

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS (PPGCTA)**

Renata Trindade Rigon

**ESTUDO DA CINÉTICA DO BRANQUEAMENTO DA AMORA-PRETA
(*Rubus fruticosus*) E MICROENCAPSULAMENTO DO EXTRATO POR
ATOMIZAÇÃO.**

PORTO ALEGRE

2014

Renata Trindade Rigon

ESTUDO DA CINÉTICA DO BRANQUEAMENTO DA AMORA-PRETA (*Rubus fruticosus*) E MICROENCAPSULAMENTO DO EXTRATO POR ATOMIZAÇÃO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como um dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr.Caciano Pelayo Zapata Noreña

Porto Alegre

2014

CIP - Catalogação na Publicação

Rigon, Renata
ESTUDO DA CINÉTICA DO BRANQUEAMENTO DA AMORA-PRETA
(*Rubus fruticosus*) E MICROENCAPSULAMENTO DO EXTRATO
POR ATOMIZAÇÃO. / Renata Rigon. -- 2014.
128 f.

Orientador: Caciano Pelayo Zapata Noreña.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Ciência e Tecnologia
de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos, Porto Alegre, BR-RS, 2014.

1. Atomização. 2. Amora-preta. 3. Cinética. I.
Noreña, Caciano Pelayo Zapata, orient. II. Título.

Renata Trindade Rigon
(Farmacêutica/UNIFRA)

DISSERTAÇÃO

ESTUDO DA CINÉTICA DO BRANQUEAMENTO DA AMORA-PRETA (*rubus fruticosos*) E MICROENCAPSULAMENTO DO EXTRATO POR ATOMIZAÇÃO.

Submetida como parte dos requisitos para obtenção do grau em

MESTRE EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre, RS, Brasil.

Aprovada em:/...../.....

Pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Caciano Zapata Noreña
Orientador – PPGCTA/UFRGS

Homologada em:/...../.....

Por:

Prof. Dr. Adriano Brandelli
Banca – Programa de Pós Graduação
em Ciência e Tecnologia de Alimentos
ICTA- UFRGS

Prof. Dra. Renata Raffin
Banca – Centro Universitário Franciscano-
UNIFRA

Marco Antonio Zachia Ayub
Coordenador do Programa de Pós
Graduação em Ciência e Tecnologia
de Alimentos (PPGCTA)

Profa. Dra. Giovana Mercali
Banca- Programa de Pós Graduação
em Ciência e Tecnologia de Alimentos
ICTA- UFRGS

Vitor Manfrói
Diretor do Instituto de Ciência e
Tecnologia de Alimentos –
ICTA/UFRGS

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre me guiar, renovar minhas forças a cada dia e por me permitir ter uma família e amigos maravilhosos.

Ao meu Pai Antonio, pela confiança depositada em mim, pelo carinho e cuidado que eu sinto todos os dias, pela excelente referência profissional e obrigada por ser fundamental na minha vida. A minha linda mãe Marisa, que me conforta nos momentos difíceis e que me dá toda segurança e força para não desistir nunca dos meus sonhos, meu muito obrigada e meu amor eterno. A minha “manis” Fernanda, que é a maior certeza de futuro que eu tenho, obrigada pelo amor, amizade e mensagens de carinho que me fazem sempre muito feliz. Amo todos vocês.

Ao meu namorado Alexandre Domit, pela paciência, companheirismo, pelas palavras de otimismo e por estar do meu lado me apoiando em todas as minhas decisões. Te amo.

Ao professor Caciano, pela orientação, confiança e pela oportunidade de exercer este trabalho.

Às minhas amigas Rochele e Rafaela que sempre torceram por mim, que me incentivaram a conquistar os meus objetivos e pela amizade perfeita de todos esses anos.

À minha amiga Camila, meu imenso obrigada por fazer parte dessa minha caminhada e da minha vida. Tua amizade, teus conselhos nos meus momentos de tristeza, tuas risadas de bruxa, as tuas correções dos artigos enfim, nada que eu possa falar vai conseguir expressar a minha admiração e meu agradecimento por te ter do meu lado.

À minha amiga Luiza, que novata como eu na UFRGS, foi minha amiga desde o primeiro dia. Muito obrigada Lu pela amizade, cumplicidade, por sempre estar disposta a me ajudar e por fazer parte importante dessa minha conquista.

À Carol, Tenisa, Marcela, Chaline e Tainara pela amizade e pelo carinho desde o primeiro dia de mestrado.

À Ana Paula, Roberta e Flávio pela excelente companhia de todos os dias e pela amizade que construímos. Muito obrigada pelo auxílio nas análises e pela ajuda que sempre dedicaram a mim.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela oportunidade.

RESUMO

A amora-preta (*Rubus fruticosus*) é uma fruta vermelha altamente nutritiva, reconhecida pelo seu alto conteúdo de compostos fenólicos incluindo, principalmente, as antocianinas, as quais contribuem na alta capacidade antioxidante da fruta, promovendo inúmeros efeitos benéficos à saúde do homem, tais como prevenção de doenças neuronais, diabetes, ação anti-inflamatória, entres outros. Esse trabalho foi dividido em duas etapas: inicialmente estudou-se o branqueamento da amora-preta em água e vapor para determinação das melhores condições desse tratamento térmico. Posteriormente, avaliou-se a encapsulação do extrato aquoso acidificado da amora-preta afim de determinar o tratamento que apresentou maior retenção dos compostos bioativos. Para esse fim, as amoras-pretas foram cortadas em rodela com $3 \pm 0,3$ mm de espessura e posteriormente passaram pela operação de branqueamento às temperaturas de 80 e 90°C e vapor a 100°C nos tempos de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 minutos. Foi avaliada a cinética da inativação enzimática da peroxidase e polifenoloxidase e da degradação dos compostos bioativos durante o branqueamento. Os resultados indicaram que a atividade enzimática, teor de antocianinas, compostos fenólicos e atividade antioxidante diminuíram com o tempo e a temperatura. O comportamento cinético das enzimas e dos compostos fenólicos indicou a presença de duas frações com diferentes estabilidades térmicas, seguindo o modelo bifásico, onde as constantes de velocidade de reação aumentaram com o aumento da temperatura tanto para o componente lábil quanto para o resistente ao calor. Para a cinética de degradação do teor de antocianinas e atividade antioxidante foi empregado o modelo de primeira ordem, onde as constantes de velocidade de reação também aumentaram com a temperatura. Através da análise multivariada foi possível verificar que o branqueamento em vapor por dois minutos foi o mais adequado para a amora-preta, resultando valores de 75,75 mg/100g de cianidina-3-glicosídeo para o teor de antocianinas, 540,60 mg(GAE)/100g para compostos fenólicos e atividade antioxidante de 51,06% pelo método DPPH e 73,13% para ABTS. Para o estudo da secagem por atomização foi obtido um extrato aquoso acidificado com ácido cítrico 2% a partir das rodela de amora-preta branqueadas por dois minutos em vapor. Ao extrato de amora-preta foi adicionado os agentes encapsulantes goma arábica e povidexose, nas concentrações de 10 e 15%, e para a secagem foi empregado temperaturas de entrada de ar do atomizador de 140 e 160°C. As micropartículas resultaram em valores de umidade e de atividade de água menores que 2,21% e 0,17, respectivamente. Em relação à solubilidade, todas as amostras encapsuladas foram muito solúveis, com valores na faixa de 88,2 a 97,4%. A higroscopicidade dos pós não apresentou diferença significativa em relação a natureza e concentração dos agentes encapsulantes e temperaturas de secagem. Quanto as análises dos compostos bioativos verificou-se que a maior retenção de antocianinas e de compostos fenólicos foram nos pós encapsulados com goma arábica na temperatura de 140°C. A atividade antioxidante foi avaliada através dos métodos DPPH e ABTS, e verificou-se que, para ambos métodos, a concentração dos agentes encapsulantes não

apresentou diferença significativa na atividade antioxidante. Em relação aos parâmetros de cor, o L^* foi significativamente maior nas amostras encapsuladas com goma arábica, já o a^* e o b^* foram maiores nos pós com povidexrose. O índice de escurecimento (IE) das partículas com goma arábica não foi afetado pelo aumento da temperatura de secagem, porém nos pós com povidexrose aumentaram com a temperatura de secagem, resultando em partículas mais escuras. As micropartículas atomizadas apresentaram formato esférico, sendo que partículas com goma arábica tiveram superfície lisa com algumas concavidades, enquanto que as microcápsulas encapsuladas com povidexrose resultaram em micropartículas com superfície lisa ou levemente rugosa, onde as partículas menores foram dispostas em torno das maiores. Através da análise de Pearson verificou-se alta correlação ($R > 0,88$) entre os parâmetros de cor a^* , b^* , Hue , $Chroma$ e IE , já os compostos fenólicos apresentaram alta correlação com a atividade antioxidante, DPPH ($R=0,86$) e ABTS ($R=0,95$). Através da análise multivariada, as amostras contendo 15% de goma arábica atomizadas na temperatura de 140°C foram as que apresentaram melhores condições de secagem, com teores de 1279,11 mg/100g cianidina-3-glicosídeo de antocianinas, 2429,22 mg(GAE)/100g de compostos fenólicos, atividade antioxidante de 40,26% pelo método DPPH e 45,15% pelo ABTS, 95,8% de solubilidade e os parâmetros de cor Hue , $Chroma$ e IE , 5,98, 30,95 e 33,76, respectivamente.

Palavras-chaves: Amora-preta, branqueamento, cinética, bioativos, atomização.

ABSTRACT

The blackberry (*Rubus fruticosus*) is a highly nutritious red fruit known for its high phenolic compound content which includes, in particular, anthocyanins, which contribute to the berry's high antioxidant capacity. This promotes a variety of beneficial effects on human health, such as the prevention of neural diseases, diabetes, and anti-inflammatory action, among others. This paper has been split into two stages: firstly, the blanching of blackberries in water and vapor was studied to determine the best conditions for thermal treatment. Secondly, the encapsulation of the blackberry acidified aqueous extract was studied to determine the treatment which would allow for the highest retention of bioactive compounds. For this purpose, blackberries were cut in 3 ± 0.3 mm slices and subsequently subjected to a blanching procedure at 80 and 90°C and a vapor temperature of 100°C during 1, 2, 4, 6, 8 and 10 minutes. An analysis was made of the enzymatic inactivation kinetic of the peroxidase and polyphenol oxidase and of the degradation of bioactive compounds during blanching. The results showed that enzymatic activity, anthocyanin content, phenolic content and antioxidant activity were reduced over time and temperature. The kinetic behavior of enzymes and phenolic compounds pointed to the presence of two fractions with different thermal stability, following the dual-phase model, where the constants of reaction speed increased with the temperature rise for both the labile compound as well as the heat-resistant one. For the degradation kinetic of the anthocyanin content and anti-oxidant activity, the first-order model was employed, wherein the constants of reaction speed also increased with temperature. By way of a multivariate analysis, it was observed that a two-minute vapor blanching was the most appropriate for blackberries, resulting in rates of 75.75 mg/100g of cyanidin-3-glucoside for the anthocyanin content, 540.60 mg(GAE)/100g for phenolic compounds and antioxidant activity of 51.06% under the DPPH method, and 73.13% for ABTS. For the spray-drying study, an acidified aqueous extract was obtained with 2% citric acid from the blackberry slices blanched in vapor for two minutes. The encapsulating agents gum arabic and polydextrose were added to the blackberry extract, in concentrations of 10 and 15%, and for drying, the spray-dryer temperature was set at 140 and 160°C. The microparticles resulted in moisture and water activity rates lower than 2.21% and 0.17, respectively. As for solubility, all of the encapsulated samples were very soluble, with rates ranging from 88.2 to 97.4%. The hygroscopicity of the powders showed no significant difference in regard to the nature and concentration of the encapsulating agents and drying temperatures. Regarding the analyses of the bioactive components, it was observed that the greatest retention of anthocyanins and phenolic compounds was after encapsulation with gum arabic at a temperature of 140°C. Antioxidant activity was analyzed under the DPPH and ABTS methods, and it was found that for both methods, the concentration of the encapsulating agents did not show any significant difference in antioxidant activity. As for the color parameters, the L^* was significantly higher in the encapsulated samples with gum arabic, while a^* and b^* were higher in powders with polydextrose. The browning index (B_I) of particles with gum arabic

was not affected by a higher drying temperature, but for the powders with polydextrose it suffered an increase under higher drying temperatures, resulting in darker particles. The sprayed microparticles had a spherical shape, and particles with gum arabic had a smooth surface with some concavity, while the encapsulated microparticles with polydextrose resulted in microparticles with smooth or slightly wrinkled surfaces, where the smaller particles were placed around the larger ones. By employing the Pearson analysis, a high correlation ($R > 0.88$) was established between the color parameters a^* , b^* , *Hue*, *Chroma* and *IE*, whereas the phenolic compounds showed a high correlation with antioxidant activity, DPPH ($R=0.86$) and ABTS ($R=0.95$). Through a multivariate analysis, the samples containing 15% gum arabic sprayed at a temperature of 140°C were the ones that showed the best drying conditions, with a content of 1279.11 mg/100g cyanidin-3-glucoside of anthocyanins, 2429.22 mg(GAE)/100g of phenolic compounds, antioxidant capacity of 40.26% under the DPPH method and 45.15% under ABTS, 95.8% solubility and in the color parameters *Hue*, *Chroma* and *IE*, 5.98, 30.95 and 33.76, respectively.

Keywords: blackberry, kinetic, blanching, bioactive, spray dryer.

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 Frutos da cultivar de amoreira-preta Tupy..... | 16 |
| Figura 2 Estrutura química dos flavonóides..... | 19 |
| Figura 3 Estrutura genérica das Antocianinas | 19 |
| Figura 4 Formas estruturais de antocianinas em equilíbrio em solução aquosa | 21 |
| Figura 5 Velocidade relativa de reações em função da atividade de água..... | 25 |
| Figura 6 Atomizador MSDi 1.0 –LABMAQ..... | 29 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 Composição, pH e sólidos solúveis das amostras de amora- preta da cultivar Tupy..... | 16 |
| Tabela 2 Substituições padrão do cátion flavílio formando as principais antocianidinas encontradas na natureza..... | 20 |
| Tabela 3 Modelos matemáticos aplicados à cinética de inativação enzimática e degradação de compostos fenólicos..... | 24 |
| Tabela 4 Principais agentes encapsulantes usados para alimentos..... | 26 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| 1. INTRODUÇÃO | 14 |
| 1.1. Amora-preta | 15 |
| 1.2. Composição Química..... | 16 |
| 1.2.1. Compostos Fenólicos | 17 |
| 1.2.2. Antocianinas | 18 |
| 1.2.2.1. Estabilidade das Antocianinas | 20 |
| 1.2.3. Atividade Antioxidante | 22 |
| 1.3. Inativação Enzimática | 23 |
| 1.4. Modelagem cinética | 24 |
| 1.5. Secagem e Estabilidade dos alimentos | 25 |
| 1.6. Encapsulação..... | 26 |
| 1.6.1. Material de parede | 27 |
| 1.6.1.1. Goma Arábica..... | 27 |
| 1.6.1.2. Polidextrose | 27 |
| 1.6.2. Encapsulamento por Atomização | 28 |
| OBJETIVO GERAL | 30 |
| OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 30 |
| CAPÍTULO 2- Artigo 1 | 31 |
| <i>Estudo da cinética da inativação enzimática e da degradação dos compostos bioativos durante branqueamento da amora-preta (Rubus fruticosus)</i> | 31 |
| CAPÍTULO 3- Artigo 2 | 71 |
| <i>Microencapsulamento de compostos bioativos extraídos da amora-preta (Rubus fruticosus) por atomização.</i> | 71 |
| CAPÍTULO 4- Discussão geral | 108 |
| Referências | 115 |

1. INTRODUÇÃO

Na atualidade, o aumento do consumo de frutas não está apenas relacionado com a vontade e o prazer da ingestão pelos consumidores, mas também aos benefícios que elas proporcionam devido à presença de nutrientes. Muitas frutas possuem apreciáveis quantidades de micronutrientes, como minerais, fibras, vitaminas e presença de compostos fenólicos, evidenciando que o seu consumo promove efeitos benéficos à saúde (Rufino et al., 2010). A amora-preta (*Rubus fruticosus*) é uma fruta vermelha que além de apresentar altos níveis de nutrientes, é uma excelente fonte de polifenóis e antocianinas (Benvenuti et al., 2004; Sellappan et al., 2002).

A capacidade antioxidante da amora-preta está relacionada com o teor de antocianinas e compostos fenólicos contidos na fruta (Fan-Chiang e Wrolstad, 2005). Tate et al. (2006) apresentaram dados os quais indicam que os compostos contidos na amora-preta podem inibir a carcinogênese pela inibição da mutagênese, além disso a prevenção de doenças neuronais, cardiovasculares, diabetes, ação anti-inflamatória são alguns dos benefícios promovidos pela ação antioxidante dos bioativos (Jeong et al., 2010; Kalt et al., 2000; Tulio et al., 2008). Porém as antocianinas são compostos instáveis na presença de luz, oxigênio, enzimas e principalmente temperatura (Francis, 1989; Terefe et al., 2009; Fang e Bhandari., 2011; Wang e Xu, 2007). Sendo assim, surge a necessidade de aplicar procedimentos que possam inativar a atividade das enzimas, como o branqueamento, e proteger a degradação dos compostos bioativos da amora-preta, quando separados, mediante o encapsulamento por atomização.

O branqueamento da fruta tem como objetivo controlar o escurecimento e a atividade das enzimas polifenoloxidase e peroxidase (Ndiaye et al., 2009; Jaiswal et al., 2012) que podem degradar os compostos bioativos de interesse. Já a atomização, resulta em produtos de boa qualidade, alta estabilidade e de fácil transporte e estocagem (Cano-Chauca et al., 2005). A adição de agentes encapsulantes, de alto peso molecular, no material a ser encapsulado atua

como um estabilizante das propriedades físicas do produto além de proteger o material ativo (Bhandari et al., 1993).

Dessa forma o objetivo desse trabalho foi avaliar a cinética da inativação enzimática e da degradação dos compostos bioativos durante o branqueamento e determinar as melhores condições para o processo de encapsulação por atomização da amora-preta.

1.1. AMORA-PRETA

A amoreira-preta pertence ao gênero *Rubus* e é uma espécie nativa do Brasil, porém o seu cultivo comercial iniciou a partir da década de 70 por pesquisadores da Embrapa Clima Temperado (CPACT/Pelotas-RS), através de cultivares oriundas dos Estados Unidos (Antunes, 2002). Inicialmente foram introduzidas três cultivares: Brazos, Cherokee e Comanche. Os estudos avançaram por volta dos anos 80 com o plantio de novas cultivares oriundas da Universidade do Arkansas: Ébano (1981), Negrita (1983), Tupy e Guarani (1998), Caingangue (1992) e Xavante (2004) (Santos et al., 1997).

Dentre as várias opções de espécies frutíferas com boas perspectivas de comercialização, a amoreira-preta (*Rubus spp*) é considerada uma das mais promissoras. A espécie tem apresentado sensível crescimento de área cultivada nos últimos anos no Rio Grande do Sul (principal produtor brasileiro) e apresenta elevado potencial para regiões com microclima adequado, como Santa Catarina, Paraná, São Paulo e Minas Gerais (Antunes et al., 2000). As vantagens encontradas pelos agricultores para a sua produção é o baixo custo de implantação, reduzida utilização de defensivos agrícolas e por apresentar-se como uma cultura de retorno rápido (Antunes, 2002).

Tupy é, atualmente, a cultivar de amoreira-preta mais plantada no Brasil. É resultante de cruzamento realizado entre 'Uruguai' e a cv. Comanche. A cultivar Tupy foi lançada pela Embrapa Clima Temperado na década de 90 (Figura 1), suas plantas são de porte ereto com espinhos e seus frutos têm 8 a 10g de peso médio e a cor varia de branco a preto (Antunes, 2002).



Figura 1 Frutos da cultivar de amoreira-preta Tupy.

Fonte: Embrapa, 2014.

1.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A amora-preta além de ser uma fonte de fibras, minerais e vitaminas C e A (Turemis et al., 2003) representa uma ótima fonte de compostos fenólicos como a quercetina, ácido gálico (Elisia et al., 2007), catequinas (Tsanova-Savova et al., 2005), epicatequinas (Jakobek et al., 2009), epigalocatequina (Pascual-Teresa et al., 2000) e de antocianinas (Wang e Lin, 2000). Estudos tem demonstrado que o consumo de amora-preta proporciona efeitos benéficos ao consumidor, tanto pela sua composição centesimal (Tabela 1) quanto pelo seu teor de fitoquímicos.

Tabela 1 Composição, pH e sólidos solúveis das amostras de amora- preta da cultivar Tupy.

| | |
|--------------|------|
| Proteína (%) | 0,09 |
| Umidade (%) | 89,0 |
| Cinzas (%) | 0,41 |
| Fibra (%) | 5,7 |
| Gordura (%) | 0,15 |
| pH | 3,06 |
| SS (°Brix) | 10,1 |

Fonte: Hirsch et al. (2012).

1.2.1. Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos são metabólitos secundários sintetizados por plantas em condições normais de desenvolvimento (Naczki e Shahidi, 2004) em resposta a condições de estresse, tais como infecções, fermentos, radiação ultravioleta, estresse hídrico, entre outros (Bravo, 1998; Naczki e Shahidi, 2004). Estes compostos possuem ao menos um anel aromático, com um ou mais grupamentos hidroxila, e são normalmente encontrados como ésteres ou glicosídeos, em vez de compostos livres (Vermerris e Nicholson, 2009). A categoria dos compostos fenólicos engloba desde moléculas simples até moléculas com alto grau de polimerização (Bravo, 1998). Dessa forma, os fenóis são divididos em dois grupos principais: os não flavonoides e os flavonoides.

Os ácidos fenólicos, pertencentes à classe de polifenóis não flavonoides, são subclassificados em dois grandes grupos: ácidos hidroxibenzoicos e ácidos hidroxicinâmicos. Originados do ácido hidroxibenzoico derivam os ácidos: *p*-hidroxibenzoico, vanílico, siríngico, salicílico, gálico e elágico (Rice-Evans e Packer, 2003). Entre os ácidos hidroxicinâmicos se encontram *p*-cumárico, cafeico, ferúlico e ácido cinapico (Rice-Evans e Packer, 2003).

Os flavonoides (Figura 2) são compostos que possuem o mesmo núcleo flavona C₁₅ (C₆-C₃-C₆), com duas moléculas de benzeno (A e B) ligadas através de um oxigênio contendo um anel pirano (C). Esta estrutura básica é comum para flavonas, flavonóis, flavanonas, flavanonais, flavanois, antocianidina, isoflavonas, e chalconas (de la Rosa et al., 2010).

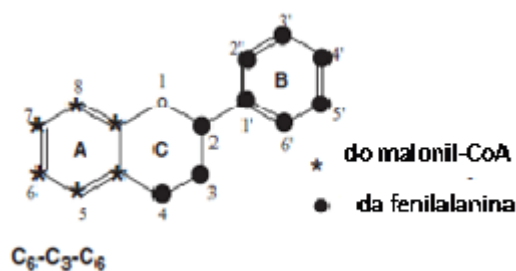


Figura 2 Estrutura química dos flavonóides

Fonte: Adaptado de de la Rosa et al. (2010).

1.2.2. Antocianinas

As antocianinas são os principais pigmentos encontrados em plantas vasculares e são responsáveis pelas cores violeta, vermelha e azul em flores e frutos (Kechinski et al., 2010; Pazmiño-Durán et al., 2001). Para ser classificada como antocianina, a antocianidina, estrutura básica presente em todas as antocianinas, deve ser combinada com pelo menos uma molécula de açúcar (McGhie e Walton, 2007).

A molécula de antocianina contém o cátion flavílio (Figura 3) ou 2-fenilbenzopirílium, que consiste em dois anéis aromáticos unidos por três unidades de carbono condensados por um oxigênio, e encontra-se glicosilada, ou seja, ligada a moléculas de açúcar (Rein, 2005). Porém as antocianinas também podem encontrar-se de forma acilada, ligadas a ácidos orgânicos (Francis, 1989). As variações na estrutura química das antocianinas (Tabela 2) são principalmente atribuídas ao número e a posição de hidroxilas que a molécula contém e o grau de metilação destes grupos além da natureza, posição, número e tipo de açúcar e ácido orgânico na molécula (Francis, 1989; McGhie e Walton, 2007).

Em relação à cor das antocianinas, o número de hidroxilas e grupamentos metoxilas e glicólicos presentes na estrutura influenciam a cor das mesmas. Quanto maior o número de hidroxilas e grupos glicólicos, mais azul a cor, e quanto maior o número de metoxilas, mais intensa a cor vermelha (Mazza e Brouillard, 1987).

As antocianinas predominantes em frutas e vegetais são cianidina-3-glicosídeo, delphinidina-3-glicosídeo, malvidina-3-glicosídeo e pelargonidina-3-glicosídeo (Patras et al., 2010). A cianidina-3-glicosídeo é a antocianina mais quantificada e abundante na amora-preta (Wang et al., 1997). Além dos atributos de cor, as antocianinas proporcionam diversos benefícios à saúde, como ação anti-inflamatória, antimicrobiana (Tulio et al., 2008; Puupponem-Pimiä et al., 2001; Katsube et al., 2003; Renaud e de Lorgeril, 1992), auxiliam na prevenção de diabetes, obesidade (Martineau et al., 2006; Vuong et al., 2009;) e apresentam ação anti-carcinogênica (Ding et al., 2006). O alto conteúdo de antocianinas e de outros compostos fenólicos na amora-preta são os responsáveis pela sua alta capacidade antioxidante (Benvenuti et al., 2004; Elisia et al., 2007; Jakobek al., 2007).

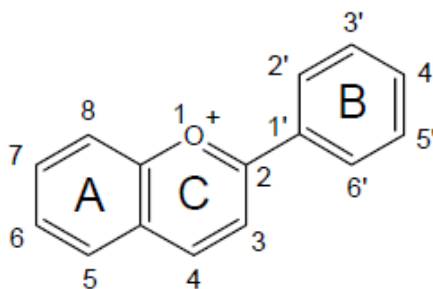


Figura 3 Estrutura genérica das Antocianinas

Fonte: Rein, 2005.

Tabela 2 Substituições padrão do cátion flavílio formando as principais antocianidinas encontradas na natureza

| Antocianidina | 3 | 5 | 6 | 7 | 3' | 4' | 5' | Cor |
|---------------|----|----|---|----|------------------|----|------------------|--------------------|
| Pelargonidina | OH | OH | H | OH | H | OH | H | Laranja |
| Cianidina | OH | OH | H | OH | OH | OH | H | Laranja e Vermelho |
| Peonidina | OH | OH | H | OH | OCH ₃ | OH | H | Vermelho |
| Delfinidina | OH | OH | H | OH | OH | OH | OH | Vermelho Azulado |
| Petunidina | OH | OH | H | OH | OCH ₃ | OH | OH | Vermelho Azulado |
| Malvidina | OH | OH | H | OH | OCH ₃ | OH | OCH ₃ | Vermelho Azulado |

Fonte: Cavalcanti et al. (2011).

1.2.2.1. Estabilidade das Antocianinas

A indústria e os consumidores estão exigindo a aplicação de pigmentos naturais em alimentos, sendo assim, as antocianinas são os principais compostos utilizados como pigmento vermelho. Porém a desvantagem é a instabilidade, pois a sua cor está associada com a presença de ligações duplas na sua estrutura, no entanto a estrutura de ressonância é a causa da sua instabilidade (Francis, 1989). Além disso, a instabilidade das antocianinas está relacionada a diversos outros fatores, como a presença de luz, enzimas como a polifenoloxidase e peroxidase, ácido ascórbico, (Kader et al., 1997; Francis, 1989; Terefe et al., 2009), pH (maior que 3), umidade, oxigênio (Fang e Bhandari, 2011; Hubbermann et al., 2005).

Segundo Wang e Xu (2007), a temperatura elevada é o fator que mais afeta a estabilidade das antocianinas. A exposição do pigmento a temperaturas elevadas proporciona a formação de produtos de coloração marrom, principalmente quando há a presença de oxigênio, que também induz e acelera a formação destes compostos escuros (Markakis, 1982; Cavalcanti et al., 2011). Os principais fatores que influenciam a degradação térmica das antocianinas são a sua estrutura, a composição química do meio e o conteúdo de oxigênio (Cisse et al., 2009).

Em relação ao pH, a natureza iônica das antocianinas permite que estas mudem de conformação de acordo com o pH do meio, resultando em

diferentes cores e tonalidades (Brouillard, 1982). Na Figura 4 estão apresentadas as quatro conformações de antocianinas em equilíbrio em solução aquosa: cátion flavílio (AH^+), base quinoidal (A), pseudobase carbinol (B) e a chalcona (C). As antocianinas apresentam maior estabilidade em pH ácido (Rein, 2005). Em pH inferior a 3, a antocianina existe primeiramente na forma de cátion flavílio, com coloração laranja ou vermelha, e com o aumento do pH para 7, a conformação predominante passa a ser a base quinoidal, e a cor muda para azul. Com o aumento do pH para 4,5 ocorre à hidratação do cátion flavílio, gerando a pseudobase carbinol, incolor, e assim atinge o equilíbrio com a chalcona que também é incolor (Giusti e Wrolstad, 2001: Castaneda-Ovando et al., 2009).

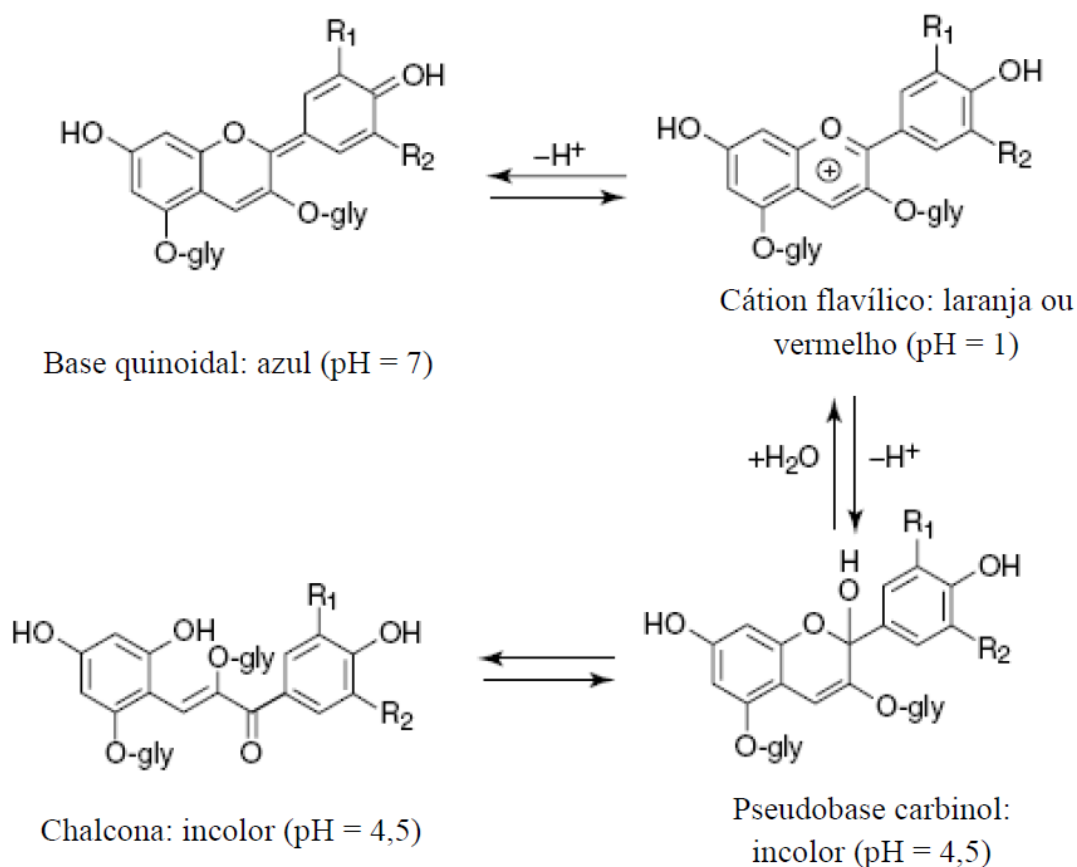


Figura 4 Formas estruturais de antocianinas em equilíbrio em solução aquosa

Fonte: Giusti e Wrolstad (2001).

A cor das antocianinas pode ser estabilizada e reforçada por reações de copigmentação, sendo que essa pode ser intermolecular, intramolecular, através da complexação com metais e autoassociação (Rein, 2005). Os copigmentos podem ser flavonoides, ácidos orgânicos, aminoácidos entre outros, e atuam modificando o comprimento de onda das antocianinas em um efeito denominado batocrômico (Castaneda-Ovando et al., 2009).

1.2.3. Atividade Antioxidante

Espécies reativas de oxigênio (ERO) e de nitrogênio (ERN) são produzidos continuamente pelo corpo humano. (Dimitrios, 2006). O estresse oxidativo ocorre quando há um desequilíbrio, onde quantidades excessivas de oxigênio ou nitrogênio reativos causam a oxidação de macromoléculas como enzimas, proteínas, DNA e lipídeos (Dimitrios, 2006). A molécula de O_2 no seu estado fundamental é um radical, uma vez que contém dois elétrons desemparelhados no último orbital, reagindo com os componentes celulares que não possuem elétrons desemparelhados (Cerqueira et al., 2007). Entretanto, é a reação do O_2 com íons de metais de transição e radicais livres, produzidos de forma endógena no organismo, que levam a formação de ERO e iniciam reações em cadeia, (Cerqueira et al., 2007; Rodrigo et al., 2011) atacando os lipídios nas membranas celulares, proteínas ou enzimas em tecidos, carboidratos e DNA para induzir reações de oxidação (Davies, 2000; Halliwell, 1997; Rice-Evans et al., 1996). Estes danos desempenham papel no envelhecimento e indução de várias doenças degenerativas associadas ao mesmo, tais como doenças cardíacas, catarata, disfunção cognitiva, reumatismo e câncer (Halliwell, 1997; Kaur e Kapoor, 2001; Prior, 2003).

A ação dos antioxidantes é retardar, inibir ou evitar a oxidação de compostos através da inativação de radicais livres (Namiki, 1990) com doação de elétrons ou átomos de hidrogênio dos grupamentos hidroxila formando radicais livres estáveis, que não iniciam ou propagam outras oxidações por serem estabilizados pela ressonância dos elétrons através de seus anéis aromáticos (Kaur e Kapoor, 2001).

As propriedades antioxidativas dos compostos fenólicos podem ser medidas por mecanismos de inativação de radicais como ERO, pois apresentam hidroxilas fenólicas que são propensas a doar um átomo de hidrogênio ou um elétron para o radical livre (Fraga et al., 2010).

As antocianinas são compostos antioxidantes, que atuam doando elétrons ou transferindo átomos de hidrogênio de hidroxilas aos radicais livres (Prior, 2003; Rice-Evans et al., 1996). Muitos estudos relatam o potencial antioxidante das antocianinas (Wang e Lin, 2000; Mazza et al., 2002; Tiwari et al., 2009; Brownmiller et al., 2008).

1.3. INATIVAÇÃO ENZIMÁTICA

O controle do escurecimento enzimático é geralmente limitado à inativação pelo calor das enzimas polifenoloxidase (PPO) e peroxidase (POD), principais responsáveis pelas reações de escurecimento (Chisari et al., 2007) e que também atuam na degradação das antocianinas (Kader et al., 1997; Gonzalez et al., 1999). Primeiramente, as enzimas polifenoloxidase e peroxidase atuam na oxidação de compostos fenólicos para os correspondentes quinonas, que em seguida reagem com as antocianinas, degradando-as gerando produtos com coloração marrom (Rein, 2005).

A inativação enzimática de alimentos pode ser realizada através da adição de sulfito ou dióxido de enxofre; alterações de pH (acima de 8 e/ou abaixo de 5); e tratamento pelo calor (branqueamento, acima de 45°C) (Fennema, 1996). O branqueamento é um tratamento térmico aplicado para inativar enzimas que catalisam reações que degradam produtos vegetais. Este tratamento térmico deve ser rápido, de preferência em meio úmido (vapor ou água quente) o qual proporciona aquecimento uniforme e altas taxas de transferência de calor, produzindo à inativação de enzimas (Cruz et al., 2006). Fante e Noreña (2012) relataram que prolongado branqueamento em água quente conduz a uma série de alterações indesejáveis nos alimentos, incluindo perdas de sabor, cor e textura.

As enzimas peroxidase e polifenoloxidase podem ser inativadas com a aplicação do branqueamento, porém controlando o tempo e temperatura para

melhor inativação (Schweiggert et al., 2005). Muitos trabalhos tem utilizado o branqueamento para inativação de peroxidase e polifenoloxidase (Fante et al., 2013; Weemaes et al., 1997; Gunes e Bayindirli, 1993). A peroxidase é uma oxidoreductase envolvida no escurecimento enzimático, e assim utiliza o peróxido de hidrogênio para oxidar seus substratos além da oxidação de diversos compostos orgânicos e inorgânicos (Hamid e Rehman, 2009). Já a polifenoloxidase é uma enzima contendo cobre que, na presença de oxigênio, catalisa a oxidação de substratos fenólicos em quinonas, as quais, por sua vez são polimerizadas em pigmentos marrons, vermelhos ou pretos (Mc Evily et al., 1992). Essas enzimas podem causar a degradação dos compostos fenólicos e das antocianinas em frutas (Yokotsuka e Singleton, 1997; Markakis, 1974), sendo assim, o branqueamento pode ser empregado como forma de manter ou reduzir as perdas de compostos bioativos de frutas e vegetais.

1.4. MODELAGEM CINÉTICA

Em relação a alimentos, a maioria das reações responsáveis pela perda da qualidade obedecem às leis de cinéticas bem estabelecidas, geralmente sendo de ordem zero ou primeira ordem (Labuza, 1982; Corradini et al., 2006). Esses modelos são mostrados na Tabela 3, além do modelo bifásico de primeira ordem, o qual consiste na separação de dois grupos diferentes, quanto a sua estabilidade térmica, sendo uma componente lábil e a outra resistente ao calor (Tabela 3).

Tabela 3 Modelos matemáticos aplicados à cinética de inativação enzimática e degradação de compostos fenólicos.

| Modelo | Equação | Referência |
|----------------|---|-----------------------|
| Ordem zero | $y = y_0 + k_0 t$, (1) | Stamp e Labuza (1983) |
| Primeira ordem | $y = y_0 \exp k_1 t$, (2) | Stamp e Labuza (1983) |
| Bifásico | $y = a_L \exp^{-k_L t} + b_R \exp^{-k_R t}$, (3) | Ling e Lund (1978) |

y: atividade residual, y_0 : atividade residual no tempo zero, k_0 , k_1 , k_L e k_R : constantes de velocidade da reação, a_L e b_R : parâmetros de modelo e t: tempo.

1.5. SECAGEM E ESTABILIDADE DOS ALIMENTOS

A secagem é uma importante operação aplicada em alimentos, podendo ser realizada por ar, vácuo, pulverização e congelamento (Banga e Singh, 1994). A desidratação através do ar é um processo antigo utilizado na conservação dos alimentos, onde o alimento a ser desidratado é exposto a uma corrente de ar quente de modo contínuo, e assim, a umidade é evaporada (Ratti, 2001). Este processo melhora a estabilidade dos alimentos, pois reduz consideravelmente a atividade de água, e assim, reduz as alterações físicas, químicas e microbiológicas durante a armazenagem do produto (Hatamipour et al., 2007).

A estabilidade e a atividade de água dos alimentos estão relacionadas com diversas reações químicas (Maillard, oxidação, enzimáticas, entre outras). As maiores taxas de reação de deterioração ocorrem em alimentos de umidade alta e intermediária o que é indesejável, enquanto que taxas de reações menores se encontram na faixa de 0,2 a 0,4 de atividade de água (A_w) (Fennema, 1993). A atividade de água máxima que pode ser aceita nos produtos desidratados, sem induzir a perda de propriedades desejáveis, oscila desde 0,35 até 0,5 dependendo da natureza do produto, sendo assim, na faixa de atividade de água entre 0,2 e 0,5 verifica-se uma boa estabilidade nos alimentos (Fennema, 1993). A Figura 5 mostra que o principal fator na estabilidade de um alimento é a disponibilidade de água para o crescimento de microrganismos e para as reações químicas.

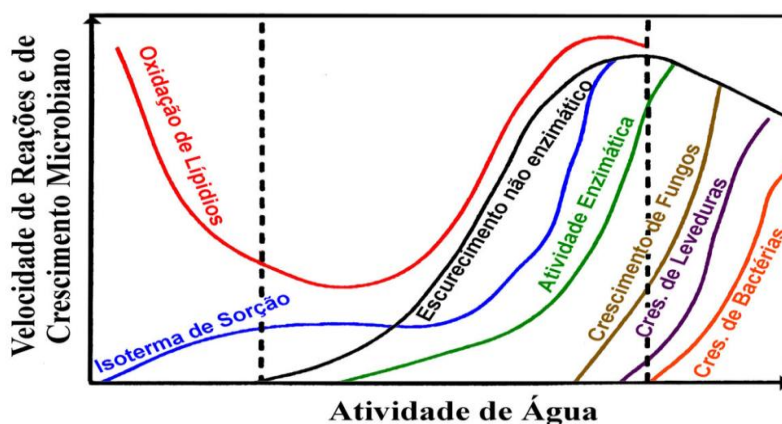


Figura 5 Velocidade relativa de reações em função da atividade de água

Fonte: Labuza, 1968.

1.6. ENCAPSULAÇÃO

A encapsulação é definida como a tecnologia que protege materiais ativos, seja de natureza sólida, líquida ou gasosa, de fatores que possam vir causar a sua deterioração, tais como oxigênio, luz ou umidade (Rosenberg et al., 1995). O material encapsulado é denominado de material ativo, recheio ou núcleo, e o material que forma e reveste a cápsula é denominado agente encapsulante, membrana, cobertura ou parede (Ré, 1998).

A escolha do agente encapsulante depende de uma série de fatores, entre eles a não reatividade com o material a ser encapsulado, o processo utilizado para a formação da microcápsula e o mecanismo de liberação ideal (Favaro-Trindade et al., 2008). Além disso, é necessário o conhecimento das propriedades físico-químicas do material ativo e do agente encapsulante (Brazel, 1999). Os principais encapsulantes de grau alimentício encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 Principais agentes encapsulantes usados para alimentos.

| Classe | Encapsulante |
|--------------|---|
| Gomas | Goma arábica, alginato de sódio, carragena e goma xantana. |
| Carboidratos | Amido, maltodextrinas, xarope de milho |
| Lipídeos | Cera, parafina, ácido esteárico, mono e diglicerídeos, óleos, óleos solidificados, gorduras |
| Celulose | Carboximetilcelulose, metil e etil celulose, acetil celulose, nitrocelulose |
| Proteínas | Glúten, caseína, gelatina, albumina, peptídeos |

Fonte: Jakson e Lee (1991).

Em relação à estrutura do produto encapsulado, as partículas podem ser classificadas em dois grupos: cápsulas e esferas. São consideradas cápsulas quando o núcleo é nitidamente concentrado na região central, circundado por um filme definido e contínuo do material de parede; e esferas quando o núcleo é uniformemente disperso em uma matriz (Azeredo, 2005; Desai e Park, 2005).

Segundo Shahidi e Han (1993), as microcápsulas têm a capacidade de modificar e melhorar a aparência e as propriedades de uma substância. O uso da microencapsulação na indústria alimentícia traz vantagens em diversos aspectos, pois reduz a reatividade do componente ativo com o ambiente, diminui a sua taxa de evaporação ou de transferência de massa para o meio, facilita a manipulação do material encapsulado, promove liberação controlada quando desejado e mascara o sabor e odor de determinados componentes (Jackson et al., 1991).

1.6.1. Material de parede

1.6.1.1. Goma Arábica

A goma arábica ou goma acácia é um exsudado vegetal natural de acácias, de estrutura complexa altamente ramificada a sua cadeia principal que é composta por unidades de D-galactopiranosose unidas através de ligações β -D-glicosídicas (1 \rightarrow 3). As cadeias laterais com estruturas químicas diferentes estão ligadas à cadeia principal por ligações β -(1 \rightarrow 6) (Verbeken et al., 2003). Fonte de fibra solúvel, apresenta boas propriedades nutricionais com benefícios à saúde, como seu efeito prebiótico, sua alta tolerância digestiva e seu impacto benéfico no índice glicêmico do produto final; possui baixo valor calórico e por ser não-cariogênica a torna adequada a diversas formulações de alimentos funcionais (Badreldin et al., 2009).

A goma arábica é considerada um excelente material encapsulante, entre as suas propriedades destaca-se a capacidade de formação de emulsões, formação de filmes nas interfaces, baixa higroscopicidade, baixa viscosidade, propriedades sensoriais pouco marcadas (Madene et al., 2006).

1.6.1.2. Polidextrose

A polidextrose é um polissacarídeo não-digerível com um grau médio de polimerização de cerca de 10 resíduos de glicose obtido pela polimerização térmica de D-glucose na presença de sorbitol e de ácido fosfórico (Ribeiro et al., 2003). Todas as possíveis ligações glicosídicas com o carbono anomérico

da glicose estão presentes: α e β 1-2, 1-3, 1-4 e 1-6, sendo que as ligações 1-6 ligações predominam (Flood et al., 2004).

É um polímero de glicose solúvel em água e de alto peso molecular resistente ao metabolismo humano e a degradação microbiana. Estes atributos conferem propriedades tecnológicas favoráveis à aplicação desse polímero em alimentos, como agente de volume e de melhoramento de textura além de ser um produto não-cariogênico e de baixo valor calórico (aproximadamente 1 kcal/g). A polidextrose é usada principalmente como um substituinte de açúcar e fibra dietética em alimentos; em típicos níveis de utilização, proporciona efeitos fisiológicos semelhantes às de outras fibras dietéticas (Flood et al., 2004).

1.6.2. Encapsulamento por Atomização

A atomização é uma operação unitária de desidratação que é empregada para a proteger fisicamente ingredientes sensíveis dentro de uma matriz, conhecida como agente encapsulante, que tem função de proteger o ingrediente de possíveis causas de deterioração (Cerdeira et al., 2007). É a técnica de encapsulamento mais utilizada na indústria de alimentos por ser mais flexível de produzir partículas de boa qualidade (Heath e Reineccius, 1986).

Prévio à atomização é misturado o material de parede à suspensão onde se encontra a substância a ser encapsulada mediante intensa homogeneização. A encapsulação por atomização é uma técnica que utiliza um equipamento denominado atomizador (Figura 6), que consiste em uma câmara de secagem, geralmente cônica, na qual a suspensão a ser desidratada é introduzida por aspensão sob pressão, através de bicos atomizadores, e assim entrando em contato com a corrente de ar quente contido na câmara de secagem, evaporando a água de forma imediata. Posteriormente, as partículas secas são arrastadas através de um ciclone, até um recipiente de coleta. As partículas secas formadas por uma matriz de material de encapsulante contendo gotículas do material ativo são denominadas microcápsulas (Risch e Reineccius, 1995; Cal e Sollohub, 2010).

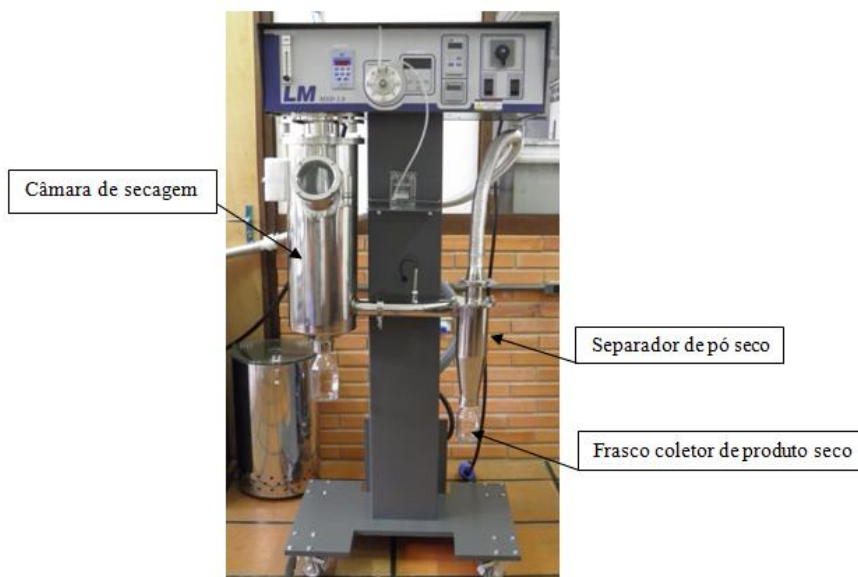


Figura 6 Atomizador MSDi 1.0 –LABMAQ

A secagem por atomização resulta em uma área de superfície relativamente grande, e assim facilita a transferência de calor do ar de secagem para as partículas, resultando na evaporação da água em poucos segundos (Cal e Sollohub, 2009). Além disso, a grande área de superfície resultante do processo aumenta a possibilidade de oxidação do produto, porém o uso adequado do agente encapsulante promove uma barreira protetora do oxigênio (Desobry et al., 1997). Apesar de ser uma técnica que utiliza altas temperaturas durante o processo, é considerada apropriada para a secagem de produtos termo sensíveis como polifenóis, pois a evaporação da água ocorre tão rapidamente durante o processo que não consegue afetar a qualidade do material ativo (Ré, 2000; Fang e Bhandari, 2012).

OBJETIVO GERAL

Estudar a cinética de inativação enzimática e da degradação dos compostos bioativos durante o branqueamento da amora-preta e secagem do extrato aquoso por atomização.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a cinética de inativação das enzimas polifenoloxidase e peroxidase durante o branqueamento;
- Avaliar a cinética da degradação do teor de antocianinas, compostos fenólicos e atividade antioxidante da amora-preta durante o branqueamento com vapor e água a 80 e 90°C;
- Avaliar as melhores condições do encapsulamento do extrato de amora-preta através das variáveis do processo: temperatura de atomização (140 e 160°C), agente encapsulante (goma arábica e polidextrose) e concentração (10 e 15%).

CAPÍTULO 4
DISCUSSÃO GERAL

Para execução e cumprimento dos objetivos gerais e específicos deste trabalho de dissertação, foram apresentados os resultados obtidos na forma de dois artigos científicos:

1) Estudo da cinética da inativação enzimática e da degradação dos compostos bioativos durante branqueamento da amora-preta (*Rubus fruticosus*).

2) Microencapsulamento de compostos bioativos extraídos da amora-preta (*Rubus fruticosus*) por atomização.

No primeiro artigo, foi estudada a cinética da inativação e degradação da atividade enzimática da polifenoloxidase e peroxidase, dos compostos fenólicos, do teor de antocianinas e da atividade antioxidante da amora-preta no branqueamento em água a 80 e 90°C e em vapor a 100°C nos tempos de 0 a 10 minutos.

Em relação à inativação das enzimas, observou-se a diminuição da atividade da peroxidase e polifenoloxidase com o aumento da temperatura, sendo que a atividade dessas enzimas diminuiu rapidamente no primeiro minuto e depois continuou decrescendo, porém lentamente até permanecer constante (Figuras 1 e 2 do Capítulo 2). Esse comportamento também foi observado em estudo de inativação térmica no yacon em fatias branqueadas em vapor (Fante et al., 2013).

Para análise cinética de inativação das enzimas peroxidase e polifenoloxidase foi empregado o modelo bifásico de primeira ordem (Equação 4 do Capítulo 2) proposto por Ling e Lund (1978), o qual consiste na separação de dois grupos diferentes quanto a sua estabilidade térmica, sendo um componente lábil e a outro resistente ao calor. Verificou-se o aumento das constantes de velocidade da reação com a temperatura, tanto para o componente termo lábil, que variou de $1,266 \pm 0,307$ a $2,223 \pm 0,195 \text{ min}^{-1}$ para peroxidase e $1,517 \pm 0,128$ a $3,012 \pm 0,452 \text{ min}^{-1}$ para polifenoloxidase, quanto para o componente termo resistente que foi de $0,010 \pm 0,001$ a $0,020 \pm 0,005 \text{ min}^{-1}$ e $0,006 \pm 0,001$ à $0,039 \pm 0,00200 \text{ min}^{-1}$ para peroxidase e polifenoloxidase, respectivamente (Tabela 1 do Capítulo 2).

Quanto ao conteúdo de compostos fenólicos, a amora-preta apresentou teor inicial de 761,21 mg(GAE) /100g, o qual foi reduzido com o aumento da temperatura de branqueamento. Assim como nas enzimas, o modelo cinético empregado foi o bifásico de primeira ordem, indicando a existência de componentes com maior resistência que outros a altas temperaturas. Em relação às constantes de velocidade, tanto a parte lábil quanto a resistente aumentaram com o aumento da temperatura. Quanto ao teor antocianinas, esse diminuiu com o aumento da temperatura. À 80°C, a diminuição não foi significativa ($p>0,05$) entre os tempos de 8 a 10 minutos e à 90°C e no vapor houve diferença significativa ($p<0,05$) em todos os tempos de branqueamento. Para o estudo da cinética da degradação foi empregado o modelo de primeira ordem (Equação 6 do Capítulo 2), onde se observou que os dados se ajustaram bem, apresentando R^2 de 0,982 à 0,994 e as constantes de velocidade aumentaram com o aumento da temperatura de branqueamento. Reyes e Cisneros-Zevallos (2007) mostraram que a degradação térmica das antocianinas também seguiram reações cinéticas de primeira ordem no extrato de uva branqueado em temperaturas de 25 a 98°C.

A atividade antioxidante da amora-preta durante o branqueamento foi medida pelos métodos de DPPH e ABTS. No DPPH, a atividade antioxidante apresentou perda significativa ($p<0,05$) até os 6 minutos nas temperaturas de 80 e 90°C, já no vapor a perda foi significativa ($p<0,05$) em todos os tempos de branqueamento. No método ABTS, à 80°C a degradação da atividade antioxidante foi significativa em todos os tempos de branqueamento, porém à 90°C e no vapor, não houve diferenças significativas ($p>0,05$) nos tempos entre 8 e 10 minutos. O modelo cinético adequado para os dois métodos foi o de primeira ordem, onde as constantes de velocidade aumentaram com o aumento da temperatura e os coeficientes de correlação foram maiores que 0,98.

Através da análise de correlação de Pearson, encontrou-se que as maiores correlações foram entre os métodos usados para análise antioxidante, DPPH e ABTS ($R=0,97$), entre as enzimas peroxidase e polifenoloxidase ($R=0,96$) e das antocianinas com a atividade antioxidante, DPPH ($R=0,92$) e

ABTS ($R=0,91$). Na análise de componentes principais, fazendo uso do dendograma (Figura 8) foi possível agrupar em quatro grupos os dezenove tratamentos usados no branqueamento, e de acordo com as taxas de perdas nos fatores de qualidade obtidos, concluiu-se que o tratamento a vapor por dois minutos foi o mais adequado em relação à inativação da peroxidase e polifenoloxidase, 65,64% e 49,94%, respectivamente, e preservação dos compostos bioativos da amora-preta onde verificou-se valores de 75,75 mg/100g de cianidina-3-glicosídeo para o teor de antocianinas, 540,60 mg(GAE)/100g para compostos fenólicos e atividade antioxidante de 51,06% pelo método DPPH e 73,13% para ABTS.

No segundo artigo, foi realizado o estudo da secagem do extrato aquoso acidificado da amora-preta por atomização, usando como agentes encapsulantes goma arábica e povidexose, nas concentrações de 10 e 15% e temperaturas de secagem de 140 e 160°C. O produto final foi caracterizado quanto ao teor de umidade, atividade de água, solubilidade, higroscopicidade, cor, teor de antocianinas, compostos fenólicos e atividade antioxidante.

O teor de antocianinas, compostos fenólicos e atividade antioxidante pelos métodos DPPH e ABTS foram analisados no extrato e apresentaram valores de 2765,14 mg/100g de cianidina-3-glicosídeo, 10039 mg(GAE)/100g, 55 e 67%, respectivamente. Esses resultados foram maiores aos encontrados nos pós atomizados (Tabela 2), sendo que essa redução é decorrência da alta temperatura aplicada durante o processo de atomização, assim como reações de oxidação e hidrólise que também são fatores responsáveis pela degradação de compostos bioativos (Georgetti et al., 2008; Moure et al., 2001).

Verificou-se que o teor de umidade foi baixo para todos os pós, independente da natureza do agente encapsulante, variando de 1,045 a 2,207%. Já a atividade de água foi maior para os pós encapsulados com maior concentração de agente encapsulante, tanto com goma arábica quanto povidexose, assim como no estudo de Sahin- Nadeem et al. (2011) com o uso de maltodextrina, goma arábica e β -ciclodextrina na atomização de chá de montanha.

Todas as micropartículas atomizadas foram muito solúveis, com valores de 88,2 a 97,4%, sendo que a temperatura e a concentração do agente encapsulante não tiveram efeito significativo na solubilidade das amostras. Os valores de higroscopicidade foram menores nos pós atomizados com goma arábica, porém não foram significativos quando comparados com a povidexose.

Quanto ao teor de antocianinas, esse foi maior nas microcápsulas atomizadas com goma arábica na temperatura de 140°C. Quanto aos compostos fenólicos, a goma arábica também promoveu melhor retenção que a povidexose. Assim como as antocianinas, os compostos fenólicos são instáveis a temperatura elevada, portanto os pós com maior retenção de compostos fenólicos foram os encapsulados na temperatura de 140°C.

Para a determinação da atividade antioxidante, o método DPPH não apresentou diferença significativa com a temperatura, natureza e concentração do agente encapsulante. Na determinação pelo ABTS, o fator concentração do material encapsulante não causou diferença significativa na atividade antioxidante.

Quando estudado os parâmetros de cor, o parâmetro L^* apresentou maiores valores nos pós encapsulados com goma arábica, indicando maior luminosidade do produto quando comparado aos pós com povidexose. Os parâmetros a^* e b^* diminuíram com o aumento da concentração de encapsulante. Quanto ao índice de escurecimento (IE), este não aumentou significativamente com o aumento da temperatura nos pó com goma arábica. No entanto, observou-se que os pós encapsulados com povidexose foram afetados pelo aumento da temperatura, resultando em pós mais escuros.

A microestrutura dos pós atomizados foi visualizada através de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 3000x. As micropartículas com goma arábica apresentaram-se esféricas, lisas e com concavidades. Segundo Thies (2001), as concavidades que aparecem na superfície das microcápsulas são formadas devido à contração das partículas durante a secagem e o resfriamento. A adição de povidexose resultou em micropartículas esféricas, superfície lisa, porém algumas levemente rugosas e

verificou-se que as partículas menores ficaram aderidas na superfície das partículas maiores.

Através da análise de componentes principais verificou-se que as amostras encapsuladas foram divididas em dois grupos: o primeiro corresponde às amostras encapsuladas com goma arábica e o segundo grupo com povidona. Através das análises multivariadas, das análises químicas, físicas e de microestrutura, foi possível verificar que o encapsulamento com 15% de goma arábica a 140°C foi o melhor tratamento para microencapsulação do extrato de amora-preta, pois apresentou melhor retenção de antocianinas (1279,11 mg/100g de cianidina-3-glicosídeo), compostos fenólicos (2429,22 mg(GAE)/100g), atividade antioxidante (DPPH: 40,26%; ABTS: 45,15%), e os parâmetros de cor *Hue*, *Chroma* e *IE* resultaram valores de 5,98, 30,95 e 33,76, respectivamente.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, podem ser listadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- a) Avaliar a aplicação da quitosana como material de parede;
- b) Determinar o tempo de vida de prateleira dos pós encapsulados;
- c) Avaliar a estabilidade dos pós encapsulados na presença de luz;
- d) Determinação da atividade antioxidante por Reação ao ácido Tiobarbitúrico (TBARS) e pelo método de Redução dos Íons de Ferro (FRAP).

REFERÊNCIAS

- Agüero, M. R., Ansorena, S. I., Roura, C. E. V. (2008). Thermal inactivation of peroxidase during blanching of butternut squash. *Food Science and Technology* 41, 401– 407.
- Antunes, L. E. C. (2002). Amora-preta: nova opção de cultivo no Brasil. *Ciência Rural* 32(1), 151-158.
- Antunes, L. E. C., Chalfun, N. N. J., Regina, M. de A., Duarte Filho, J. (2000). Blossom and ripening periods of blackberry varieties in Brazil. *Journal American Pomological Society* 54, 164-168.
- Azeredo, C. M. (2005). Encapsulação: aplicação á tecnologia de alimentos. *Alimentos e Nutrição* 16, 89-97.
- Badreldin, H. A., Ziada, A., Blunden, G. (2009). Biological effects of gum arabic: A review of some recent research. *Food and Chemical Toxicology* 47, 1-8.
- Banga, J. R., Singh, R. P. (1994). Optimization of air drying of foods. *Journal of Food Engineering*, 23, 189-211.
- Benvenuti, S., Pellati, F., Melegari, M., Bertelli, D. (2004). Polyphenols, anthocyanins, ascorbic acid, and radical scavenging activity of *Rubus*, *Ribes*, and *Aronia*. *Journal of Food Science* 69 (3),164–169.
- Bhandari, S. R., Data, N., Howes, T., 1997. Problems associated with spray drying of sugar-rich foods. *Drying Technology*. 15, 671–684.
- Bravo, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutritional significance. *Nutrition Reviews* 56,(11), 317-333.
- Brazel, C. S. (1999). Microencapsulation: offering solutions for the food industry. *Cereal Foods World* 44, 6, 388-393.
- Brouillard, R. (1982). Chemical structure of anthocyanins. In: *Anthocyanins as Food Colors*. Pericles Markakis (ed.), Academic Press Inc., New York 1-38.
- Brownmiller, C., Howard, L. R., Prior, R. L. (2008). Processing and Storage Effects on Monomeric Anthocyanins, Percent Polymeric Color, and Antioxidant Capacity of Processed Blueberry Products. *Journal of Food Science* 73 (5).

- Cal, K., Sollohub, K. (2009). Spray Drying Technique. I: Hardware and Process Parameters. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 99 (2).
- Cano-Chauca, M., Stringheta, P. C., Ramos, A. M., Cal-Vidal, J. (2005). Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 6 420 – 428.
- Castaneda-Ovando, A., Pacheco-Hernandez, M. L., Paez-Hernandez, M. E., Rodriguez, J. A., Galan-Vidal, C. A. (2009). Chemical studies of anthocyanins: a review. *Food Chemistry* 113, 859-871.
- Cavalcanti, R. N., Santos, D. T., Meireles, M. A. A. (2011). Non-thermal stabilization mechanisms of anthocyanins in model and food systems – An overview. *Food Research International* 44, 499-509.
- Cerdeira, M., Palazolo, G.G., Candal, R.J., Herrera, M.L. (2007). Factors Affecting Initial Retention of a Microencapsulated Sunflower Seed Oil/Milk Fat Fraction Blend. *J Amer Oil Chem Soc.*, 84, 523–531.
- Cerqueira, F. M. C., Medeiros, M. H. G., Augusto, O. (2007). Antioxidantes dietéticos: Controvérsias e perspectivas. *Química Nova* 30, 441-449.
- Chisari, M., Barbagallo, R. N., e Spagna, G. (2007). Characterization of polyphenol oxidase and peroxidase and influence on browning of cold stored strawberry fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 3469–3476.
- Cisse, M., Vaillant, F., Acosta, O., Mayer, C. D., Dornier, M. (2009). Thermal Degradation Kinetics of Anthocyanins from Blood Orange, Blackberry, and Roselle Using the Arrhenius, Eyring, and Ball Models. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57, 6285-6291.
- Corradini, M. G., Peleg, M. (2006). Prediction of vitamins loss during non-isothermal heat process and atorage with non-linear kinetic models. *Trends in Food Science e Technology* 17, 24-34.
- Cruz, R. M. S., Vieira, M. C., Silva, C. L. M. (2006). Effect of heat and thermosonication treatments on peroxidase inactivation kinetics in watercress (*Nasturtium officinale*). *Journal of Food Engineering* 72, 8–15.

- Davies, K. J. A. (2000). Oxidative Stress, Antioxidant Defenses, and Damage Removal, Repair, and Replacement Systems. *Life* 50, 279–289.
- de la Rosa, L. A., Emilio Alvarez-Parrilla, E., González-Aguilar, G. A. (2010). Fruit and Vegetable Phytochemicals: Chemistry, Nutritional Value, and Stability. In Andrés-Lacueva, C., Medina-Remon, A., Llorach, R., Urpi-Sarda, M., Khan, N., Chiva-Blanch, G., Zamora-Ros, R., Rotches-Ribalta, M., Lamuela-Raventós, R. M. (Eds.), *Phenolic Compounds: Chemistry and Occurrence in Fruits and Vegetables*. Wiley-Blackwell, EUA.
- Desai, K. G. H., Park, H. J. (2005). Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients. *Drying Technology* 23, 1361–1394.
- Desobry, S. A., Netto, F. M., Labuza, T. B. (1997). Comparison of spray-drying, drum drying and freeze-drying for (1→3, 1→4) -b- carotene encapsulation and preservation. *Journal of Food Science* 62, 1158–1162.
- Dimitrios, B. (2006). Sources of natural phenolic antioxidants. *Trends in Food Science e Technology* 17, 505–512.
- Ding, M., Feng, R., Wang, S. Y., Bowman, L., Lu, Y., Qian, Y., Castranova, V., Jiang, B. H., Shi, X. (2006). Chemopreventive and Chemotherapeutic Derived from Blackberry, Exhibits Cyanidin-3-glucoside, a Natural Product Activity. *The Journal of Biological Chemistry* 281, 17359-17368.
- Elisia, I., Hu, C., Popovich, D. G., Kitts, D.D. (2007). Antioxidant assessment of an anthocyanin-enriched blackberry extract. *Food Chemistry* 101 1052–1058.
- Fan-Chiang, H. J., Wrolstad, R. E. (2005). Anthocyanin pigment composition of blackberries. *Journal of Food Science* 70(3), C198–C202.
- Fang, Z., Bhandari, B. (2011). Effect of spray drying and storage on the stability of bayberry polyphenols. *Food Chemistry* 129 1139–1147.
- Fang, Z., Bhandari, B. (2012). Comparing the efficiency of protein and maltodextrin on spray drying of bayberry juice. *Food Research International* 48, 478–483.
- Fante, L., Noreña, C. P. Z. (2012). Enzyme inactivation kinetics and colour changes in Garlic (*Allium sativum L.*) blanched under different conditions. *Journal of Food Engineering* 108, 436-443.

- Fante, L., Scher, C. F., Noreña, C. P. Z., Rios, A. O. (2013). Study of enzyme inactivation using steam in yacon (*Smallanthus sonchifolius*) roots. *Journal of Food Processing and Preservation* 37, 16-24.
- Favaro-Trindade, S. C., Pinho, C. S., Rocha, A. G. (2008). Review: Microencapsulation of food ingredients. *Journal of Food Technology* 11, 103-112.
- Fennema, O. R. (1993). *Química de los Alimentos*. Editorial Acribia S.A. Zaragoza (España).
- Fennema, O. R. (1996). *Food Chemistry*. 3th ed. New York: Marcel Dekker.
- Flood, M.T., Auerbach, M.H., Craig, S.A.S. (2004). A review of the clinical toleration studies of polydextrose in food. *Food and Chemical Toxicology* 42, 1531–1542.
- Fraga, C. G., Galleano, M., Verstraeten, S. V., Oteiza, P. I. (2010). Basic biochemical mechanisms behind the health benefits of polyphenols. *Molecular Aspects of Medicine* 31,435–445.
- Francis, F. J. (1989). Food colorants: anthocyanins. *Critical Review of Food Science and Nutrition* 28, 273-314.
- Giusti, M. M., Wrolsted, R. E. (2001). Anthocyanins: characterization and measurement with UV–visible spectroscopy. In: Wrolstad RE, Schwartz SJ, editors. *Current protocols in food analytical chemistry*. N.Y.:Wiley. 1–13.
- Gonzalez, E. M., De Ancos, B., Cano, M. P. (1999). Partial characterization of polyphenol oxidase activity in raspberry fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47, 4068–4072.
- Günes, B., Bayındırlı, A. (1993). Peroxidase and lipoxygenase inactivation during blanching of green beans, green peas and carrots. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 26, 406–410.
- Halliwell, B. (1997). Antioxidants and human disease: A general introduction. *Nutrition Reviews* 55, 44-52.
- Hamid, M., Rehman, K. (2009). Potential applications of peroxidases. *Food Chemistry* 115,1177–1186.

- Hatamipour, M. S., Kazemi, H. H., Nooralivand, A., Nozarpoor, A. (2007). Drying characteristics of six varieties of sweet potatoes in different dryers. *Food and Bioproducts Processing* 85, 171–177.
- Heath, H. B., Reineccius, G. A. (1986). *Flavor Chemistry and Technology*. 1.ed. New York: 442 p.
- Hirsch, G. L., Facco, E. M. P., Rodrigues, D. B., Vizzotto, M., Emanuelli, T. (2012). Caracterização físico-química de variedades de amora-preta da região sul do Brasil. *Ciência Rural* 42 (5), 942-947.
- Hubbermann, E. M., Heins, A., Stockmann, A., Schwarz, K. (2006). Influence of acids, salt, sugars and hydrocolloids on the colour stability of anthocyanin rich black currant and elderberry concentrates. *Eur Food Res Technol.*, 223, 83–90.
- Jackson, L. S., Lee, K. (1991). Microencapsulation and the food industry. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie* 24, 289–297.
- Jaiswal, K. A., Gupta, S., Ghannam, N. (2012). Kinetic evaluation of colour, texture, polyphenols and antioxidant capacity of Irish York cabbage after blanching treatment. *Food Chemistry*, 131, 63–72.
- Jakobek, L., Seruga, M., Novak, I. (2007). Medvidovic-Kosanovic, M. Anthocyanin content and antioxidant activity of various red fruit juices. *Deutsche-Lebensmittel-Rundschau* 2, 58–64.
- Jakobek, L., Seruga, M., Seruga, B., Novak, I., Medvidovic-Kosanovic, M. (2009). Phenolic compound composition and antioxidant activity of fruits of *Rubus* and *Prunus* species from Croatia. *International Journal of Food Science and Technology* 44, 860–868.
- Jeong, J. H., Jung, H., Lee, S. R., Lee, H. J., Hwang, K. T., Kim, T. Y. (2010). Anti-oxidant, anti-proliferative and anti-inflammatory activities of the extracts from black raspberry fruits and wine. *Food Chemistry* 123, 338–344.
- Kader, F., Rovel, B., Giardin, M., Metche, M. (1997). Mechanism of growing in fresh highbush blueberry fruit (*Vacciniumcoryntosum L.*). Role of blueberry polyphenol oxidase, chlorogenicacid and anthocyanins. *J. Sci. Food Agric.*, 74, 31-34.

- Kalt, W., McDonald, J. E., Donner, H. (2000). Anthocyanins, Phenolics, and Antioxidant Capacity of Processed Lowbush Blueberry Products. *Journal of Food Science* 65 (3), 390-393.
- Katsube, N., Iwashita, K., Tsushida, T., Yamaki, K., Kobori, M. (2003). Induction of apoptosis in cancer cells by bilberry (*Vaccinium myrtillus*) and the anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51(1), 68–75.
- Kaur, C., Kapoor, H. (2001). Antioxidants in fruits and vegetables – the millennium's health. *International Journal of Food Science and Technology* 36, 703-725.
- Kechinski, C. P., Guimarães, P. V. R., Noreña, C. P. Z., Tessaro, I. C., Marczak, L. D. F. Degradation kinetics of anthocyanin in blueberry juice during thermal treatment. *Journal of Food Science* 75 (2), 173-176.
- Labuza, T. P. (1968). Sorption phenomena in foods. *Food Technology* 22, 15-24.
- Labuza, T. P. (1982). Shelf-life dating of foods. 1 edição, USA: Food e Nutrition Press.
- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., Desobry, S. (2006). Flavour encapsulation and controlled release – a review. *Internacional Journal os Food and Techonology* 41, 1-21.
- Markakis, P. (1982). Stability of anthocyanins in foods. In: *Anthocyanins as Food Colors*, New: York: Academic Press Inc. 163-178.
- Markakis, P. Anthocyanins and their stability in foods. (1974). *Crit. Rev. Food Technol.*, 4, 437-341.
- Martineau, L. C., Couture, A., Spoor, D., Benhaddou-Andaloussi, A., Harris, C., Meddah, B., Leduc, C., Burt, A., Vuong, T., Le, P.M., Prentki, M., Bennett., S.A., Arnason, J.T., Haddad, P.S. (2006). Anti-diabetic properties of the Canadian lowbush blueberry *Vaccinium angustifolium* Ait. *Phytomedicine* 13, 612–623.
- Mazza, G., Kay, C. D., Cottrell, T., Holub, B. J. (2002). Absorption of anthocyanins from blueberries and serum antioxidant status in human subjects. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 7731-7.

- Mazza, G., Brouillard, R. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. *Food Chemistry* 25, 207-225.
- Mc Evily, A. J., Iyengar, R. (1992). Inhibition of enzymatic browning in foods and beverages. *Crit. Rev. Food Sci.*, 32, 253–273.
- McGhie, T. K., Walton, M. C. (2007). The bioavailability and absorption of anthocyanins: Towards a better understanding. *Mol. Nutr. Food Res.* 51, 702 – 713.
- Naczek, M., Shahidi, F. (2004). Extraction and analysis of phenolics in food. *Journal of Chromatography A*, 1054 95–111.
- Namiki, M. (1990). Antioxidant/antimutagens in food. *Critical Reviews en Food Science an Nutrition* 29, 273-300.
- Ndiaye, C., Xu, S., Wang, Z. (2009). Steam blanching effect on polyphenoloxidase, peroxidase and colour of mango (*Mangifera indica* L.) slices. *Food Chemistry* 113, 92–95.
- Pascual-Teresa, S., Santos-Buelga, C., Rivas-Gonzalo, J. C. (2000). Quantitative Analysis of Flavan-3-ols in Spanish Foodstuffs and Beverages. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 5331–5337.
- Patras, A., Brunton, N. P., O'Donnell, C., Tiwari, B. K. (2010). Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of Degradation. *Trends in Food Science e Technology* 2, 3-11.
- Pazmiño-Durán, E. A., Giusti, M.M., Wrolstad, R. E., Glória, M. B. A. (2001). Anthocyanins from *Oxalis triangularis* as potential food colorants. *Food Chemistry* 75 211–216.
- Prior, R. L. (2003). Fruits and vegetables in the prevention of cellular oxidative damage. *American Journal of Clinical Nutrition* 78 (3), 570S-8S.
- Puupponen-Pimiä, R., Häkkinen, S. T., Aarni, M., Suortti, T., Lampi, A., Euroola, M., Piironen, V., Nuutila, A. M., Oksman-Caldentey, K. (2003). Blanching and long-term freezing affect various bioactive compounds of vegetables in different ways. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 83, 1389–1402.
- Ratti, C. (2001). Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. *Journal of Food Engineering* 19, 331-339.

- Ré, M. I. (2000). Cápsulas inteligentes. *Ciência Hoje* 27 (162), 24-29.
- Ré, M. I. (1998). Microencapsulation by spray drying. *Drying Technology* 16, 1195-1236.
- Rein, M. Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins. (2005). Dissertation, University of Helsinki, Helsinki.
- Renaud, S., De Lorgeril, M. (1992). Wine, alcohol, platelets, and the French paradox for coronary heart disease. *The Lancet* 339 (8808), 1523–1526.
- Reyes, L. F., Cisneros-Zevallos, L. (2007). Degradation kinetics and colour of anthocyanins in aqueous extracts of purple- and red-flesh potatoes (*Solanum tuberosum* L.). *Food Chemistry* 100(3), 885-894.
- Ribeiro, C., Zimeri, J. E., Yildiz, E., Kokini, J. L. (2003). Estimation of effective diffusivities and glass transition temperature of polydextrose as a function of moisture content. *Carbohydrate Polymers* 51, 273–280.
- Rice-Evans, C. A., Miller, N. J., Papaganda, G. (1996). Structure antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology and Medicine* 20, 933-956.
- Rice-Evans, C. A., Packer, L. Flavonoids in Health and Disease.(2003) In: Annie Fleuriet. A., Macheix. J-J. Phenolic Acids in Fruits and Vegetables. New York: Marcel Dekker 1-43.
- Risch, S. J., Reineccius, G. A. (1995). Encapsulation and controlled release of food ingredients. Washington, DC: American Chemical Society (ACS), 214p.
- Rodrigo, R., Miranda, A., Vergara, L. (2011). Modulation of endogenous antioxidant system by wine polyphenols in human disease. *Clinica Chimica Acta.*, 412, 410–424.
- Rosenberg, M., Sheu, T. (1995). Microencapsulation of Volatiles by Spray-Drying in Whey Protein-Based Wall Systems. *International Dairy Journal* 6, 273–284.
- Rufino, M. S. M., Alves, R. E., Brito, E. S., Pérez-Jiménez, J., Saura-Calixto, F., Mancini-Filho, J. (2010). Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. *Food Chemistry* 121, 996–1002.

- Santos, A. M., Raseira, M. C. B., MADAIL, J. C. M. (1997). A cultura da amora-preta. Brasília: Embrapa 61 (Coleção Plantar, 33).
- Schweiggert, U., Schieber, A., Carle, R. (2005). Inactivation of peroxidase, polyphenoloxidase, and lipoxygenase in paprika and chili powder after immediate thermal treatment of the plant material. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 6, 403 – 411.
- Sellappan, S., Akoh, C. C., Krewer, G. (2002). Phenolic Compounds and Antioxidant Capacity of Georgia-Grown Blueberries and Blackberries. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 2432-2438.
- Shahidi, F., Han, X. Q. (1993). Encapsulation of food ingredients. *Critical reviews in food science and nutrition* 33 (6), 501-547.
- Tate, P., Stanner, A., Shields, K., Smith, S., Larcom, L. (2006). Blackberry extracts inhibit UV-induced mutagenesis in *Salmonella typhimurium* TA100. *Nutrition Research* 26 100– 104.
- Terefe, N. S., Matthies, K., Simons, L., e Versteeg, C. (2009). Combined high pressure-mild temperature processing for optimal retention of physical and nutritional quality of strawberries (*Fragaria x ananassa*). *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 10(3), 297–307.
- Tiwari, B. K., O'Donnell, C. P., Muthukumarappan, K., Cullen, P. J. (2009). Anthocyanin and colour degradation in ozone treated blackberry juice. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 10, 70–75.
- Tsanova-Savova, S., Ribarova, F., Gerova, M.(2005). (+)-Catechin and (-)-epicatechin in Bulgarian fruits. *Journal of Food Composition and Analysis* 18, 691–698.
- Tulio Jr., A. Z., Reese, R. N., Wyzgoski, F. J., Rinaldi, P.L., Fu, R., Scheerens, J. C., Miller, A. R. (2008). Cyanidin 3-rutinoside and cyanidin 3-xylosylrutinoside as primary phenolic antioxidants in black raspberry. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 56, 1880–1888.
- Turemis, N., Kafkas, E., Kafkas, S., Kurkcuoglu, M., Baser, K. H. C. (2003). Determination of Aroma Compounds in Blackberry by GC/MS Analysis. *Chemistry of Natural Compounds* 39, (2).

- Verbeken, D., Derckx, S., Dewettinck, K. (2003). Exudate gums: occurrence, production, and applications. *Microbiol Botechnol.*, 63, 10-21.
- Vermeris, W., Nicholson, R. (2009). *Phenolic Compound Biochemistry*. Springer.
- Vuong, T., Benhaddou-Andaloussi, A., Brault, A., Harbilas, D., Martineau, L. C., Vallerand, D., Ramassamy, C., Matar, C., Haddad, P. S. (2009). Antiobesity and antidiabetic effects of biotransformed blueberry juice in KKAy mice. *International Journal of Obesity* 1-8.
- Wang, H., Cao, G., Prior, R. L. (1997). Oxygen Radical Absorbing Capacity of Anthocyanins. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 304-309.
- Wang, S. Y., Lin, H. S. (2000). Antioxidant Activity in Fruits and Leaves of Blackberry, Raspberry, and Strawberry Varies with Cultivar and Developmental Stage. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 140-146.
- Wang, W. D., Xu, S. Y. (2007). Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. *Journal of Food Engineering* 82, 271–275.
- Weemaes, C.A., Ludikhuyze, L.R., Van den Broeck, I., Hendrickx, M.E., Tobback, P. P. (1997). Activity, Electrophoretic Characteristics and Heat Inactivation of Polyphenoloxidases from Apples, Avocados, Grapes, Pears and Plums . *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 31, 44–49.
- Yokotsuka, K., Singleton, V. L. (1997). Disappearance of anthocyanins as grape juice is prepared and oxidized with PPO and PPO substrates. *American Journal of Enology Viticulture* 48, 13–25.

Anexo A

Resultados das Análises do Artigo 2

Tabela 1. Conteúdo de umidade (%) e atividade de água de pós obtidos por atomização em diferentes concentrações de goma arábica, povidexose e temperatura de secagem.

| Tratamento | Umidade | Aw |
|------------|--------------------------|---------------------------|
| 1 | 1,967±0,02 ^a | 0,164±0,003 ^a |
| 2 | 1,045±0,397 ^a | 0,160±0,001 ^{ad} |
| 3 | 1,485±0,197 ^a | 0,151±0,005 ^{bd} |
| 4 | 1,191±0,201 ^a | 0,141±0,002 ^{bc} |
| 5 | 1,753±0,210 ^a | 0,171±0,004 ^a |
| 6 | 1,246±0,077 ^a | 0,163±0,003 ^{ad} |
| 7 | 2,207±0,614 ^a | 0,150±0,002 ^{bd} |
| 8 | 1,442±0,279 ^a | 0,137±0,002 ^c |

Tabela 2. Solubilidade (%) e Higroscopicidade (%) de pós de amora-preta obtidos por atomização em função da temperatura de secagem e diferentes concentrações dos encapsulantes goma arábica e povidexose.

| Tratamento | Solubilidade | Higroscopicidade |
|------------|-------------------------|------------------|
| 1 | 89,2±1,69 ^{ab} | 16,37±1,08 |
| 2 | 88,8±1,69 ^{ab} | 16,35±0,14 |
| 3 | 95,8±1,41 ^{ab} | 15,49±0,14 |
| 4 | 97,4±1,41 ^a | 14,95±0,0 |
| 5 | 88,2±2,54 ^b | 18,81±2,35 |
| 6 | 88,6±0,28 ^{ab} | 17,77±1,43 |
| 7 | 96,0±1,69 ^{ab} | 19,42±2,43 |
| 8 | 93,2±5,09 ^{ab} | 18,90±0,49 |

Tabela 3. Teor de antocianinas (mg/100g) e teor de fenois (mg(GAE)/100g) da amora-preta em pó atomizado a 140 e 160°C e com 10 e 15% de goma arábica e povidexrose.

| Tratamento | Antocianinas | Fenois |
|------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 1300,83±1,08 ^a | 2395,20±14,44 ^a |
| 2 | 1232,42±5,36 ^b | 2181,87±8,38 ^b |
| 3 | 1279,11±14,02 ^a | 2429,22±16,76 ^a |
| 4 | 1232,77±11,83 ^b | 2106,56±14,33 ^c |
| 5 | 940,75±8,65 ^c | 2114,34±4,75 ^c |
| 6 | 889,07±1,08 ^{de} | 2109,71±7,19 ^c |
| 7 | 910,11±2,15 ^d | 2297,83±2,39 ^d |
| 8 | 878,32±0,00 ^e | 2109,96±2,77 ^c |

Tabela 4. Atividade antioxidante (%) da amora-preta em pó atomizado a 140 e 160°C e com 10 e 15% de goma arábica e povidexrose.

| Tratamento | DPPH | ABTS |
|------------|-------------------------|----------------------------|
| 1 | 37,20±2,06 ^a | 41,10±1,56 ^{ad} |
| 2 | 31,28±1,35 ^a | 32,53±0,75 ^{bcd} |
| 3 | 40,26±1,88 ^a | 45,15±1,20 ^a |
| 4 | 31,57±2,15 ^a | 29,50±3,54 ^{bc} |
| 5 | 34,95±5,84 ^a | 34,00±5,66 ^{abcd} |
| 6 | 32,01±1,21 ^a | 27,00±0,00 ^c |
| 7 | 35,06±1,20 ^a | 38,30±2,40 ^{abd} |
| 8 | 32,85±1,25 ^a | 29,15±3,04 ^{bc} |

