da pseudoplasticidade, o creme de abóbora apresenta comportamento tixotrópico dependente do tempo. Contudo, não era objetivo desse trabalho explorar essa condição.

5.3.6 Aquecimento de Diferentes Sistemas Alimentícios

Com a premissa de garantir o tratamento térmico dos alimentos de forma rápida e uniforme, a tecnologia de aquecimento ôhmico vem sendo cada vez mais investigada como alternativa em diferentes etapas do processamento de produtos alimentícios. A maior vantagem e também maior desafio da tecnologia reside na possibilidade de processar materiais multifásicos de forma rápida e homogênea, diminuindo os gradientes de temperatura frequentemente observados nos processos convencionais de aquecimento. Diante da possibilidade descrita, objetivou-se avaliar se o aquecimento ôhmico promoveria alguma diferença no tratamento térmico de pedaços de abóbora de diferentes tamanhos imersos no creme da hortaliça e em uma solução salina.

Sistema Creme de Abóbora com Cubos de Diferentes Tamanhos

De forma a investigar como se daria o aquecimento de sistemas multifásicos, cubos de abóbora de diferentes tamanhos (1 cm^3 , $1,5\text{ cm}^3$ e 2 cm^3) foram imersos em uma fase fluida (creme de abóbora) e submetidos ao tratamento térmico convencional e ôhmico. Esse estudo foi conduzido com o objetivo de avaliar a influência do campo elétrico no tratamento térmico de um produto alimentício heterogêneo, como uma sopa contendo pedaços de vegetais, por exemplo. A Figura 5.12 a seguir apresenta o perfil de aquecimento dos pedaços de diferentes tamanhos utilizando o creme de abóbora como meio de aquecimento. Os aquecimentos foram realizados em duplicata entre 25 e 70°C e, em todos os casos, o coeficiente de variação entre

as repetições esteve abaixo de 5%.

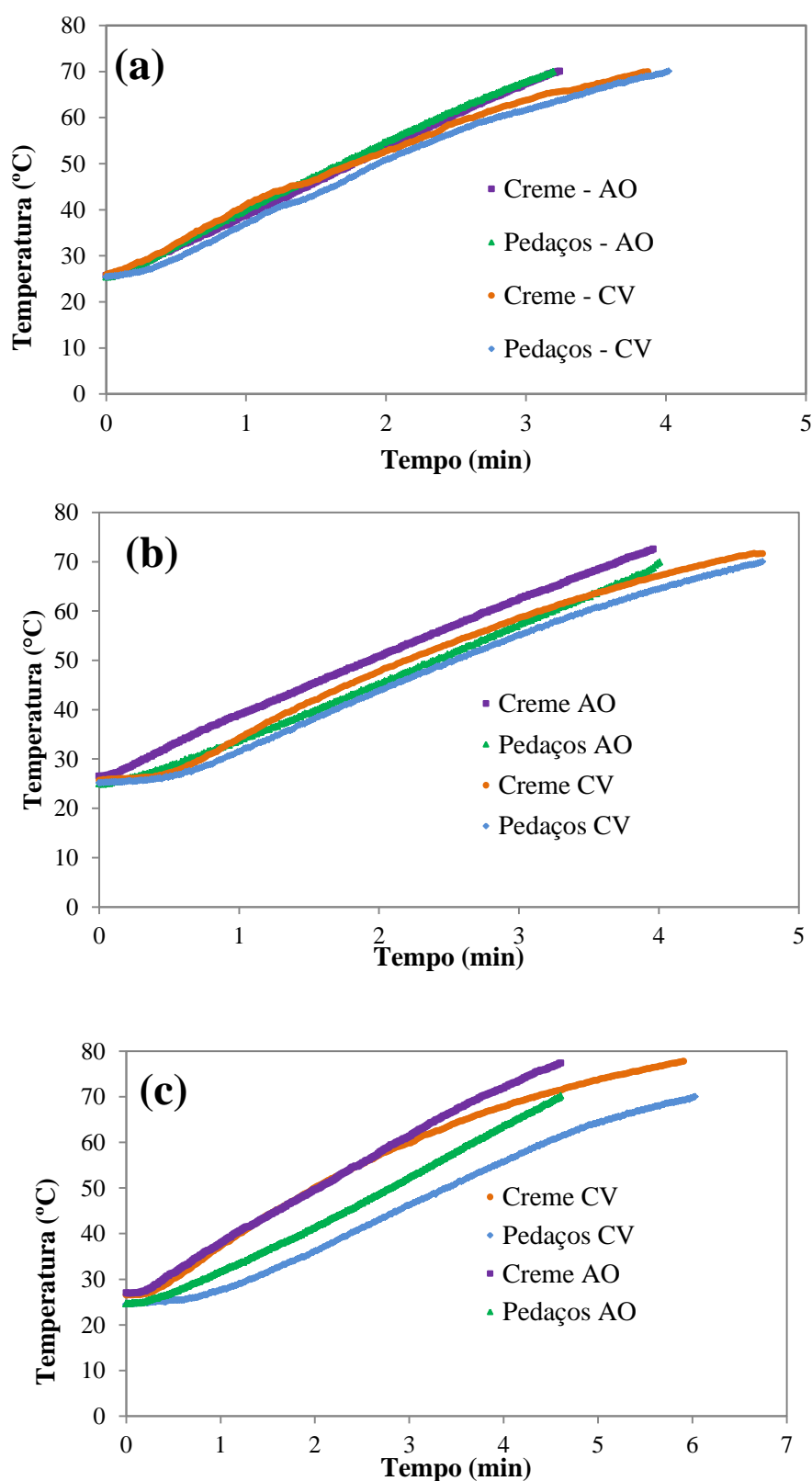


Figura 5.12 - Aquecimento do sistema creme de abóbora + pedaços de diferentes tamanhos utilizando diferentes tecnologias: (a) pedaços de 1 cm³; (b) pedaços de 1,5 cm³; (c) pedaços de 2 cm³. AO = aquecimento ôhmico, CV = convencional.

Para a avaliação do tratamento térmico dos sistemas compostos pelo creme e por pedaços de abóbora, aplicou-se uma tensão variável entre 85 e 65 V durante o tratamento ôhmico e os processos foram cessados assim que a temperatura de ambas as fases atingisse 70 °C. Conforme revelado na Figura 5.12 (a), durante o tratamento térmico convencional, a fase fluida do sistema foi aquecida de forma mais rápida nos instantes iniciais do que os sólidos de 1 cm³; no entanto, ao se aproximar da temperatura desejada, os pedaços passam a ser aquecidos na mesma taxa que o meio, sendo necessários aproximadamente 4 minutos para que todas as fases do sistema alcançassem a temperatura especificada. Por outro lado, é possível observar que a tecnologia ôhmica promoveu um aquecimento uniforme e rápido de todas as fases do produto, sendo necessários apenas 3 minutos e 13 segundos para que todo o sistema atingisse 70 °C. Dessa forma, com os pedaços pequenos foi possível atingir o maior benefício da tecnologia elétrica, que consiste em aquecer na mesma taxa misturas multifásicas.

Entretanto, as vantagens observadas com os pedaços pequenos não foram verificadas durante o tratamento térmico dos sólidos maiores. As Figura 5.12 (b) e (c) mostram que não foi possível aquecer os cubos de abóbora de 1,5 cm³ e 2 cm³ na mesma taxa que o creme, independente da tecnologia investigada. Esse resultado era esperado para o tratamento térmico convencional, uma vez que os processos de transferência de calor por condução e convecção são dependentes do tamanho e da geometria da partícula, podendo ocorrer inclusive superaquecimento das partes mais externas do sólido até que o centro atinja a temperatura desejada. Por sua vez, durante o tratamento ôhmico, o aquecimento mais lento dos pedaços em relação ao meio pode ser explicado pelos valores distintos de condutividade elétrica nas diferentes fases do sistema. Conforme descrito por Zareifard *et al.* (2014a), partículas sólidas geralmente apresentam condutividade elétrica inferior aos alimentos fluidos, e a relação desse parâmetro com o aumento de temperatura pode não ser linear. A Tabela 5.12 apresenta as diferenças máximas de temperatura obtidas entre o creme de abóbora e os pedaços durante os tratamentos.

Tabela 5.12: Diferenças máximas de temperatura (°C) obtidas durante os processos de aquecimento do sistema cubos de abóbora imersos no creme de abóbora.

	Cubos 1 cm ³	Cubos 1,5 cm ³	Cubos 2 cm ³
Aquecimento Convencional	4,35 ± 0,65	4,18 ± 0,35	14,29 ± 1,68
Aquecimento Ôhmico	2,49 ± 0,24	5,78 ± 1,04	9,55 ± 0,51

Conforme pode ser observado na Tabela 5.12, apenas no caso dos cubos de 1,5 cm³ a aplicação do aquecimento ôhmico causou um delta de temperatura entre o creme e os pedaços maior do que no processo convencional. Entretanto, os cubos de 1 cm³ e 2 cm³ apresentaram os resultados mais vantajosos, sugerindo que o tratamento com campo elétrico promoveu um aquecimento mais homogêneo nesses casos.

Assim como nos processos convencionais, é essencial que se conheça as regiões de menor taxa de aquecimento durante o tratamento ôhmico. Nesse contexto, Sastry e Palaniappan (1992) demonstraram que os parâmetros críticos que afetam as taxas de aquecimento em sistemas heterogêneos são as condutividades elétricas das diferentes fases e as frações volumétricas de cada fase. Os autores verificaram que sólidos com condutividade elétrica inferior ao fluido circundante foram aquecidos de forma mais lenta quando presentes em baixas concentrações, sendo esse resultado semelhante ao observado no presente estudo. Salengke e Sastry (2007) confirmaram esse comportamento ao investigar a aplicação do aquecimento ôhmico em diferentes cenários compostos por misturas sólido-líquidas, sendo que, quando a fase líquida possuía condutividade elétrica superior, o meio era aquecido de forma mais rápida do que partículas sólidas. No entanto, há casos em que a taxa de aquecimento das partículas pode superar a do meio, desde que os sólidos estejam presentes em uma concentração tal que restrinja os caminhos paralelos para condução da corrente elétrica através do fluido, forçando a passagem da mesma através da fase descontínua (Sastry e Palaniappan, 1992). Para minimizar as diferenças na taxa de aquecimento de sistemas heterogêneos e garantir a uniformidade promovida pelo aquecimento ôhmico, orienta-se, para trabalhos posteriores, que as condutividades elétricas das diferentes fases sejam igualadas.

Em um estudo recente, Lascorz *et al.* (2016) reportaram resultados distintos aos do presente trabalho ao avaliar o potencial do aquecimento ôhmico como alternativa ao cozimento convencional de camarões. Amostras de diferentes tamanhos foram utilizadas e foi investigado o aquecimento de partes distintas dos crustáceos (cabeça, corpo e cauda) utilizando solução salina como meio de tratamento. Nessa pesquisa, foi verificado que a tecnologia ôhmica promoveu um aquecimento uniforme e rápido de todas as fases do sistema, independente do tamanho ou da parte do camarão analisada. Por outro lado, no tratamento convencional a cauda dos camarões de tamanho grande foi superaquecida até que a cabeça e o corpo atingissem a temperatura desejada (72 °C).

Apesar de não ter sido possível aquecer os cubos de maior tamanho na mesma taxa

que o meio circundante, verifica-se que, com a aplicação do campo elétrico, os sólidos atingiram a temperatura desejada de forma mais rápida do que no processo convencional. Para os cubos de 1,5 cm³, foram necessários 4 minutos com o aquecimento ôhmico e 4 minutos e 45 segundos com o tratamento convencional. Já para os cubos de 2 cm³, foram necessários 4 minutos e 36 segundos com o aquecimento ôhmico e 6 minutos com o processo convencional. A maior rapidez no tratamento térmico atingida pela tecnologia elétrica pode ser promissora quando se deseja aquecer um alimento fluido contendo partículas sólidas, como um creme com pedaços de legumes, por exemplo.

Sistema Solução Salina e Pedacos de Abóbora

Uma vez que o creme de abóbora impõe restrições quanto à aplicação de tensões elétricas mais altas, devido à sua alta condutividade elétrica e às limitações de passagem de corrente do equipamento, foi investigado o aquecimento de pedaços de 1 cm³ em uma solução salina (NaCl, 0,0068 mol/L). Os experimentos foram realizados até serem atingidas as temperaturas de 70 e 80 °C, sendo aplicada uma tensão de 180 V no aquecimento ôhmico. A Figura 5.13 apresenta o perfil de aquecimento dos sólidos e do fluido circundante nas diferentes temperaturas. Em todos os casos, os coeficientes de variação atingidos foram menores do que 6% entre as duplicatas dos experimentos conduzidos de 25 até 70 e 80 °C.

A Figura 5.13 revela que, em ambos os cenários avaliados, o tratamento térmico foi aparentemente uniforme, independente da tecnologia investigada. Esse resultado está diretamente relacionado ao tamanho pequeno das partículas, o que favorece os processos de transferência de calor. Nessa etapa do trabalho, não foi possível investigar o aquecimento de pedaços maiores, uma vez que os mesmos facilmente se desprendiam do medidor de temperatura durante os processos.

Conforme se pode verificar na Figura 5.13, a aplicação do campo elétrico promoveu um aquecimento mais rápido do sistema e da partícula em ambas as temperaturas investigadas. No caso do comportamento visualizado na Figura 5.13 (a), observa-se que a tecnologia convencional causou um aumento mais rápido da temperatura do sistema nos instantes iniciais de tratamento. Entretanto, ao se aproximar da condição desejada (70 °C), observa-se que a taxa de aquecimento do processo convencional começa a decair, sendo superada pela geração de calor promovida pela tecnologia resistiva. Com isso, o processo com o campo elétrico garantiu que o sólido alcançasse a temperatura especificada em apenas 3

minutos e 10 segundos, enquanto que no processo convencional foram necessários 3 minutos e 26 segundos. Essa pequena diferença motivou a investigação dos processos de aquecimento em uma temperatura mais alta de trabalho.

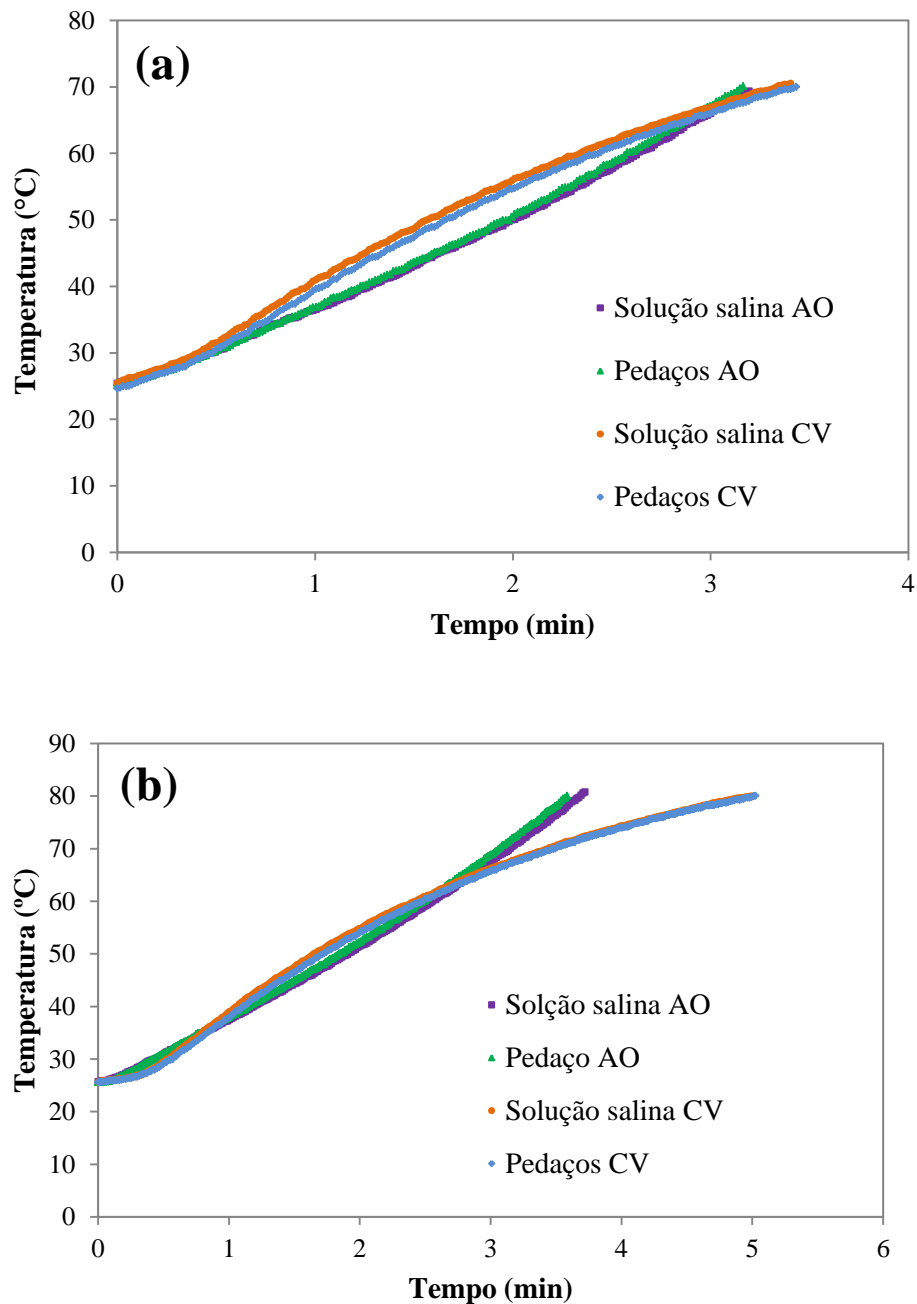


Figura 5.13 - Aquecimento do sistema solução salina + pedaços de abóbora de 1 cm³ utilizando diferentes tecnologias: (a) 70 °C e (b) 80 °C. AO = aquecimento ôhmico, CV = convencional.

Para a temperatura de 80 °C, a Figura 5.13 (b) revela que as taxas de aquecimento alcançadas pelas duas tecnologias apresentaram diferenças mais pronunciadas do que a 70 °C. Em ambas as temperaturas avaliadas, observa-se que a relação entre a temperatura e o tempo de tratamento durante o aquecimento ôhmico foi praticamente linear, comportamento que

ocorre apenas em processos que envolvem a geração de calor. Durante o tratamento ôhmico, os cubos necessitaram de 3 minutos e 35 segundos para atingir a temperatura de 80 °C, ao passo que com o processo convencional foram precisos 5 minutos para que os pedaços atingissem a mesma temperatura. A Tabela 5.13 apresenta as diferenças máximas de temperatura obtidas entre a solução salina e os pedaços de abóbora durante os tratamentos.

Tabela 5.13: Diferenças máximas de temperatura (°C) obtidas durante os processos de aquecimento do sistema solução salina + cubos de abóbora.

	Cubos a 70 °C	Cubos a 80 °C
Aquecimento Convencional	1,76 ± 0,65	1,27 ± 0,65
Aquecimento Ôhmico	1,27 ± 0,59	2,195 ± 0,005

Através dos dados disponibilizados na Tabela 5.13, é possível verificar que na temperatura de 70 °C o aquecimento dos cubos de abóbora e da solução salina foi uniforme para ambas as tecnologias investigadas. No entanto, a 80 °C observa-se que o aquecimento ôhmico promoveu um delta de temperatura mais alto do que o tratamento convencional. No caso do processo com campo elétrico, observou-se que os sólidos atingiram a temperatura de 80 °C de forma mais rápida do que a solução salina, o que pode estar relacionado ao rompimento de tecidos e extravasamento de íons que aumentam a condutividade elétrica da amostra. Apesar disso, uma vez que o tamanho dos cubos era pequeno, as diferenças de temperatura observadas não foram excessivamente elevadas.

A maior rapidez atingida com o tratamento resistivo pode ser promissora quando se deseja aquecer um produto particulado, como uma sopa contendo vegetais, por exemplo. Com tempos mais curtos de processo, é possível reduzir a demanda energética e expor menos o alimento ao tratamento térmico, o que pode contribuir para a manutenção da qualidade nutricional e organoléptica, atributos cada vez mais buscados pelo consumidor. Além disso, o aquecimento ôhmico pode se destacar no contexto ambiental, uma vez que permite que o calor seja gerado diretamente no interior do produto, dispensando o uso de trocadores de calor que utilizam água ou vapor como meio de troca térmica (Ramaswamy e Chen, 2002; Sarkis, 2011).

De forma global, os resultados obtidos nessa etapa do trabalho podem ser promissores se for considerada a rapidez com que o tratamento ôhmico permite aquecer sistemas

complexos formados por sólidos e líquidos. Destaca-se, ainda, que, para que sejam obtidos os máximos benefícios associados à tecnologia, busque-se igualar as condutividades elétricas das diferentes fases do produto e investigue-se o efeito de diferentes concentrações das partículas no meio circundante. Pesquisas voltadas a atender a essa demanda são importantes para que, em um futuro próximo, seja possível comercializar alimentos multifásicos microbiologicamente seguros, com a máxima retenção de características nutricionais e organolépticas e que sejam produzidos de forma energeticamente eficiente, atendendo assim às necessidades dos consumidores e de um mercado cada vez mais atento à responsabilidade ambiental.

Capítulo 6 – Considerações Finais

O presente trabalho foi executado com o objetivo principal de se avaliar a aplicação da tecnologia de aquecimento ôhmico como alternativa para o branqueamento de cubos da abóbora *Tetsukabuto* e para a pasteurização de um creme obtido a partir da hortaliça. A abóbora híbrida apresentou uma diversidade ampla em relação ao perfil de carotenoides, sendo que 11 desses compostos foram identificados e a luteína se apresentou como majoritário. Ainda, a polpa da abóbora apresentou uma alta atividade da enzima oxidoreductora peroxidase, o que confirmou a necessidade de submeter a hortaliça ao processo de branqueamento.

No estudo sobre o branqueamento, o aquecimento ôhmico se mostrou uma tecnologia promissora, uma vez que permitiu reduzir pela metade o tempo necessário para promover o decréscimo em 90% da atividade inicial da enzima. Ainda, diferentes modelos aplicáveis para descrever a cinética de inativação enzimática foram avaliados, sendo que o modelo de distribuição de Weibull foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. A partir da avaliação dos parâmetros da equação de Weibull, foi observado que o parâmetro b foi significativamente afetado ($p < 0,05$) pela presença do campo elétrico, indicando que o aquecimento ôhmico nas condições avaliadas torna o processo de inativação enzimática mais rápido quando comparado ao branqueamento convencional. Ainda, a aplicação de ambas as tecnologias de branqueamento até a redução de 90% da atividade inicial da POD não causou modificações significativas ($p > 0,05$) na vivacidade da cor (índice C_{ab}^*) da abóbora *Tetsukabuto*. Dessa forma, mediante os resultados obtidos nesta etapa do trabalho, é possível concluir que o aquecimento ôhmico é uma tecnologia eficiente, pois permite inativar a enzima indicadora em metade do tempo demandado pelo processo convencional e, concomitantemente, não causa variações significativas na cor da matéria-prima avaliada, a qual é um atributo de grande interesse, pois está relacionada à disponibilidade de carotenoides na hortaliça.

Na etapa de pasteurização, foi possível observar que ambas as tecnologias

(convencional ou ôhmica) causaram mudanças consideráveis nos parâmetros de cor avaliados. Ainda, observou-se uma redução significativa ($p < 0,05$) da concentração de carotenoides após a aplicação de ambas as tecnologias, o que pode estar associado à degradação das xantofilas, compostos presentes em grandes quantidades na *Tetsukabuto* e que facilmente sofrem oxidação. Entretanto, a aplicação do campo elétrico não causou um efeito negativo adicional sobre os carotenoides. Ainda, o creme de abóbora avaliado apresentou comportamento pseudoplástico e que se ajustou satisfatoriamente ao modelo da Lei da Potência. Com a aplicação da pasteurização convencional e ôhmica, foi possível observar um aumento significativo ($p < 0,05$) do índice de consistência do creme, o que pode estar relacionado às alterações na estrutura da pectina impostas pelos tratamentos. Não foram verificadas diferenças significativas entre ambas tecnologias investigadas sobre o índice de consistência do produto.

Finalmente, na investigação sobre o aquecimento de diferentes sistemas contendo pedaços de abóbora e fluido circundante, foi possível observar que o tratamento ôhmico promoveu um aquecimento mais rápido dos meios compostos por cubos de abóbora imersos em creme de abóbora do que o tratamento convencional. Entretanto, para pedaços de volumes superiores a $1,0 \text{ cm}^3$, não foi possível obter uniformidade de aquecimento das diferentes fases dos sistemas com nenhuma das tecnologias avaliadas. Quando se investigou o aquecimento do sistema cubos de abóbora de $1,0 \text{ cm}^3$ imersos em solução salina, observou-se que ambos os tratamentos promoveram aquecimento uniforme entre as diferentes fases dos sistemas, sendo que o tratamento ôhmico promoveu um aquecimento mais rápido em ambas temperaturas investigadas. Os resultados descritos são promissores, pois permitem acreditar que a tecnologia ôhmica pode conduzir a um aquecimento mais rápido de misturas sólido-líquidas, reduzindo o tempo de exposição ao calor de compostos termolábeis presentes no alimento.

Sugestões para Trabalhos Futuros

A partir da presente pesquisa, é possível indicar algumas sugestões para trabalhos posteriores:

- estudar a influência de diferentes condições de temperatura, tensão, frequência e tipo de onda durante o aquecimento ôhmico para melhor elucidar o efeito do campo elétrico sobre a atividade enzimática;
- avaliar o efeito do aquecimento ôhmico e do branqueamento convencional sobre a estabilidade da peroxidase durante o armazenamento sob congelamento de matérias-primas vegetais;
- avaliar as reações de eletrólise que ocorrem durante o branqueamento ôhmico e investigar se os produtos gerados interagem com as enzimas e outros compostos;
- investigar as modificações no perfil de carotenoides após a aplicação do branqueamento convencional e ôhmico;
- otimizar o método de branqueamento ôhmico de matérias-primas de origem vegetal através da equivalência das condutividades elétricas das fases contínua e descontínua do sistema; além disso, sugere-se que se investigue alternativas para reduzir o volume do meio de aquecimento durante o branqueamento ôhmico, visando minimizar a geração de efluentes;
- avaliar os efeitos não-térmicos do aquecimento ôhmico sobre a cinética de degradação de carotenoides presentes em outros produtos de vegetais e acompanhar as mudanças de perfil desses micronutrientes;
- estudar outras condições do tratamento ôhmico e avaliar o efeito das mesmas sobre a reologia e a pectina presente em produtos de origem vegetal, bem como estudar o comportamento reológico dependente do tempo;
- igualar as condutividades elétricas das diferentes fases em sistemas compostos por misturas sólido-líquidas para verificar se o tratamento ôhmico promoverá o aquecimento rápido e uniforme desses sistemas.

Referências Bibliográficas

ACHIR, N.; DHUIQUE-MAYER, C.; HADJAL, T.; MADANI, K.; PAIN, J. P.; DORNIER, M. Pasteurization of citrus juices with ohmic heating to preserve the carotenoid profile. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 33, p. 397–404, 2016.

ADAMS, J. B. Review: Enzyme inactivation during heat processing of food-stuffs. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 26, n. 1, p. 1–20, 1991.

AGÜERO, M. V.; ANSORENA, M. R.; ROURA, S. I.; DEL VALLE, C. E. Thermal inactivation of peroxidase during blanching of butternut squash. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 3, p. 401–407, 2008.

AHMED, J.; PTASZEK, P.; BASU, S. Food Rheology: Scientific Development and Importance to Food Industry. *In:_____*. **Advances in Food Rheology and its Applications**. Duxford, United Kingdom: Woodhead Publishing. p. 1 – 4, 2017. ISBN 978-0-08-100432-6.

AHMED, J.; SHIVHARE, U. S. Thermal Processing of Vegetables. *In: SUN, D.-W. (Ed.)*. **Thermal Food Processing**. Boca Raton: CRC Press, 2006. p. 387 – 422. ISBN 1-57444-628-2.

AHMED, J.; SHIVHARE, U. S.; RAGHAVAN, G. S. V. Rheological characteristics and kinetics of colour degradation of green chilli puree. **Journal of Food Engineering**, v. 44, n. 4, p. 239–244, 2000.

AHMED, J.; SHIVARE, U. S.; SANDHU, K. S. Thermal degradation kinetics of carotenoids and visual color of papaya puree. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 7, p. 2692-2695, 2002.

AKBARALY, T. N.; FONTBONNE, A.; FAVIER, A.; BERR, C. Plasma carotenoids and onset of dysglycemia in na elderly population: Results of epidemiology of vascular ageing study. **Diabetes Care**, v. 31, n. 7, p. 1355 – 1359, 2008.

AMARANTE, C. V. T.; MACEDO, A. F. Frutificação e crescimento de frutos em abóbora híbrida ‘Tetsukabuto’ tratada com alfa-naftalenoacetato de sódio. **Horticultura Brasileira**, v. 18, n. 3, p. 212-214, 2000.

AMARO, G. B.; PINHEIRO, J. B.; LOPES, J. F.; CARVALHO, A. D. F.; MICHEREFF FILHO, M.; VILELA, N. J. Recomendações técnicas para o cultivo de abóbora híbrida do tipo japonesa. **Circular Técnica 137**, Brasília (DF), Embrapa, 2014. ISSN 1415-3033.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Alimentos com Alegação de Propriedades Funcionais e ou de Saúde**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/alimentos/alegacoes>>. Acesso em: 01 fev. 2017.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos - Teoria e Prática**. 4 ed. Viçosa: UFV, 2008. ISBN 9788572693516.

ARIMA, H. K. **Composição de carotenoides de cucurbitáceas brasileiras**. Dissertação de Mestrado - Mestrado em Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1987. 186 p.

- ASSIRY, A.; SASTRY, S. K.; SAMARANAYAKE, C. Degradation kinetics of ascorbic acid during ohmic heating with stainless steel electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 187-196, 2003.
- AZEVEDO-MELEIRO, C. H.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Qualitative and quantitative differences in carotenoid composition among *Cucurbita moschata*, *Cucurbita maxima* and *Cucurbita pepo*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 10, p. 4027-4033, 2007.
- BAHÇEÇI, K. S. *et al.* Study of lipoxygenase and peroxidase as indicator enzymes in green beans: Change of enzyme activity, ascorbic acid and chlorophylls during frozen storage. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 2, p. 187-192, 2005.
- BANSAL, N.; KANWAR, S. S. Peroxidase(s) in environment protection – Review Article. **The Scientific World Journal**, v. 2013, article ID 714639, 9 p., 2013.
- BARBIERI, R. L. Variedades crioulas de abóbora. In: WOLFF, L. F.; MEDEIROS, C. A. B. (Eds.). **Alternativas para a Diversificação da Agricultura Familiar de Base Ecológica**. Documento 400. Pelotas (RS), Embrapa Clima Temperado, 2015. ISSN 1516-8840.
- BELITZ, H.-D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food Chemistry**. 4. ed. Berlin: Springer, 2009. ISBN 978-3-540-69933-0.
- BEN-AMOTZ, A.; FISHLER, R. Analysis of carotenoids with emphasis on 9-*cis*- β -carotene in vegetables and fruits commonly consumed in Israel. **Food Chemistry**, v. 62, n. 4, p. 515-520, 1998.
- BHAT, M. A.; BHAT, A. Study on physico-chemical characteristics of pumpkin blended cake. **Food Processing & Technology**, v. 4, n. 9, p. 1-4, 2013.
- BHAT, S. V.; NAGASAMPAGI, B. A.; SIVAKUMAR, M. **Chemistry of Natural Products**. 2^a ed. India: Narosa Publishing House, 2006. p. 521. ISBN: 3-540-40669-7.
- BISOGNIN, D. A. Origin and evolution of cultivated cucurbits. **Ciência Rural**, v. 312, n. 5, p. 715-723, 2002.
- BOURNE, M. C. Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement. New York: Academic Press, 1982. ISBN 0-12-119060-9.
- BRITTON, G.; KHACHICK, F. Carotenoids in Foods. In: BRITTON, G.; LIAAEN-JENSEN, S.; PFANDER, H. (Eds.). **Carotenoids - Nutrition and Health**. Basel: Birkhäuser Verlag, 2009. p. 45 - 66. ISBN 978-3-7643-7500-3.
- BROCHIER, B.; MERCALI, G. D.; MARCZAK, L. D. F. Influence of moderate electric field on inactivation kinetics of peroxidase and polyphenol oxidase and on phenolic compounds of sugarcane juice treated by ohmic heating. **LWT - Food Science and Technology**, v. 74, p. 396-403, 2016.
- BURNETTE, F. S. Peroxidase and its relationship to food flavor and quality: A Review. **Journal of Food Science**, v. 42, p. 1-6, 1977.
- CABRAL, R. A. F.; ORREGO-ALZATE, C. E.; GABAS, A. L.; TELIS-ROMERO, J. Rheological and thermophysical properties of blackberry juice. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 589-596, 2007.
- CAILI, F.; HUAN, S.; QUANHONG, L. A review on pharmacological activities and utilization technologies of pumpkin. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 61, n. 2, p. 73-80, 2006.

CASTRO, I.; MACEDO, B.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A. The effect of electric field on important food-processing enzymes: Comparison of inactivation kinetics under conventional and ohmic heating. **Journal of Food Science**, v. 69, n. 9, p. 696–701, 2004a.

CASTRO, I.; TEIXEIRA, J. A.; SALENGKE, S.; SASTRY, S. K.; VICENTE, A. A. Ohmic heating for strawberry products: electrical conductivity measurements and ascorbic acid degradation kinetics. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 5, p. 27 – 36, 2004b.

CHAKRABORTY, S.; RAO, P. S.; MISHRA, H. N. Kinetic modeling of polyphenoloxidase and peroxidase inactivation in pineapple (*Ananas comosus* L.) puree during high-pressure and thermal treatments. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 27, p. 57–68, 2015.

CHEN, C.; WU, M. Kinetic models for thermal inactivation of multiple pectinesterases in citrus juices. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 5, p. 1–4, 1998.

CHISARI, M.; BARBAGALLO, R. N.; SPAGNA, G. Characterization of polyphenol oxidase and peroxidase and influence on browning of cold stored strawberry fruit. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 3469-3476, 2007.

CONSTENLA, D. T.; LOZANO, J.E.; CRAPISTE, G. H. Thermophysical properties of clarified apple juice as a function of concentration and temperature. **Journal of Food Science**, v. 54, n. 3, p. 663 – 668, 1989.

DESMARCHELIER, C.; BOREL, P. Overview of carotenoids bioavailability determinants: From dietary factors to host genetic variations. **Trends in Food Science & Technology** (2017). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2017.03.002>>. Acesso em: 24 jun. 2017.

DIPRAT, A. B.; MENEGOL, T.; BOELTER, J. F.; ZMOZINSKI, A.; VALE, M. G. R.; RODRIGUES, E.; RECH, R. Chemical composition of microalgae *Heterochlorella luteoviridis* and *Dunaliella tertiolecta* with emphasis on carotenoids. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, p. 3463 – 3468, 2017.

DOS REIS, L. C. R.; OLIVEIRA, V. R.; HAGEN, M. E. K.; JABLONSKI, A.; FLÔRES, S. H.; RIOS, A. O. Effect of cooking on the concentration of bioactive compounds in broccoli (*Brassica oleracea* var. Avenger) and cauliflower (*Brassica oleracea* var. Alphina F1) grown in an organic system. **Food Chemistry**, v. 172, p. 770–777, 2015.

DUTTA, D.; DUTTA, A.; RAYCHAUDHURI, U.; CHAKRABORTY, R. Rheological characteristics and thermal degradation kinetics of beta-carotene in pumpkin puree. **Journal of Food Engineering**, v. 76, n. 4, p. 538–546, 2006.

ELEZ-MARTÍNEZ, P.; AGUILÓ-AGUAYO, I.; MARTÍN-BELLOSO, O. Inactivation of orange juice peroxidase by high-intensity pulsed electric fields as influenced by process parameters. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 1, p. 71–81, 2006.

FELLOWS, P. J. **Food Processing Technology: Principles and Practice**. 3 ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009. ISBN 978-1-84569-634-4.

FENNEMA, O. R. **Fennema's Food Chemistry**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. ISBN 0-8493-9272-1.

FERRIOL, M.; PICÓ, B. Pumpkin and Winter Squash. In: PROHENS, J.; NUEZ, F. (Ed.). **Handbook of Plant Breeding - Vegetables 1: Asteraceae, Brassicaceae, Chenopodiaceae and Cucurbitaceae**. First ed. New York: Springer, 2008. p. 317–349. ISBN 978-0-387-30443-4.

- FRATIANNI, A.; CINQUANTA, L.; PANFILI, G. Degradation of carotenoids in orange juice during microwave heating. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 6, p. 867–871, 2010.
- FUJIKAWA, H.; ITOH, T. Characteristics of a multicomponent first-order model for thermal inactivation of microorganisms and enzymes. **International Journal of Food Microbiology**, v. 31, p. 263–271, 1996.
- FUSTIER, P.; ST-GERMAIN, F.; LAMARCHE, F.; MONDOR, M. Non-enzymatic browning and ascorbic acid degradation of orange juice subjected to electroreduction and electro-oxidation treatments. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 12, n. 4, p. 491–498, 2011.
- GARCÍA, E. F.; LÉRIDA, I. C.; GALÁN, M. J.; FERNÁNDEZ, J. G.; GÁLVEZ, A. P.; MÉNDEZ, D. H. Carotenoids bioavailability from foods: From plant pigments to efficient biological activities. **Food Research International**, v. 46, n. 2, p. 438–450, 2012.
- GLIEMMO, M. F.; LATORRE, M. E.; GERSCHENSON, L. N.; CAMPOS, C. A.. Color stability of pumpkin (*Cucurbita moschata*, Duchesne ex Poiret) puree during storage at room temperature: Effect of pH, potassium sorbate, ascorbic acid and packaging material. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 1, p. 196–201, 2009.
- GONÇALVES, E. M.; PINHEIRO, J.; ABREU, M.; BRANDÃO, T. R. S.; SILVA, C. L. M. Modelling the kinetics of peroxidase inactivation, colour and texture changes of pumpkin (*Cucurbita maxima* L.) during blanching. **Journal of Food Engineering**, v. 81, n. 4, p. 693–701, 2007.
- GONÇALVES, E. M.; PINHEIRO, J.; ABREU, M.; BRANDÃO, T. R. S.; SILVA, C. L. M.. Carrot (*Daucus carota* L.) peroxidase inactivation, phenolic content and physical changes kinetics due to blanching. **Journal of Food Engineering**, v. 97, n. 4, p. 574–581, 2010.
- GONDIM, A. (Ed.). **Catálogo brasileiro de hortaliças – Saiba como plantar e aproveitar 50 das espécies mais comercializadas no país**. Brasília (DF), Sebrae, Embrapa Hortaliças, 2010.
- GONNET, J.-F. Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited—1. A colorimetric definition using the CIELAB scale. **Food Chemistry**, v. 63, n. 3, p. 409–415, 1998.
- GOULLIEUX, A.; PAIN, J.-P. Ohmic Heating. In: SUN, D.-W. (Ed.). **Emerging Technologies for Food Processing**. London: Academic Press, 2005. p. 468-505. ISBN 978-0-12-676757-5.
- GUIDA, V.; FERRARI, G.; PATARO, G.; CHAMBERY, A.; DI MARO, A.; PARENTE, A. The effects of ohmic and conventional blanching on the nutritional, bioactive compounds and quality parameters of artichoke heads. **LWT - Food Science and Technology**, v. 53, n. 2, p. 569–579, 2013.
- HAMINIUK, C. W. I.; SIERAKOWSKI, M. R.; VIDAL, J. R. M. B.; MASSON, M. L. Influence of temperature on the rheological behavior of whole araçá pulp (*Psidium cattleianum* Sabine). **LWT - Food Science and Technology**, v. 39, n. 4, p. 426–430, 2006.
- HEIDEN, G.; BARBIERI, R. L.; NEITZKE, R. S. **Chave para a identificação das espécies de abóboras (*Cucurbita*, *Cucurbitaceae*) cultivadas no Brasil**. Pelotas (RS), Embrapa Clima Temperado, 2007. ISSN 1806-9193.
- HOLDSWORTH, S. D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviour of fluid food products. **Journal of Texture Studies**, v. 2, n. 4, p. 393–418, 1971.
- HOUSKA, M.; ZITNÝ, R. Dynamics of Thixotropic Liquids and Time Dependency. In: AHMED, J.; PTASZEK, P.; BASU, S. **Advances in Food Rheology and its Applications**. Duxford, United Kingdom: Woodhead Publishing. p. 47 – 63, 2017. ISBN 978-0-08-100432-6.

IBARZ, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Rheology of Food Products. *In*: IBARZ, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. (Eds.) . **Unit Operations in Food Engineering**. Boca Raton: CRC Press, 2003. p. 89–142. ISBN 1-56676-929-9.

ICIER, F. Influence of ohmic heating on rheological and electrical properties of reconstituted whey solutions. **Food and Bioproducts Processing**, v. 87, n. 4, p. 308–316, 2009.

ICIER, F. Ohmic Heating of Fluid Foods. *In*: CULLEN, P. J.; TIWARY, B. K.; VALDRAMIDIS, V. P. (Eds.). **Novel Thermal and Non-Thermal Technologies for Fluid Foods**. Academic Press: San Diego, 2012. p. 305-367. ISBN 978-0-12-381470-8.

ICIER, F.; BOZKURT, H. Ohmic heating of liquid whole egg: Rheological behaviour and fluid dynamics. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 7, p. 1253–1263, 2011.

ICIER, F.; YILDIZ, H.; BAYSAL, T. Peroxidase inactivation and colour changes during ohmic blanching of pea puree. **Journal of Food Engineering**, v. 74, n. 3, p. 424–429, 2006.

IÇIER, F.; YILDIZ, H.; BAYSAL, T. Polyphenoloxidase deactivation kinetics during ohmic heating of grape juice. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 3, p. 410–417, 2008.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4^a. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

JAESCHKE, D. P.; MARCZAK, L. D. F.; MERCALI, G. D. Evaluation of non-thermal effects of electricity on ascorbic acid and carotenoid degradation in acerola pulp during ohmic heating. **Food Chemistry**, v. 199, p. 128–34, 2016.

JAESCHKE, D. P.; MENEGOL, T.; RECH, R.; MERCALI, G. D.; MARCZAK, L. D. F. Carotenoid and lipid extraction from *Heterochlorella luteoviridis* using moderate electric field and ethanol. **Process Biochemistry**, v. 51, p. 1636 – 1643, 2016.

JAKÓB, A. BRYJAK, J.; WÓJTOWICZ, H.; ILLEOVÁ, V.; ANNUS, J.; POLAKOVIC, M. Inactivation kinetics of food enzymes during ohmic heating. **Food Chemistry**, v. 123, n. 2, p. 369–376, 2010.

KASAPIS, S.; BANNIKOVA, A. Rheology and Food Microstructure. *In*: AHMED, J.; PTASZEK, P.; BASU, S. **Advances in Food Rheology and its Applications**. Duxford, United Kingdom: Woodhead Publishing. p. 7 – 46, 2017. ISBN 978-0-08-100432-6.

KNIRSCH, M. C.; SANTOS, C. A.; VICENTE, A. A. M. O. S.; PENNA, T. C. V. Ohmic heating – a review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 21, p. 436-441, 2010.

LADERO, M.; SANTOS, A.; GARCÍA-OCHOA, F. Kinetic modelling of the thermal inactivation of an industrial β -galactosidase from *Kluyveromyces fragilis*. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 38, p. 1–9, 2006.

LASCORZ, D.; TORELLA, E.; LYNG, J. G.; ARROYO, C.. The potential of ohmic heating as an alternative to steam for heat processing shrimps. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 37, p. 329–335, 2016.

LENCKI, R. W.; ARUL, J.; NEUFELD, R. J. Effect of subunit dissociation, denaturation, aggregation, coagulation, and decomposition on enzyme inactivation kinetics: II. Biphasic and grace period behavior. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 40, p. 1427–1434, 1992.

MADAAN, T.; CHOUDHARY, A. N.; GYENWALEE, S.; THOMAS, S.; MISHRA, H.; TARIQ, M.; VOHORA, D.; TALEGAONKAR S.. Lutein, a versatile phyto-nutraceutical: An insight on pharmacology, therapeutic indications, challenges and recent advances in drug delivery. **PharmaNutrition**, v. 5, p. 64 – 75, 2017.

MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A.J. BRITTON, G. VICARIO, I. M. HEREDIA, F. J. Relationship between the colour and the chemical structure of carotenoid pigments. **Food Chemistry**, v. 101, p. 1145-1150, 2007.

MERCADANTE, A. Z. Carotenoids in Foods: Sources and Stability During Processing and Storage. *In*: SOCACIU, C. (Ed.). **Food Colorants: Chemical and Functional Properties**. Boca Raton: CRC Press, 2008. p. 213–240. ISBN 978-0-8493-9357-0.

MERCALI, G. D.; SCHWARTZ, S. MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C.; SASTRY, S. Ascorbic acid degradation and color changes in acerola pulp during ohmic heating: Effect of electric field frequency. **Journal of Food Engineering**, v. 123, p. 1–7, 2014.

MINOLTA. **Comunicação precisa da cor: Controle de qualidade da percepção à instrumentação**. Japão: Minolta Corporation, 1998

MIRANDA, F. F. R. **Efeito da frutificação induzida por 2,4-D em características agronômicas dos frutos da abóbora ‘Tetsukabuto’**. Dissertação de Mestrado – Mestrado em Produção Vegetal, Universidade Federal do Tocantins, Gurupi, 2012. 62 p.

MIZRAHI, S.; KOPELMAN, I. J.; PERLMAN, J. Blanching by electro-conductive heating. **Journal of Food Technology**, v. 10, p. 281-288, 1975.

MOELANTS, K. R. N. CARDINAELS, R.; VAN BUGGENHOUT, S.; VAN LOEY, A. M.; MOLDENAERS, P.; HENDRICKX, M. E.. A Review on the Relationships between processing, food structure, and rheological properties of plant-tissue-based food suspensions. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 13, n. 3, p. 241–260, 2014.

MORALES-BLANCAS, E. F.; CHANDIA, V. E.; CISNEROS-ZEVALLOS, L. Thermal inactivation kinetics of peroxidase and lipoxigenase from broccolli, green asparagus, and carrots. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 1, p. 146-154, 2002.

MOUSSA-AYOUB, T. E.; JÄGER, H.; KNORR, D.; EL-SAMAHY, S.; KROH, L. W.; ROHN; S. Technological characteristics and selected bioactive compounds of *Opuntia dillenii* cactus fruit juice following the impact of pulsed electric field pre-treatment. **Food Chemistry**, v. 79, p. 534–542, 2016.

NASCIMENTO, W. M.; COIMBRA, K. G.; FREITAS, R. A.; BOITEUX, L. S. Eficiência de acessos de de *Cucurbita maxima* como polinizadores de abóbora híbrida do tipo “Tetsukabuto”. **Ciência Rural**, v. 26, p. 540–542, 2008.

ORGANIZZAZIONI PRODUTTORI ORTOFRUTTICOLI BELLAGUARDA. **Di zucca in zucca - Itinerario gastronomico della zucca fra coltura e cultura**. 17 ed. Bellaguarda di Viadana, Itália, 2013.

OHLSSON, T. Minimal Processing of Foods with Thermal Methods. *In*: BENGTSSON, N. (Ed.). **Minimal Processing Technologies in the Food Industry**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2002. p. 4 - 33. ISBN 1-85573-547-4.

ÖTLES, S.; ÇAGINDI, Ö. Carotenoids as Natural Colorants. *In*: SOCACIU, C. (Ed.). **Food Colorants: Chemical and Functional Properties**. Boca Raton: CRC Press, 2008. p. 51 - 70. ISBN 978-0-8493-9357-0.

- PALOZZA, P.; KRINSKY, N. I. Antioxidant effects of carotenoids *in vivo* and *in vitro*: an overview. **Methods in Enzymology**, v. 213, p. 403 – 420, 1992.
- PANKAJ, S. K.; MISRA, N. N.; CULLEN, P. J. Kinetics of tomato peroxidase inactivation by atmospheric pressure cold plasma based on dielectric barrier discharge. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 19, p. 153–157, 2013.
- PELEG, M.; COLE, M. B. Reinterpretation of microbial survival curves. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 38, n. 5, p. 353–380, 1998.
- PELEG, M.; PENCHINA, C. M. Modeling microbial survival during exposure to a lethal agent with varying intensity. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 20, n. 2, p. 159–172, 2000.
- PEREIRA, W. Recomendações para a frutificação da abóbora híbrida tipo Tetsukabuto: uso de polinizadores e reguladores de crescimento de plantas. **Comunicado Técnico 12**, Embrapa Hortaliças, 1999. ISSN 1414-9850.
- PROVESI, J. G. **Estabilidade e efeitos do processamento e estocagem sobre os carotenoides em purês de abóbora**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2010. 125 p.
- PROVESI, J. G.; DIAS, C. O.; AMANTE, E. R. Changes in carotenoids during processing and storage of pumpkin puree. **Food Chemistry**, v. 128, n. 1, p. 195–202, 2011.
- RAHMAN, M. S.; PERERA, C. O. Drying and Food Preservation. *In*: RAHMAN, M. S. (Ed). **Handbook of Food Preservation**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. p. 403–432. ISBN 978-1-57444-606-7.
- RAMASWAMY, H. S.; CHEN, C. R. Maximising the Quality of Thermally Processed Fruits and Vegetables. *In*: JONGEN, W. (Ed.). **Fruit and Vegetable Processing**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2002. p. 188 – 214. ISBN 1-85573-664-0.
- RAMESH, M. N. Canning and Sterilization of Foods. *In*: RAHMAN, M. S. (Ed). **Handbook of Food Preservation**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. p. 585–623. ISBN 978-1-57444-606-7.
- RAO, A. V.; RAO, L. G. Carotenoids and human health. **Pharmacological Research**, v. 55, n. 3, p. 207–216, 2007.
- RAO, M. A. **Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods: Principles and Applications**. 2 ed. New York: Springer, 2007. ISBN 978-0-387-70930-7.
- RESENDE, G. M. DE; BORGES, R. M.; GONÇALVES, N. P. S. Produtividade da cultura da abóbora em diferentes densidades de plantio no Vale do São Francisco. **Horticultura Brasileira**, v. 31, n. 2, p. 504–508, 2013.
- RIZVI, A F.; TONG, C. H. Fractional conversion for determining texture degradation kinetics of vegetables. **Journal of Food Science**, v. 62, n. 1, p. 1–7, 1997.
- ROBINSON, D. S. The effect of oxidative enzymes in foods. *In*: ESKIN, N. A. M.; ROBINSON, D. S. (Ed.) **Food Shelf Life Stability: Chemical, Biochemical, and Microbiological Changes**. Boca Raton: CRC Press, 2001. ISBN 0-8493-8976-3.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes Brasileiras de Carotenoides**. Brasília: MMA/SBF, 2008. ISBN 978-85-7738-111-1.

- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M. **HarvestPlus Handbook for Carotenoid Analysis**. Washington, DC: International Food Policy Research Institute; Cali: International Center for Tropical Agriculture, 2004.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A Guide to Carotenoid Analysis in Foods**. Washington: ILSI Press, 2001. ISBN 1-57881-072-8.
- RODRIGUEZ-SAONA, L. E.; BERRETT, D. M.; SELIVONCHICK, D. P. Peroxidase and lipoxigenase influence on stability of polyunsaturated fatty acids in sweet corn (*Zea mays* L.) during frozen storage. **Journal of Food Science**, v. 60, n. 5, p. 1041-1044, 1995.
- ROJAS, M. L.; TREVILIN, J. H.; FUNCIA, E. S.; GUT, J. A. W.; AUGUSTO, P. E. D. Using ultrasound technology for the inactivation and thermal sensitization of peroxidase in green coconut water. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 36, p. 173–181, 2017.
- ROLLE, R. S.; CHISM, G. W. Physiological consequences of minimally processed fruits and vegetables. **Journal of Food Quality**, v. 10, p. 157–177, 1987.
- ROMANO, C. M.; STUMPF, E. R. T.; BARBIERI, R. L.; BEVILAQUA, G. A. P.; RODRIGUES, W. F. **Polinização Manual em Abóboras**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2008. ISSN 1806-9193.
- RUAN, R.; YE, X.; CHEN, P.; DOONA, C. J.; TAUB, I. Ohmic Heating. In: HENRY, C. J. K.; CHAPMAN, C. (Eds.). **The Nutrition Handbook for Food Processors**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2001. p. 407–422. ISBN 978-1855734647.
- RUDRA, S. G.; SHIVARE, U. S.; BASU, S.; SARKAR, B. C. Thermal inactivation kinetics of peroxidase in coriander leaves. **Food and Bioprocess Technology**, v. 1, n. 2, p. 187–195, 2008.
- SAEED, A.; HOEKSTRA, M.; HOEKE, M. O.; HEEGSMAN, J.; FABER, K. N. The interrelationship between bile acid and vitamin A homeostasis. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)**, v. 1862, n. 5, p. 496–512, 2017.
- SAHIN, S.; SUMNU, S. G. Rheological Properties of Foods. In: SAHIN, S.; SUMNU, S. G. (Eds.). **Physical Properties of Foods**. 2 ed. Ankara: Springer, 2006. ISBN 0-387-30808-3.
- SAKR, M.; LIU, S. A comprehensive review on application of ohmic heating. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 262-269, 2014.
- SALENGKE, S.; SASTRY, S. K. Experimental investigation of ohmic heating of solid-liquid mixtures under worst-case heating scenarios. **Journal of Food Engineering**, v. 83, p. 324–336, 2007.
- SAMARANAYAKE, C. P.; SASTRY, S. K. Effects of controlled-frequency moderate electric fields on pectin methylesterase and polygalacturonase activities in tomato homogenate. **Food Chemistry**, v. 199, p. 265–272, 2016.
- SAMARANAYAKE, C. P.; SASTRY, S. K. Electrochemical Reactions during Ohmic Heating and Moderate Electric Field Processing. In: RAMASWAMY, H. S.; MARCOTTE, M.; SASTRY, S.; ABDELHARIM, K. **Ohmic Heating in Food Processing**. Boca Raton: CRC Press, 2014. p. 119 – 127, 2014.
- SANT'ANNA, V.; GURAK, P. D.; MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C. Tracking bioactive compounds with colour changes in foods - A review. **Dyes and Pigments**, v. 98, n. 3, p. 601–608, 2013.

- SANTIAGO, J. S. J.; CHRISTIAENS, S.; VAN LOEY, A. M.; HENDRICKX, M. E. Deliberate processing of carrot purées entails tailored serum pectin structures. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 33, p. 515–523, 2016.
- SARANG, S. S.; HESKITT, B. F.; SASTRY, S. K. Ohmic Heating – Laboratory Units. *In*: RAMASWAMY, H. S.; MARCOTTE, M.; SASTRY, S.; ABDELHARIM, K. **Ohmic Heating in Food Processing**. Boca Raton: CRC Press, 2014. p. 177 – 182, 2014.
- SARANG, S.; SASTRY, S. K.; KNIFE, L. Electrical conductivity of fruits and meats during ohmic heating. **Journal of Food Engineering**, v. 87, n. 3, p. 351–356, 2008.
- SARKIS, J. R. **Construção de um sistema de aquecimento ôhmico e sua aplicação no tratamento térmico de polpa de mirtilo**. Dissertação de Mestrado – Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. 160 p.
- SARKIS, J. R.; JAESCHKE, D. P.; TESSARO, I. C.; MARCZAK, L. D. F. Effects of ohmic and conventional heating on anthocyanin degradation during the processing of blueberry pulp. **LWT - Food Science and Technology**, v. 51, n. 1, p. 79–85, 2013.
- SASTRY, S. K. Overview of Ohmic Heating. *In*: RAMASWAMY, H. S.; MARCOTTE, M.; SASTRY, S.; ABDELHARIM, K. **Ohmic Heating in Food Processing**. Boca Raton: CRC Press, 2014. p. 3 – 6, 2014.
- SASTRY, S. K.; BARACH, J. T. Ohmic and inductive heating. **Journal of Food Science Supplement: Kinetics of Microbial Inactivation for Alternative Food Processing Technology**, v. 65, n. 4, p. 42–46, 2000.
- SASTRY, S. K.; HESKITT, B. F.; SARANG, S. S.; SOMAVAT, R.; AYOTTE, K. Why Ohmic Heating? Advantages, Applications, Technology, and Limitations. *In*: RAMASWAMY, H. S.; MARCOTTE, M.; SASTRY, S.; ABDELHARIM, K. **Ohmic Heating in Food Processing**. Boca Raton: CRC Press, 2014. p.7 – 14, 2014.
- SASTRY, S. K.; PALANIAPPAN, S. Mathematical modeling and experimental studies on ohmic heating of liquid-particle mixtures in a static heater. **Journal of Food Process Engineering**, v. 15, n. 86, p. 241–261, 1992.
- SCHOKKER, E.; VAN BOEKEL, M. A. J. S. Kinetic modeling of enzyme inactivation: kinetics of heat inactivation at 90–110 C of extracellular proteinase from *Pseudomonas fluorescens* 22F. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, n. 12, p. 4740–4747, 1997.
- SHALINI, G. R.; SHIVHARE, U. S.; BASU, S. Thermal inactivation kinetics of peroxidase in mint leaves. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 1, p. 147–153, 2008.
- SHIVHARE, U. S.; GUPTA, M.; BASU, S.; RAGHAVAN, G. S. V. Optimization of blanching process for carrots. **Journal of Food Process Engineering**, v. 32, n. 4, p. 587–605, 2009.
- SILVA, F. T. **Recomendações Técnicas para o Processamento de Hortaliças Congeladas**. Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2000. 14 p.
- SOARES, A. A.; FERREIRA, J. M.; CHHABRA, R. P. Flow and forced convection heat transfer in crossflow of non-Newtonian fluids over a circular cylinder. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 15, p. 5815–5827, 2005.
- SOUBHAGYA, H. B.; SAMPATHU, S. R.; KRISHNAMURTHY, N. Natural colorant from marigold – chemistry and technology. **Food Reviews International**, v. 20, n. 1, p. 33–50, 2004.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Processing Engineering**. East Lansing: Freeman Press, 1996. ISBN 0-9632036-1-4.

STRIGHETA, P. C.; NACHTIGALL, A. M.; OLIVEIRA, T. T.; RAMOS, A. M.; SANT'ANA, H. M. P.; GONÇALVES, M. P. J. C. Luteína: propriedades antioxidantes e benefícios à saúde. **Alimentos e Nutrição**, v. 17, n. 2, p. 229–238, 2006.

TACO. **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**. In: NEPA - Unicamp. 4. ed. Campinas: NEPA – UNICAMP, 2011. 161 p.

TANAKA, T.; SHNIMIZU, M.; MORIWAKI, H. Cancer chemoprevention by carotenoids. **Molecules**, v. 17, p. 3202 – 3242, 2012.

ULLMANN, S.; MAZURANA, J. **Abóbora**. UFRGS, 2001. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/afeira/materias-primas/frutas/abobora>>. Acesso em: 6 jun. 2016.

VÁMOS-VIGYÁZÓ, L.; HAARD, N. F. Polyphenoloxidases and peroxidases in fruits and vegetables. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 15, n. 1, p. 49–127, 1981.

VAN BOEKEL, M. A. J. S. Kinetic modeling of food quality: A critical review. **Critical Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 7, p. 144 – 158, 2008.

VANDRESEN, S. **Caracterização físico-química e comportamento reológico de sucos de cenoura e laranja e suas misturas**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007. 133 p.

VICENTE, A. A.; PEREIRA, R. N.; PENNA, T. C. V.; KNIRSCH, M. Electricity effects on microorganisms and enzymes. In: RAMASWAMY, H. S.; MARCOTTE, M.; SASTRY, S.; ABDELHARIM, K. **Ohmic Heating in Food Processing**. Boca Raton: CRC Press, 2014. p. 93 – 104, 2014.

WANG, Y.; CHUN, O. K.; SONG, W. O. Plasma and dietary antioxidant status as cardiovascular disease risk factors: A review of human studies. **Nutrients**, v. 5, p. 2969 – 3004, 2013.

WEEMAES, C. A.; LUDI KHUYZE, L. R.; VAN DEN BROECK, I.; HENDRICKX, M. E. Kinetics of combined pressure-temperature inactivation of avocado polyphenoloxidase. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 60, n. 3, p. 292-300, 1998.

WENG, Y.; SUN, Z. Major Cucurbit Crops. In: CSEKE, L. J.; KIRAKOSYAN, A.; KAUFMAN, P. B.; WESTFALL, M. V. (Eds.). **Handbook of Molecular and Cellular Methods in Biology and Medicine**. 3^a ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. p. 1 – 16. ISBN 978-1-4398-8195-8.

WILBEY, R. A. Principles of Pasteurization. In: Batt, C. A.; TORTORELLO, M. L. (Eds.). **Encyclopedia of Food Microbiology**. 2^{aa} ed. London: Academic Press, 2014. p. 169 – 174. ISBN 978-0-12-384730-0.

WINDHAB, E. J. Rheology in Food Processing. In: BECKETT, S. T. (Ed.). **Physico-chemical Aspects of Food Processing**. Glasgow: Chapman & Hall, 1995. p. 80–116. ISBN 978-1-4613-1227-7.

XU, S.-Y.; SHOEMAKER, C. F.; LUH, B. S. Effect of break temperature on rheological properties and microstructure of tomato juices and pastes. **Journal of Food Science**, v. 51, n. 2, p. 399–407, 1986.

YADAV, M.; JAIN, S.; TOMAR, R.; PRASAD, G. B. K. S.; YADAV, H. Medicinal and biological potential of pumpkin: an updated review. **Nutrition Research Reviews**, v. 23, p. 184-190, 2010.

YILDIZ, H.; BOZKURT, H.; ICIER, F. Ohmic and conventional heating of pomegranate juice: effects on rheology, color, and total phenolics. **Food Science and Technology International**, v. 15, n. 5, p. 503–512, 2009.

ZAREIFARD, M. R.; MARCOTTE, M.; RAMASWAMY, H. S.; KARIMI, Y. Electrical Conductivity – Importance and Methods of Measurement. *In*: RAMASWAMY, H. S.; MARCOTTE, M.; SASTRY, S.; ABDELHARIM, K. **Ohmic Heating in Food Processing**. Boca Raton: CRC Press, 2014. p. 17 – 36, 2014a.

ZAREIFARD, M. R.; RAMASWAMY, H. S.; MARCOTTE, M.; KARIMI, Y. Factors Influencing Electrical Conductivity. *In*: RAMASWAMY, H. S.; MARCOTTE, M.; SASTRY, S.; ABDELHARIM, K. **Ohmic Heating in Food Processing**. Boca Raton: CRC Press, 2014. p. 53 – 65, 2014b.