

# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE – UFS PRO-REITORIA DE PÓS- GRADUAÇÃO E PESQUISA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

# OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ESTABILIDADE DE CORANTE ANTOCIÂNICO DE REPOLHO ROXO (Brassica oleracea)

GILCENIR RAMOS DOS SANTOS

# **GILCENIR RAMOS DOS SANTOS**

# OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ESTABILIDADE DE CORANTE ANTOCIÂNICO DE REPOLHO ROXO (*Brassica oleracea*)

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Patrícia Beltrão

Lessa Constant

Co-Orientador: Profo Dr. João Antônio

Belmino Santos

# FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Santos, Gilcenir Ramos dos

S231o

Obtenção, caracterização e estudo da estabilidade de corante antociânico de repolho roxo (*Brassica oleracea*) / Gilcenir Ramos dos Santos; orientadora Patrícia Beltão Lessa Constant. – São Cristóvão, 2014.

100 f.: il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Sergipe, 2014.

1. Tecnologia de alimentos. 2. Corantes em alimentos. 3. Repolho. 4. antocianinas. 5. Antioxidantes. I. Constant, Patrícia Beltrão Lessa, orient. II.Título.

CDU 664:582.683.2

# GILCENIR RAMOS DOS SANTOS

# OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ESTABILIDADE DE CORANTE ANTOCIÂNICO DE REPOLHO ROXO (Brassica oleracea)

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Dissertação aprovada em 30/07/2014.

BANCA EXAMINADORA
Prof <sup>a</sup> . Dr <sup>a</sup> . Patrícia Beltrão Lessa Constant
Orientadora
Prof <sup>a</sup> . Dr <sup>a</sup> . Alessandra Almeida Castro
Membro Interno

Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ângela da Silva Borges Membro Externo À minha princesa Sara, que hoje é minha razão de viver, DEDICO.

### VITAE CURRICULAR

GILCENIR RAMOS DOS SANTOS, filha de Antônio dos Santos e Osvaldina Ramos dos Santos, nasceu em Itaporanga D'Ajuda – SE, no dia 01 de dezembro de 1969.

Em 1994, graduou-se em Licenciatura em Química pela Universidade Federal de Sergipe – UFS.

Em 2002, obteve o título de especialização em Ciência e Tecnologia de Alimentos, na Universidade Federal de Sergipe.

Em março de 2012, iniciou o Curso de Mestrado em Ciência e Tecnologia de alimentos, na Universidade Federal de Sergipe.

Em 30 de julho de 2014, submeteu-se à defesa de tese para obtenção do título de "Mestre Acadêmico".

#### **AGRADECIMENTOS**

- Primeiramente a Deus, por todos os acontecimentos maravilhosos em minha vida.
- Agradeço a toda minha família pelo apoio e incentivo a todo o momento.
- Ao meu companheiro Williams Paixão pela compreensão nos momentos ausentes.
- Meus sinceros agradecimentos aos meus orientadores prof<sup>a</sup> Patrícia Beltrão Lessa e prof<sup>o</sup> João Antonio Belmino, que creditaram em mim a responsabilidade de desenvolver este trabalho.
- Ao prof<sup>o</sup> Leandro do Departamento de Agronomia por ter concedido equipamento para realização deste trabalho.
- A colega Sharlene Dias pelo apoio e colaboração durante toda a execução deste trabalho.
- Ao colega Anderson Fontes pela ajuda no processo de secagem por liofilização.
- A aluna de graduação Patrícia Nogueira pela ajuda no processo de secagem por spray drier.
- As técnicas do laboratório de Análise de alimentos, Celestina e do laboratório de Flavor, Gabriela pela colaboração na realização de alguns experimentos e manuseio de equipamentos.
- A todos os meus colegas da turma do curso de mestrado, que direta ou indiretamente me concederam apoio para superar as dificuldades.
- A todos, sem exceção, por qualquer apoio que me concederam e favoreceram a realização desta dissertação e que porventura não tenham sido citados.

Muito obrigada a todos!

#### **RESUMO**

O consumo de produtos com substâncias naturais vem crescendo substancialmente. Tais substâncias trazem benefícios à saúde e podem ser encontradas em diversas espécies vegetais com grande capacidade antioxidante, responsáveis pela prevenção de doenças cardiovasculares e cancerígenas. Dentre esses vegetais destaca-se o repolho roxo, hortaliça presente na nossa culinária, rica em antocianina, um excelente pigmento natural, de fácil extração, solúvel em água que confere a coloração vermelha a alimentos, podendo ser utilizado na indústria alimentícia em substituição aos corantes sintéticos. Devido a sua instabilidade, pela ação da luz, calor e variações do meio onde estão presentes, o uso da antocianina é ainda restrito. Assim faz-se necessário um estudo para aumentar essa estabilidade com o intuito desse corante natural substituir o corante artificial. Desta forma o presente trabalho teve por objetivo obter formulações que favoreçam a estabilidade do pigmento supracitado, extraído a partir do repolho roxo, mediante secagem por liofilização, por atomização - spray drier e por secador de bandeja, utilizando como veículo estabilizante o carboidrato maltodextrina. Para tanto, avaliou-se teores de antocianinas, polifenóis totais, atividade antioxidante total e cor do repolho roxo "in natura", seu extrato e dos corantes em pó, armazenados por 56 dias sob incidência e abrigo de luz. Foram determinados também pH, acidez total titulável (ATT), sólidos solúveis(°Brix), atividade de água e umidade. Todos os corantes apresentaram baixa umidade e teor de água, condições que dificultam o desenvolvimento de microrganismos. Na produção dos corantes em pó houve perda da coloração vermelha e maior degradação quando armazenados sob incidência de luz. O uso de qualquer um dos métodos de desidratação avaliados não caracterizou diferença significativa quanto ao teor antociânico, polifenóis e atividade antioxidante, porém o corante submetido à desidratação por liofilização obteve maior teor antociânico tanto na presença como na ausência de luz e o corante obtido por spray drier apresentou maior teor de polifenóis e atividade antioxidante. Foi aplicado o teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade e o melhor processo de secagem foi aquele realizado por atomização, "spray drier", sofreu menor degradação e conferiu maior estabilidade.

Palavras chaves: corantes, antocianinas, repolho roxo, antioxidantes.

#### **ABSTRACT**

The consumption of products with natural substances has been growing substantially. These substances provide health benefits and can be found in several plant species with high antioxidant responsible for the prevention of cardiovascular diseases and cancer ability. Among these plant stands out purple cabbage, present in our cooking, vegetable rich in anthocyanins, an excellent natural pigment, easy to extract, soluble in water which gives the red color to food and can be used in the food industry into replacing the coloring synthetic. Due to its instability, the action of light, heat and variations of the medium where they are present, the use of anthocyanin is still restricted. Thus a study to increase this stability with the intent of this natural dye replace the artificial coloring is necessary. Thus the present study aimed to obtain formulations that favor the stability of the above pigment extracted from red cabbage by freeze drying, spray - spray drier and tray drier, using the vehicle as a stabilizing carbohydrate maltodextrin. To this end, we assessed levels of anthocyanins, total polyphenols, total antioxidant activity and color of red cabbage "in natura", its extract and powder dyes, stored for 56 days under light incidence and shelter. Also pH, total acidity (TA), soluble solids (° Brix), water activity and moisture were determined. All dyes showed low moisture content and water conditions that hinder the development of microorganisms. In the production of powder dyes was no loss of red color and increased degradation when stored under light incidence. The use of any of the dehydration methods evaluated did not feature significant differences in anthocyanins, polyphenols and antioxidant content, but the dye subjected to dehydration by lyophilization had higher anthocyanin content in both the presence and absence of light and the dye obtained by spray drier showed a higher polyphenol content and antioxidant activity. The Tukey test at 5% probability and the best drying process was applied was the one carried out by spraying, "spray drier", suffered less degradation and conferred greater stability.

Key words: dyes, anthocyanins, red cabbage, antioxidants

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	01
2 OBJETIVOS	02
2.1 Objetivo geral	02
2.2 Objetivos específicos	02
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
3.1 Corantes	03
3.1.1 Considerações sobre cor	03
3.1.2 Considerações sobre corantes	04
3.1.3 Antocianina – Corante natural	06
3.1.3.1 Compostos fenólicos	09
3.1.3.2 Efeito antioxidante	11
3.1.3.3 Alimentos fornecedores de antocianina	12
3.1.3.4 Efeitos benéficos da antocianina	15
3.1.3.5 Extração da antocianina	16
3.2 Repolho Roxo: Seu papel na saúde alimentar	18
3.2.1 Considerações sobre o repolho roxo	18
3.2.2 Composição química do repolho roxo	20
3.3 Veículo encapsulante: Maltodextrina	21
3.4 Métodos de desidratação	22
3.4.1 Liofilização	23
3.4.2 Secagem por atomização – Spray Drier	26
3.4.3 Secador de bandeja	30
4 MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 Obtenção do extrato antociânico do repolho roxo	32
4.2 Formulação do corante em pó	33
4.3 Caracterização da matéria prima, extrato concentrado e corante em pó	35
4.3.1 Análises físico-química.	36
4 3 1 1 Determinação de pH	36

4.3.1.2 Acidez Total Titulável (ATT)	36
4.3.1.3 Sólidos Solúveis Totais (SST)	36
4.3.1.4 Determinação de umidade	36
4.3.1.5 Determinação de atividade de água	36
4.3.2 Análise colorimétrica	36
4.3.3 Teor Antociânico dos corantes em pó	37
4.3.4 Capacidade Antioxidante	38
4.3.5 Determinação de Polifenóis Extraíveis Totais (PET)	39
4.4 Efeito da secagem sobre o pigmento	40
4.5 Avaliação da estabilidade dos corantes em pó	40
4.6 Cinética de degradação dos pigmentos antociânicos	41
4.7 Planejamento e análise estatística	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 Caracterização físico-química do repolho roxo, seu extrato e corantes en	n pó42
5.2 Caracterização da matéria prima, do seu extrato e corantes em pó	45
5.3 Avaliação da estabilidade dos pigmentos sob efeito da luz	47
5.3.1 Antocianinas Totais	47
5.3.2 Polifenóis Extraíveis Totais (PET)	50
5.3.3 Atividade Antioxidante Total (AAT)	52
5.4 Cinética de degradação	54
5.5 Efeito da secagem sobre o pigmento	59
5.6 Avaliação colorimétrica	60
6 CONCLUSÂO	68
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Radicais que originam antocianidinas
Tabela 2 - Antocianinas encontradas com frequência em alimentos e suas fontes14
Tabela 3 - Composição química do Repolho roxo cru por 100g de parte comestível21
Tabela 4 - Caracterização físico-química do repolho roxo "in natura", seu extrato
concentrado e seus corantes em pó formulados
Tabela 5 - Teores iniciais de polifenóis (mg do ácido gálico/100g), antocianinas
(mg/100g) e capacidade antioxidantes (μM de Trolox/g) do repolho roxo "in natura",
seu extrato concentrado e dos corantes formulados
Tabela 6 - Médias de Antocianinas totais(mg/100g) dos corantes de repolho roxo,
armazenados durante 56 dias sob incidência e ao abrigo da luz a 25±1°C48
Tabela 7 - Médias de polifenóis totais (mg de ácido gálico/100g) dos corantes
formulados de repolho roxo armazenados durante 56 dias Sob incidência e abrigo de luz
a 25±1°C52
Tabela 8 - Médias de Antioxidantes totais(μM Trolox/g) dos corantes de repolho roxo,
armazenados durante 56 dias sob incidência e ao abrigo da luz a 25±1°C53
Tabela 9 - Constantes de degradação K(h <sup>-1</sup> ) e do tempo de meia vida t <sub>1/2</sub> (h) para os teores
antociânicos dos corantes formulados do repolho roxo
Tabela 10 - Médias do índice de degradação de antocianina dos corantes formulados de
repolho roxo, armazenados durante 56 dias na presença e ausência de luz a
repolho roxo, armazenados durante 56 dias na presença e ausência de luz a
repolho roxo, armazenados durante 56 dias na presença e ausência de luz a 25±1°C
repolho roxo, armazenados durante 56 dias na presença e ausência de luz a 25±1°C

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Cores no sistema CIELAB
Figura 2 - Cátion flavilium
Figura 3 - Estrutura das antocianinas encontradas em alimentos
Figura 4 - Repolho roxo "in natura"
Figura 5 - Liofilizador em funcionamento
Figura 6 - Aparelho Spray Drier em funcionamento
Figura 7 - Secador de bandeja
Figura 8 - Evaporador Rotatório em funcionamento
Figura 9 - Extrato antociânico
Figura 10 - Fluxograma de obtenção do corante em pó
Figura 11 - Corantes em pó de repolho roxo35
Figura 12 - Curva padrão do Trolox para o radical ABTS39
Figura 13 - Curva de Calibração do Ácido gàlico
Figura 14 - Saco plástico transparente; Saco metalizado
Figura 15 - Câmara de Luz41
Figura 16 - Antocianinas totais (mg/100g) dos corantes em pó de repolho roxo
armazenados durante 56 dias na presença de luz a 25±1°C
Figura 17 - Antocianinas totais(mg/100g) dos corantes em pó de repolho roxo
armazenados durante 56 dias na ausência de luz a 25±1°C
Figura 18 - Polifenóis totais (mg de ácido gálico/100g) dos corantes em pó do repolho
roxo, armazenados por 56 dias na ausência de luz51
Figura 19 - Polifenóis totais (mg de ácido gálico/100g) dos corantes em pó do repolho
roxo, armazenados por 56 dias na presença de luz
Figura 20 - Antioxidantes totais ( $\mu M$ Trolox/g) dos corantes em pó de repolho roxo
armazenados durante 56 dias na presença de luz a 25±1°C53
Figura 21 - Antioxidantes totais ( $\mu M$ Trolox/g) dos corantes em pó de repolho roxo
armazenados durante 56 dias na ausência de luz a 25±1°C
Figura 22 - Curvas de degradação do pigmento antociânico dos corantes em pó de
repolho roxo na ausência de luz durante 56 dias
Figura 23 - Curvas de degradação do pigmento antociânico dos corantes em pó de
repolho roxo na presença de luz durante 56 dias57

Figura 24 - Índice de degradação de antocianina na presença de luz dos corantes em pó
de repolho roxo armazenados durante 56 dias
Figura 25 - Índice de degradação de antocianina na ausência de luz dos corantes em pó
de repolho roxo armazenados durante 56 dias58
Figura 26 - Comportamento de c* (cromaticidade) dos corante em pó de repolho roxo,
ao longo do tempo, em presença de luz, à temperatura de 25±1°C61
Figura 27 - Comportamento de c* dos corante em pó de repolho roxo ao longo do
tempo na ausência de luz à temperatura de 25±1°C61
Figura 28 - Comportamento de h* (tonalidade) dos corante em pó de repolho roxo, ao
longo do tempo, em presença de luz, à temperatura de 25±1°C62
Figura 29 - Comportamento de h* dos corante em pó de repolho roxo ao longo do
tempo na ausência de luz à temperatura de 25±1°C62
Figura 30 - Comportamento de a* ao longo do tempo dos corantes em pó de repolho
roxo na presença de luz à temperatura de 25±1°C65
Figura 31 - Comportamento de a* ao longo do tempo dos corantes em pó de repolho
roxo na ausência de luz à temperatura de 25±1°C66
Figura 32 - Comportamento de b* ao longo do tempo dos corantes em pó de repolho
roxo na presença de luz à temperatura de 25±1°C66
Figura 33 - Comportamento de b* ao longo do tempo dos corantes em pó de repolho
roxo na ausência de luz à temperatura de 25±1°C67
Figura 34 - Comportamento de L* ao longo do tempo dos corantes em pó de repolho
roxo na presença de luz à temperatura de 25±1°C67
Figura 35 - Comportamento de L* ao longo do tempo dos corantes em pó de repolho
roxo na ausência de luz à temperatura de 25±1°C68

# 1 INTRODUÇÃO

O contexto dos alimentos se constitui um espaço que na sua importância para a saúde dos indivíduos, é foco de preocupação, estudos, experimentos e ações de igual natureza, no sentido de que sejam desvelados alimentos e compostos que se traduzam em valor nutritivo, bem como em fonte agregadora de valor na seara do resgate e/ou preservação da saúde, principalmente nos casos das patologias crônico-degenerativas.

Dentre os alimentos referidos, insere-se o repolho roxo, hortaliça que fez parte deste estudo e que traz em sua composição elementos que possam, segundo alguns autores, atuar na prevenção de doenças cancerígenas devido a sua grande capacidade antioxidante e teor de antocianina.

No referente à antocianina, é verdadeiro afirmar que é uma substância rica em algumas vitaminas, a A e C, em fibras, tendo efetivo valor para a saúde dos indivíduos, como ainda tem relevo assentado na sua função antioxidante, e valor imensurável no combate aos radicais livres, que no universo científico, já também no empírico, é identificado com um dos principais elementos na instalação e proliferação de doenças degenerativas e ainda, a antocianina é um corante valioso no contexto das patologias inflamatórias. (SOMÕES *et al.*, 2001).

Quando se faz menção aos benefícios decorrente a antocianina no organismo dos indivíduos, é oportuno salientar o entendimento de Abdille *et al.*, (2005) apud Silva (2010), que chama a atenção para resultados positivos no contexto do mal de Alzheimer, como ainda o observado por Silva (2010) de que são "capazes de promover a vasodilatação, atuarem na prevenção de hiperglicemia, estimular a secreção de insulina, melhorar a adaptação da visão noturna e de prevenir a fadiga".

Diante de tais premissas, está assentado o valor deste estudo, vez que converge para os objetivos de todos aqueles que têm, por via da ciência, buscado trazer a rotina dos indivíduos, compostos químicos que favoreçam para a qualidade de vida da população, quer seja nos hábitos alimentares em torno do aspecto preventivo, como ainda na instância contributiva às questões curativas, ressaltando ainda que no caso da antocianina também tem valor na indústria dos cosméticos, com importância no aspecto vaidade – efeito psicológico na autoestima, principalmente das mulheres – consiste em

um extrato que se insere dentre os canais de movimentação em prol do desenvolvimento socioeconômico.

Nessa perspectiva o estudo concentrou esforços na busca de formulações que promovam a estabilidade do corante supramencionado, pois prima-se pela coerência da necessidade de que esse corante que é reconhecido pelo seu valor nutritivo, medicamentoso, e que ainda pode ser utilizado em outras relevantes instâncias, seja utilizado com êxito no contexto das tecnologias do uso de substâncias naturais em variados produtos.

Foi testado formulação mediante secagem por liofilização, por atomização (spray drier) e por secador de bandeja, pleiteando com esse processo obter um corante contemplador da propriedade de estabilidade adequada à sua utilização enquanto composto químico natural no contexto industrial, posto que os prejuízos ante um melhor aproveitamento desse corante, segundo as literaturas que versam sobre a questão, estão assentados na sua instabilidade.

#### 2 OBJETIVOS

# 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver formulações que favoreçam a estabilidade do corante de antocianina extraído a partir do repolho roxo, mediante processos de secagem por liofilização, por atomização spray drier e por secador de bandeja.

# 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar, quanto ao teor de antocianinas, flavonoides totais e capacidade antioxidante, o repolho roxo *in natura*, seu extrato líquido antociânico obtido por extração alcoólica e seu corante obtido por secagem;
- Estudar a estabilidade do corante em pó antociânico obtido a partir do repolho roxo;
- Avaliar o efeito do processo de secagem (liofilização, atomização em spray drier e secador de bandeja) sobre o corante em pó;

- Avaliar a capacidade antioxidante da matéria prima, do extrato antociânico e do corante em pó após a secagem;
- Determinar características físico-químicas do repolho roxo "*in natura*", seu extrato líquido concentrado e seu corante obtido por processos de secagem.

# 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Corantes

# 3.1.1 Considerações sobre cor

Ao selecionar um alimento, a cor é a principal característica a ser considerada pelo consumidor para aprová-lo ou rejeitá-lo.

A maioria dos alimentos industrializados originalmente, não apresenta cor. Em outros casos, a coloração natural pode ser alterada ou destruída durante o processamento do alimento ou armazenagem do produto (OLIVEIRA *et al.*,2009).

A maneira como duas pessoas percebem a cor de certo objeto nem sempre é a mesma. Por isso, as indústrias utilizam instrumentos de análise de cor, com escalas conhecidas e aceitas universalmente, para quantificar e discutir a cor e as suas variações (KONICA MINOLTA, 1998).

O equipamento utilizado para as medidas de cores chama-se espectrofotômetro, onde por meio de um monocromador, uma luz branca irradia o corpo de prova e através de uma célula fotoelétrica, a luz refletida é medida por um galvanômetro. O efeito de algumas variáveis, como composição química, temperatura e atmosfera na modificação de cor de pigmentos pode ser analisado por meio de espectroscopia na região do UV-visível e por coordenadas colorimétricas CIELAB (COR, 2007; CORANTES E PIGMENTOS, 2007).

As coordenadas colorimétricas CIELAB é atualmente um dos espaços mais populares para medição de cores, com ampla utilização em praticamente todos os campos de aplicação (KONICA MINOLTA, 1998). Nesse espaço de cores, o "L"indica

luminosidade (claro/escuro); "a", indica a intensidade no eixo da cor verde (a-) para vermelha (a+); e "b", indica a intensidade no eixo da cor azul (b-) para amarela (b+), e ainda h (Ângulo hue), que corresponde ao ângulo de tonalidade da cor que é um valor expresso em graus. O valor de h igual a 0° equivale ao vermelho (a\*), 90° ao amarelo (b\*), 180° ao verde (-a\*) e 270° ao azul (-b\*), de acordo com Gonnet (2001). O índice de croma (c\*) indica a intensidade ou pureza do tom, independente de quão clara ou escura é a cor. Quanto maior é o seu valor, a cor é mais intensa ou altamente cromática parecendo luminosa ou concentrada, enquanto que valores baixos (acromático) indicam cor acinzentada, fraca ou diluída (HILL *et al.*, 1997, GONNET, 1998). A Figura 1 mostra o diagrama de cromaticidade a\* b\*.

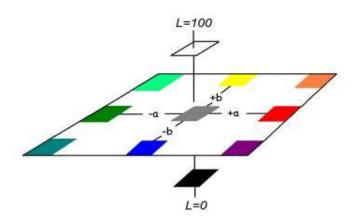


Figura 1 – Cores no sistema CIELAB (Fonte: CMDMC, 2007)

As cores são adicionadas aos alimentos por pelo menos três motivos: para restituir a aparência original do produto após as etapas de processo de produção, estocagem e embalagem; para tornar o alimento visualmente mais atraente e para conferir e/ou reforçar as cores já presentes nos alimentos (MEINICKE, 2008 apud VELOSO, 2012). Os corantes são também usados para restaurar possíveis perdas de coloração que ocorrem durante a produção e armazenamento, para manter a uniformidade do produto e atender as expectativas dos consumidores, além de tornar os produtos mais atrativos (CUNHA, 2008).

#### 3.1.2 Considerações sobre corantes

O uso de corantes alimentícios não é necessário – sob o ponto de vista nutricional – a sua função é apenas colorir os alimentos fazendo com que os produtos industrializados tenham uma aparência próxima dos produtos naturais, sendo, portanto, mais agradável aos olhos do consumidor, e seu uso, exclusivamente estético, é primordialmente justificado por motivos comerciais. Eles são extremamente comuns, já que a cor e a aparência têm um papel importantíssimo na aceitação dos produtos pelo consumidor (COSENTINO, 2005; CUNHA, 2008).

Nos dias atuais, os corantes naturais têm ganhado expressão, agregando valor indiscutível, principalmente no âmbito alimentar, realidade que pode ser justificada principalmente, pela ausência da toxidez, e pelas propriedades que se constituem de prevenção e contribuição no processo curativo de algumas patologias presentes no organismo dos indivíduos.

Os corantes naturais são extraídos de plantas, frutas e sementes, e cobrem todo o espectro de cores, desde amarelos e alaranjados, passando pelos tons de rosa, vermelho e púrpuro, até os verdes, azuis, marrons e pretos (CONSTANT, 2003). Comercialmente, os tipos de corantes mais largamente empregados pelas indústrias alimentícias têm sido os extratos de urucum, carmim de cochonilha, curcumina, antocianina e betalaína (CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, 2002).

O Ministério da saúde classifica os corantes como: corante orgânico natural, corante orgânico sintético artificial, corante sintético idêntico ao natural e corante inorgânico (pigmento) (BRASIL, 2012).

Os corantes orgânicos naturais são obtidos a partir de fontes vegetais, ou eventualmente, de fontes animais, cujo princípio corante tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado. Os alimentos adicionados destes corantes não necessitam conter a declaração "colorido artificialmente", diferentemente daqueles que contém corantes artificiais (BRASIL, 2012).

O uso de corantes para fins alimentícios exige avaliações de sua toxidade; solubilidade; reatividade química com outros componentes do alimento; estabilidade quanto à luz, calor e umidade, entre outros. No Brasil, o Ministério da Saúde, tem

permitido o uso de poucos corantes sintéticos em artigos alimentícios, em concentrações rigorosamente controladas (KAPOR, 2001).

Diante das sérias desvantagens dos corantes artificiais, as pesquisas para viabilizar o uso de corantes naturais vêm se intensificando, principalmente com substâncias que não provoquem danos à saúde (VOLP, RENHE e STRINGHETA, 2009). O uso de corantes artificiais em alimentos é frequente, vários estudos têm demonstrado que tais corantes possuem grande potencial carcinogênico e mutagênico (OLIVEIRA *et al.*, 2009). Desta forma, Os corantes naturais estão sendo alvo de estudo por possuírem flavonóides do tipo antocianinas que são bastante reativas, porém facilmente degradáveis (COSTA, 2005).

Os corantes naturais têm sido utilizados há anos sem evidências de danos à saúde. Apesar das desvantagens como a baixa estabilidade e alto custo em relação aos corantes artificiais, a substituição por corantes naturais confere ao produto aspecto natural, o que aumenta a aceitação pelo consumidor (GOMES, 2012).

#### 3.1.3 Antocianina – Corante natural

No âmbito alimentício, que é o interesse deste estudo, a antocianina que se apresente relevante pela cor e aspecto saudável que dá aos alimentos, influenciando na preferência do consumidor, nos benefícios a saúde desses consumidores, agindo enquanto um composto que se insere no contexto da prevenção às doenças degenerativas, como o câncer, vasculares e outras, é um corante que contempla inúmeras vantagens.

Tecer comentários a respeito da antocianna, é apropriado que inicialmente seja registrado a sua compreensão conceitual, visto ser uma substância de grande valor para a saúde dos indivíduos. Assim, conforme ressalta kong *et al.*, (2003) e Carvalho *et al.*, (2010), as antocianinas são responsáveis pela cor de um grande número de flores e frutas vermelhas, apresentando grande concentração nas cascas de uvas escuras. Estes compostos são de interesse para a indústria de alimentos porque eles podem ter algumas aplicações como corantes naturais em alimentos (KONG *et al.*, 2003; CARVALHO *et al.*, 2010).

As antocianinas são pigmentos naturais, hidrossolúveis e que após a clorofila é o mais importante grupo de pigmentos de origem vegetal (HARBORNE e GRAYER, 1988 apud LOPES *et al.*, 2007). São compostos instáveis e apresentam maior estabilidade em condições ácidas (RIBEIRO e SERAVALLI, 2004). Tem por função desempenhada nas plantas de antioxidante, proteção à ação da luz, mecanismo de defesa e função biológica (LOPES *et al.*, 2007). São compostos solúveis em água e altamente instáveis em temperaturas elevadas (SHAHIDI e NACZK, 1995).

Segundo Maria João (2008), a cor das antocianinas é instável e susceptível de alterações devido a mudanças de pH, temperatura e de luz. Estes corantes naturais existem em solução como um equilíbrio de várias estruturas que apresentam cores diferentes e dependem do pH do meio. Em meio aquoso ácido (até pH=4) a estrutura predominante é o cátion flavilium (cor vermelha), e a valores de pH superiores a 4 uma das estruturas possíveis é a base quinoidal (cor azul).

Um cátion flavilium (Figura 2) devidamente adicionado dos grupos fixados sobre os ciclos aromáticos, principalmente grupos hidroxilas, é chamado antocianidina ou aglicona. As antocianinas podem estar esterificadas com um ou mais açúcares como a glicose, a arabinose, a galactose, a xilose e a ramnose. O primeiro açúcar está sempre na posição 3 e os outros podem ocupar diferentes posições ou ligar-se ao primeiro. Em muitos casos os resíduos de açúcar são acilados pelos ácidos p-cumárico, cafeico, ferrúlico, malônico, phidroxibenzóico, oxálico, málico, succínico ou acético (ROGEZ, 2000; CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, 2002).

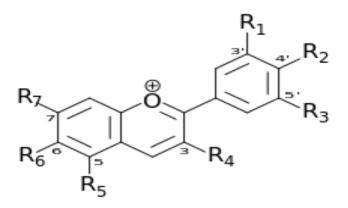


Figura 2 – Cátion flavilium (Fonte: Google, 2013).

Segundo Delgado Vargas *et al.*, (2003), as antocianinas constituem uma das classes dos flavonóides (compostos fenólicos constituídos por dois anéis de benzeno e um anel central heterocíclico contendo oxigênio), como ilustra a Figura 2, frequentemente encontradas na natureza. A sua estrutura é baseada em quinze carbonos, e é complementada por uma ou mais moléculas de açúcar ligadas a diferentes posições de hidroxilatos na estrutura básica.

Partindo de tais premissas, informa-se que a antocianina, deriva de sais flavílicos, que dá materialidade a variedade de cores presentes nas frutas, flores e folhas – vermelho-alaranjado, ao vermelho vivo, roxo azul –, informa-se ainda, que nessa propriedade se destaca a cor popularmente conhecida, bordô, que caracteriza o vinho tinto jovem. A antocianina, em sua importância tem a função de proteger as plantas e suas consequentes flores e frutos da luz ultravioleta, sendo legítima na evitação da produção de radicais livres. (ROCHA, 2011).

A título de esclarecimento, registra-se que "nem todos os vegetais famosos pela cor vermelha têm antocianina" (SPONCHIATO, 2012),

Ao tempo que há esclarecimentos acerca da desvinculação da cor vermelha a existência de antocianina, há os que defendem a cor roxa, como indicador da existência dessa substância, o que se confirma com o repolho roxo (NOGUEIRA, 2012).

Retomando de forma mais objetiva as informações referentes a antocianina, registra-se que trata-se de um corante natural com propriedades que superam a cor que produz, pela sua diversidade de aplicações, onde é importante destacar que é um composto químico delicado, devido a sua vulnerabilidade ante a "ação de luz, calor, micro-organismos e variações de condições do meio onde estão presentes, como o pH". (ROSSI *et al.*, 2011).

Soluções de antocianinas apresentam uma coloração vermelha mais intensa em pH abaixo de 3,0. À medida que se aumenta o pH para 4,0 - 5,0, a cor vermelha tende a desaparecer. Aumentos adicionais de pH levam as antocianinas a apresentar uma coloração azulada. A cor apresentada pela solução está relacionada com as estruturas químicas assumidas pelas antocianinas em distintos pH. Em valores abaixo de 3,0, a estrutura de cátion flavilium prevalece, mas se o pH aumentar, o cátion perde um próton e ganha uma molécula de água para formar uma pseudobase incolor chamada carbinol. Se o pH ultrapassar o valor de 4,3, o cátion flavilium perde um primeiro próton e toma

principalmente a forma de uma base quinoidal de cor púrpura clara, que perde um segundo próton para formar uma base ionizada de cor azul escuro (ROGEZ, 2000).

Ainda sob a pretensão de tornar evidente em que consiste a antocianina, considerando também o seu valor nutritivo e a saúde, se apresentou apropriado destacar as observações de Volp *et al.*, (2008), que esclarece que a antocianina que é uma substância química extraída de diferentes alimentos naturais, em sua propriedade antioxidante, na medida em que combate os radicais livres, assume uma função valiosa junto ao organismo dos indivíduos, no instante em que se insere dentre os elementos preventivos de doenças, a exemplo do câncer apresentando resultantes efetivos na sua prevenção, bem como na sua evolução.

Segundo Fennema (2000), o uso de antocianinas como corante é indicado para alimentos não submetidos a elevadas temperaturas durante o processamento, com tempo curto de armazenamento e embalados de forma que a exposição à luz, ao oxigênio e à umidade seja reduzida.

As antocianinas pertencem ao grupo dos flavonóides, grupo de pigmentos naturais com estruturas fenólicas variadas. São componentes de muitas frutas vermelhas e hortaliças escuras e apresentam grande concentração nas cascas de uvas escuras. (DOWNHAM, 2002).

# 3.1.3.1 – Compostos fenólicos

Da gama de substâncias antioxidantes conhecidas, estão os compostos fenólicos, largamente encontrados em vegetais e frutos. O interesse por substâncias fenólicas naturais vem de sua baixa toxicidade e forte atividade, em comparação aos fenólicos sintéticos como BHT (butil-hidroxitolueno), BHA (butil-hidroxianisol), PG (propil galato) e TBHQ (tercbutil-hidroxiquinona) (ROCKENBACH *et al.*, 2007). Compostos fenólicos auxiliam na manutenção da saúde celular inibindo a instalação de patologias (SANTOS, 2006). Estudos epidemiológicos têm demonstrado evidências de que dietas ricas em antioxidantes, fenólicos de cereais, frutas e vegetais são fatores importantes para a baixa incidência de doenças crônicas e degenerativas em populações que adotam tal alimentação (ROESLER *et al.*, 2007).

A atividade antioxidante dos compostos fenólicos é interessante desde o ponto de vista tecnológico, até nutricional. Assim, compostos fenólicos intervêm como antioxidantes naturais do alimento, e a obtenção ou preparação de alimentos com um alto conteúdo destes compostos supõem uma redução na utilização de aditivos antioxidantes, resultando em alimentos mais saudáveis, que podem ser inclusos dentro da classe dos alimentos funcionais (MARTINEZ-VALVERDE; PERIAGO; ROS, 2000).

Estudos epidemiológicos, clínicos e in vitro mostram múltiplos efeitos biológicos relacionados aos compostos fenólicos da dieta, tais como: atividade antioxidante, anti-inflamatória, antimicrobiana e anticarcinogênica (ABE *et al.*, 2007). Em alimentos, os fenólicos podem contribuir para o amargor, adstringência, cor, flavor, odor e estabilidade oxidativa (CASTAÑEDA-OVANDO *et al.*, 2009).

A distribuição dos flavonoides nos vegetais depende de diversos fatores, de acordo com o filo/ordem/família do vegetal, bem como da variação das espécies. Geralmente, flavonoides encontrados nas folhas podem ser diferentes daqueles presentes nas flores, nos galhos, raízes e frutos. O mesmo composto ainda pode apresentar diferentes concentrações, dependendo do órgão vegetal em que se encontra (MACHADO *et al.*, 2008).

Flavonoides e isoflavonoides compreendem uma classe de fitoquímicos que não podem ser sintetizados por humanos, ocorrendo somente através da ingestão dietética. O preparo dos alimentos para consumo pode, algumas vezes, resultar em perdas destes compostos, em maior ou menor grau, variando de acordo com o tipo de alimento e o tipo de preparo empregado. Todavia, os flavonoides são compostos relativamente estáveis, pois resistem à oxidação, altas temperaturas e moderadas variações de acidez (ROSS e KASUME, 2002; MACHADO *et al.*, 2008).

Os flavonoides foram primeiramente identificados como vitamina P e, juntamente com a vitamina C e K, são importantes na manutenção da integridade e da resistência dos capilares sanguíneos. (COSTA e ROSA, 2010). São compostos polifenólicos de ação antioxidante amplamente distribuídos nas frutas (uva, cereja, amora, morango e jabuticaba) e hortaliças (batata-inglesa, couve-flor, repolho, cebola, alho, tomate, rabanete, couve, escarola e nabo), assim como também nas castanhas e em bebidas como chá, suco de uva e vinho. Os flavonoides incluem dois grandes grupos de

compostos: as antocianinas e as antoxantinas. As antoxantinas incluem as flavonas, os flavonóis e as flavononas, e são geralmente pigmentos de coloração pálida, ao contrário das antocianinas. (COSTA e ROSA, 2010).

A atividade antioxidante dos flavonoides está ligada a sua habilidade de sequestrar radicais livres, atuando como doadores de hidrogênio, e quelar metais, reduzindo o potencial de ocorrência de doenças crônico-degenerativas (GONZALO; ALONSO, 2002).

### 3.1.3.2 – Efeito antioxidante

As funções desempenhadas pelas antocianinas nas plantas são variadas: antioxidantes, proteção à ação da luz, mecanismo de defesa e função biológica. As cores vivas e intensas que elas produzem têm um papel importante em vários mecanismos reprodutores das plantas, tais como a polinização e a dispersão de sementes (LOPES *et al.*, 2007).

A atividade antioxidante pode ser definida como a capacidade de um composto em inibir a degradação oxidativa. Pode ser avaliada pelo potencial antioxidante, que é determinado pela composição e propriedades dos constituintes e, ainda, pela atividade biológica, que depende da biodisponibilidade do antioxidante (ROCHA, 2009). O potencial antioxidante das antocianinas pode chegar a ser duas vezes maior que outros antioxidantes disponíveis comercialmente, como a vitamina E, e apresentar melhor atividade que o butilhidroxianisol (BHA) e butilhidroxitolueno (BHT) (ESPÍN *et al.*, 2000).

As antocianinas possuem a capacidade de funcionar como antioxidantes devido à deficiência de elétrons do núcleo flavílio e à presença de hidroxilas livres, assim como de outras estruturas químicas na molécula, podendo ocorrer variações quanto à intensidade da atividade antioxidante em função da antocianina, acilações e copigmentações (CRUZ, 2008). A ação antioxidante das antocianinas presentes em frutos, retardam o envelhecimento, prolongam a vida das células, aumentam as defesas imunitárias, propiciam uma melhor circulação sanguínea e protegem o organismo contra o acúmulo de lipídeos nas artérias (ROGEZ, 2000). As antocianinas possuem grande

potencial em reduzir o risco de desenvolvimento da aterosclerose. Os mecanismos envolvidos neste processo são, principalmente, referentes às atividades antioxidantes das antocianinas e a capacidade destes compostos em reduzir fatores pró-inflamatórios (CARDOSO, LEITE, PELUZIO, 2011).

As antocianinas apresentam propriedades anticarcinogênicas (KAPADIA *et al.*, 1997; HAGIWARA *et al.*, 2001), antioxidantes (WANG *et al.*, 2000; YOUDIM, MARTIN, JOSEPH, 2000) e antivirais (KAPADIA *et al.*, 1997) reconhecidas cientificamente. No entanto, seu uso ainda é restrito nas indústrias de alimentos devido à sua baixa estabilidade em meios aquosos, em pH pouco ácidos (FALCÃO *et al.*, 2003).

A principal forma de obtenção pelo organismo de antioxidantes consiste na ingestão de compostos com esta atividade através da dieta. Os principais antioxidantes dietéticos são algumas vitaminas, compostos fenólicos e carotenoides (PEREIRA, VIDAL, CONSTANT, 2009). Os antioxidantes naturais como os polifenóis podem apresentar papéis importantes na conservação dos alimentos e na prevenção de doenças associadas aos radicais livres (SOARES, ANDREAZZA e SALVADOR, 2003).

Diversos métodos analíticos vêm sendo desenvolvidos para determinar o potencial antioxidante dos alimentos. O método que utiliza o radical livre 2,2-azinobis-3-etilbenzotiazoline-6-sulfonato, (ABTS<sup>•+</sup>), tem sido bastante empregado, por ser um método estável e sensível para avaliação de amostras de frutas. (OZGEN, 2006). Tais motivos justificam a escolha do método para a execução desse trabalho.

Estudos demonstram que consumir alimentos ricos em antioxidantes está associado à baixa incidência de doenças crônico-degenerativas, como alguns tipos de câncer (pulmão, mama, próstata), doenças cardiovasculares, dentre outras, devido à propriedade dos antioxidantes de extinguir e desativar os radicais livres.

No referente aos radicais livres, afirma-se que são moléculas prejudiciais ao organismo, a exemplo da aceleração do processo de envelhecimento e instauração de doenças degenerativas, dando nessa questão mais um dos benefícios dos antioxidantes, por ser um canal efetivo de combate a instauração e efeito dessas moléculas.

### 3.1.3.3 – Alimentos fornecedores de antocianina

As antocianinas evitam a produção de radicais livres. São encontradas em muitas frutas escuras como as framboesas, amoras, cerejas, uvas, morangos, ou seja, são responsáveis pela coloração destes mesmos frutos. São dos maiores grupos solúveis em água e têm uma forte atividade bioquímica e farmacológica. São utilizadas como corantes alimentares, por exemplo, em gelatinas, em doces, em refrigerantes e em gêneros alimentícios contendo cereais (MARIA JOÃO, 2008).

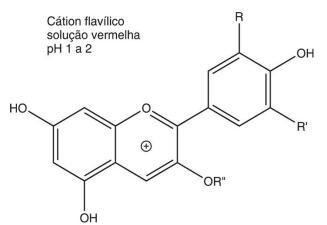
A aplicação das antocianinas em produtos alimentícios apresenta dificuldades devido à sua baixa estabilidade ao pH, luz, presença de enzimas, temperatura de processamento e menor poder tintorial. Entretanto, pode intensificar uma coloração mais viva, especialmente em tons próximos ao vermelho, em alimentos aquosos devido à sua fácil incorporação (CONSTANT, 2003; MALLACRIDA e MOTTA, 2006).

Uma alimentação variada, colorida, equilibrada em quantidade e qualidade é a garantia de ingestão de todos os nutrientes essenciais necessários e recomendados, bem como os não nutrientes, a exemplo dos pigmentos (corantes) naturais (DECKER *et al.*, 2005). O uso de corantes naturais em produtos processados como sucos e geleias de frutas, pode ter a estabilidade da cor melhorada pelo ajuste de pH e proteção contra a luz (FALCÃO *et al.*, 2007).

A quantidade de antocianinas presentes em frutos está relacionada a fatores climáticos, em particular à temperatura (FENNEMA, 2010) e a degradação, o que dificulta a comparação entre diferentes cultivos de um mesmo fruto e, mais difícil ainda, comparar cultivos de frutos de diferentes espécies. Antocianinas são os principais corantes naturais responsáveis pelas colorações vermelha, azul e púrpura de uma grande variedade de flores e frutos, e vem sendo empregadas como corantes alimentícios e indicadores de pH. Apesar da abundância de antocianinas na natureza, padrões comerciais apresentam custos elevados e disponibilidade escassa (CAMPOS, 2006).

As antocianinas encontradas em alimentos são todas derivadas das agliconas pertencentes a três pigmentos básicos: pelargonidina (vermelho), cianidina (vermelho) e delfinidina (violeta). (COSTA e ROSA, 2010). Na Figura 3 tem-se a estrutura das antocianinas encontradas em alimentos e na Tabela 1, alguns dos radicais que dão origem às antocianidinas.

O morango (*Fragaria x ananassa Duch*) é uma das espécies que se destaca no rol das pequenas frutas, pela cor atraente resultado do teor de antocianinas em sua composição. As principais antocianinas encontradas no morango são: cianidina-3-glucosídio, pelargonidina-3-glucosídio, campferol-3-glucosídio e quercetina-3-glucosídio (BOBBIO e BOBBIO, 1992).



ANTOCIANIDINAS	R	R
Pelargonidina	Н	Н
Cianidina	ОН	-
Peonidina	OCH <sub>3</sub>	1
Delfinidina	ОН	ОН
Malvinidina	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
Petunidina	OCH <sub>3</sub>	ОН

Tabela 1: Radicais que originam antocianidinas Fonte: (COSTA e ROSA, 2010)

Figura 3: Estrutura das antocianinas encontradas em alimentos

Fonte: Google, 2012

De acordo com Kong (2003), aproximadamente 400 tipos de antocianinas estão presentes em diversas plantas, como uva, cereja, morango, amora, maçã, azeitona, figo, marmelo, jabuticaba, cacau, repolho roxo, rabanete, berinjela, feijão, entre outras, poucas delas apresentam-se como fonte comercial desse pigmento (MALACRIDA e MOTTA, 2006). Na Tabela 2 encontram-se algumas dessas antocianinas e seus respectivos alimentos.

Tabela 2: Antocianinas encontradas com frequência em alimentos e suas fontes

Antocianinas	Fonte
Cianidina-3-glicosídio	Uva, vinho, cereja, jambolão, morango, amora, maçã
Cianidina-3,5-diglicosídio	Uva, vinho, cereja, figo, marmelo
Peonidina-3-glicosídio	Uva, vinho, cereja, jabuticaba
Malvidina-3-glicosídio	Uva, vinho
Malvidina-3,5-diglicosídio	Uva, vinho, feijão, inhame
Cianidina-3-galactosídio	Maçã, cacau
Cianidina-3-p-cumarilsoforosídio-5-glicosídio	Repolho roxo
Pelargonidina-3-soforosídio-5-glicosídio	Rabanete
Pelargonidina-3-glicosídio	Morango, tamarindo
Delfinidina-3,5-diglicosídio	Berinjela, feijão, uva, romã
Delfinidina-3-cafeoilglicosídio-5-glicosídio	Berinjela
Petunidina-3-glicosídio	Uva, vinho, feijão, mirtilo, laranja

Fonte: MALACRIDA e MOTTA, 2006

Apesar de largamente disseminadas na natureza são poucas as fontes comercialmente utilizáveis de antocianinas. Entre essas fontes pode-se citar o resíduo da fabricação do vinho e do suco de uva que produz o pigmento usado em alimentos com o nome de enocianina (BOBBIO e BOBBIO, 2001). Desempenham papel significativo ou retardam o aparecimento de várias doenças por suas propriedades antioxidantes. Dessa maneira, as antocianinas são consideradas um importante componente da nutrição humana, e seu uso são sustentados por inúmeros estudos que correlacionam positivamente o conteúdo desses pigmentos em frutas e vegetais com a capacidade antioxidante. Além disso, supõe-se que tenham um efeito sinergístico, sugerindo que extratos são biologicamente mais ativos do que isolados, devido ao fato de misturas exercerem maior efeito de eliminação de radicais do que pigmentos purificados no mesmo nível quantitativo. (COSTA e ROSA, 2010).

No momento em que dá relevo ao aspecto delicado da antocianina, salienta-se que a presença dessa substância em diferentes espécies de vegetais, apresenta finalidades específicas, informação que pode ser ilustrada se for analisada a antocianina nas flores e frutas, onde a coloração se constitui um adicional atrativo para os agentes polinizadores, valiosa no processo reprodutivo. Registra-se ainda que é uma substância que contribui para o sabor adocicado, como é o caso das frutas, como é real também que os "brotos e folhas jovens das plantas contém altos teores de antocianinas para proteção de estruturas e outros compostos celulares durante o crescimento inicial, porque funcionam como antioxidantes. (ROSSI et al, 2011).

Considerando a informação acerca dos grupos de alimentos ofertados pela natureza, detentores da matéria prima ora mencionada – antocianina – registra-se que o estudo em tela, conforme expresso anteriormente, deterá as observações da antocianina existente no repolho roxo, requerendo assim que sejam tecidas considerações acerca dessa hortaliça, no concernente as suas propriedades e benefícios para a população consumidora.

### 3.1.3.4- Efeitos benéficos da antocianina

Vários são os efeitos benéficos que as antocianinas podem nos proporcionar. Tais efeitos podem ser demonstrados por diversos pesquisadores, a saber: Stoclet *et al.*, (2004) afirmam serem as mesmas capazes de prevenir enfermidades cardiovasculares e circulatórias. Wang e Mazza (2002) e Katsube *et al.*, (2003) enfatizam sua ação na prevenção do câncer, enquanto Abdille *et al.*, (2005) observaram seus efeitos na prevenção de diabetes e mal de Alzheimer. Zhang, Vared e Nair (2005) demonstraram o efeito inibitório das classes de antocianinas na proliferação de células humanas cancerígenas, originadas em diversas partes do corpo, tais como estômago, cólon, mama, pulmão e sistema nervoso central. Por fim, Melo *et al.*, (2006) afirmam que as antocianinas possuem capacidades antioxidantes e propriedades anti-inflamatórias, sendo capazes de promover a vaso dilatação atuarem na prevenção de hiperglicemia, estimular a secreção de insulina, melhorar a adaptação da visão noturna e de prevenir a fadiga visual.

Os benefícios advindos da antocianina para o contexto da saúde dos indivíduos são inúmeros, as literaturas são vastas nesse sentido e dentre elas destaca-se o pensamento de Favaro (2008), ao afirmar que as antocianinas "são agentes promissores na prevenção de doenças degenerativas como câncer, mal de Alzheimer e doenças cardiovasculares, devido a suas propriedades antioxidantes". Estima-se que mais que dois terços dos cânceres humanos possam ser prevenidos mediante modificação apropriada no estilo de vida, especialmente na dieta (KEY *et.al.*, 2002).

Depreende-se de tais expressões, que a antocianina que consiste em um corante natural, extraído de frutas e hortaliças, onde é premente salientar que dentre suas propriedades, ganha relevo, a sua ação antioxidante, se constitui de efetivo valor no

contexto dos gêneros alimentícios e coerentemente tem um valor indiscutível para a saúde daqueles que dela fazem uso. (ROCHA, 2011).

# 3.1.3.5 Extração da antocianina

As antocianinas podem ser extraídas dos vegetais de forma relativamente fácil. Durante a extração, certos fatores como o tempo de maceração, maior área e tempo de contato entre o líquido de extração e o produto ou tratamentos que causem a destruição das células da epiderme da casca aumentam o rendimento da extração. (CONSTANT, 2003).

O processo de extração da antocianina se vincula a proposta de aplicação, devendo primar pela simplicidade e baixo custo, e pelo uso de extratores que se constituam de baixa toxicidade, dentre os existentes, considerando a sua característica solúvel, cita-se os solventes polares, alcoólicos, como o etanol e metanol. Esse entendimento se sustenta em expressões como a de Favaro (2008) que esclarece ser realidade o uso frequente dos solventes extratores alcoólicos acidificados, com vista a "favorecer a extração, pois auxilia a penetração do solvente nos tecidos das frutas e vegetais, além de aumentar a estabilidade dos extratos por dificultar o aparecimento de fungos que degradam as antocianinas".

No momento em que procedem tais afirmativas, faz menção ao uso da acetona como mais uma alternativa de solvente extrator, apresenta sua importância na facilitação no processo de secagem dos extratos, na medida em que é um solvente com uma composição que demanda uma temperatura de ebulição menor, no entanto chama a atenção para o fato de que não é o ideal para o uso industrial devido ao seu teor de toxidade e periculosidade. (FAVARO, 2008).

A atenção dada aos meios de extração do extrato da antocianina, dentre os motivos que estimulam a pesquisa, dar-se também pela preocupação ante o interesse do uso dessa substância por diversos segmentos sociais, dentre eles o da indústria de alimentos, a farmacêutica e de cosméticos, posto que, consiste em um corante natural com efeitos positivos não apenas no aspecto saúde, mas também na aparência dos produtos que dele faz uso, ante aos olhos do consumidor. (BARROS, STRINGHETA, 2006).

Ao tempo que se enaltece esses fatores que fazem um diferencial para o corante da antocianina, não deixa ser uma acentuada preocupação a dificuldades e complexidade que envolve a estabilidade desse extrato natural, pois é uma realidade que se faz presente desde o seu início, a extração, ao processo final que consiste no armazenamento, posto que é de conhecimento dos que manuseiam essa substância de que inúmeros influenciam sua estabilidade, como: temperatura e de armazenamento, exposição à luz, variações do pH e ação dos agentes oxidantes. (BARROS; STRINGHETA, 2006).

Na realidade, a escolha do método de extração de uma das muitas fontes disponíveis depende largamente do propósito de tal extração, bem como da natureza antociânica da matéria-prima. O conhecimento dos fatores que influenciam na estrutura e estabilidade das antocianinas é vital. Se o pigmento extraído for submetido à análise qualitativa e quantitativa, é desejável que o método escolhido mantenha a antocianina na forma original encontrada no vegetal. Por outro lado, se o pigmento extraído for usado como ingrediente alimentício, o rendimento, o poder tintorial e a estabilidade são os pontos mais relevantes. (CONSTANT, 2003).

No tocante a estabilidade Falcão *et al.*, (2007) tece considerações, apontando que a complexidade das reações químicas no transcorrer do processamento dos alimentos, inviabiliza o isolamento de um único fator que possa servir como explicação para alteração da cor de propriedades funcionais desse corante.

Estudos têm sido processados no sentido de descobrir formulações que favoreçam na estabilidade do referido corante, resultantes esses que serão de grande valor para a produção/uso nas diferentes indústrias que atualmente o percebe como um composto agregador de valor aos produtos a serem ofertados no mercado consumidor. (BARROS; STRINGHETA, 2006).

Entendido questões acerca de finalidades específicas da antocianina, ao tempo que se considera o seu valor no contexto da tecnologia do alimento, é real também que é um composto delicado, se constituindo destarte, difícil de ser obtido junto as fontes naturais, resultando na análise feita por Rossi *et al.*, (2011) que afirma "ainda não é um processo simples nem barato [...]. O custo de comercialização de antocianinas isoladas e quimicamente puras é muito alto".

Tratar de questões relativas à antocianina, na perspectiva de descobrir uma formulação que resulte em estabilidade do corante a ser utilizado, no caso em questão, nos produtos alimentícios, se constitui uma tarefa que demanda deter conhecimentos não apenas acerca da antocianina, mas também no referente aos métodos de extração, e no caso em questão, focado nesse estudo, sobre o repolho roxo, em virtude de ser o alimento elegido para extração desse corante natural.

# 3.2- Repolho roxo: Seu papel na saúde alimentar

# 3.2.1 – Considerações sobre o repolho roxo (*Brassica oleracea*)

A população vem reavaliando sua dieta, consciente dos benefícios que o consumo de determinadas substância podem trazer à saúde. Nesse sentido vários trabalhos científicos indicam efeitos positivos na ingestão de certos alimentos possuidores de corantes naturais a exemplo tem-se o repolho roxo (*Brassica oleracea*) (Figura 4), hortaliça elegida como protagonista desse estudo.



Figura 4: Repolho roxo "in natura"

A antocianina que consiste em um corante alimentar natural responsável pela cor avermelhada de alguns vegetais, dando-se dessa forma o entendimento de ser encontrado em maior quantidade nesses alimentos, tem, segundo cientistas da área, protagonizado o repolho roxo como fonte de antocianina, que além dessa positiva característica à saúde dos indivíduos, é uma hortaliça detentora de valores nutricionais que merece a devida atenção.

A planta de repolho, originário da Costa Norte Mediterrânea, Ásia Menor e Costa Ocidental Européia, é herbácea, formada por inúmeras folhas arredondadas e cerosas que se imbicam, dando origem a uma cabeça compacta, que constitui a parte

comestível da planta (FILGUEIRA, 2008). É classificado segundo a forma (achatada e pontuda) e a cor da cabeça (verde ou branca e roxa). Há duas espécies de repolho, o repolho liso (*B. oleracea L. var. capitata L.*), de maior expressão comercial no Brasil, e o repolho crespo (*B. oleracea L. var. sabauda martens*). (TIVELLI; PURQUEIRO, 2010). É um vegetal pertencente à família da couve, um alimento rico em fibras e em vitamina A e C e sais minerais – potássio, cálcio e fósforo –, como também é contemplador de poucas calorias, onde ao tempo que é encontrado em todos os períodos do ano, mas que sua safra compreende o período de setembro a abril. (REPOLHO, 2012).

O comércio de repolho roxo é muito menor que o de repolho verde, mas vem aumentando, especialmente em grandes centros. A maioria da produção de repolhos no Brasil é de coloração verde-clara, com formato globular-achatado (FILGUEIRA, 2008).

O repolho roxo é rico em antocianina, sendo valioso no processo de prevenção contra o infarto, favorece no sistema imunológico, prevenindo nos processos infecciosos, favorece também na questão óssea como ainda contém o selênio, que é um nutriente que age em favor de uma pele saudável. (LOPES, 2012).

Lopes (2012) é objetivo ao expressar que o repolho roxo é uma hortaliça legítima na produção da substância antocianina, onde o seu poder de antioxidação, que efetivamente combate os radicais livres, se constitui um produto ofertado pela natureza de imensurável valor para saúde dos indivíduos, dentre outras questões na prevenção do infarto.

Quanto a sua atuação junto ao processo de prevenção no contexto da saúde, as observações procedidas por Lopes (2012), não destoa das externadas por outros estudiosos que foram consultados: O repolho previne diversos tipos de câncer, em virtude de duas substâncias presentes: o ácido p-cumárico e a rutina. Elas atuam como antioxidantes, anulando o efeito dos radicais livres. Quando cru o repolho é fonte de vitamina A e C. Além de ser bom para o sistema imune, é rico em antocianinas, que diminuem o risco de infarto.

O repolho roxo, além de colorir a mistura, destaca-se pelo elevado teor de antocianinas e compostos fenólicos, contribuindo para a prevenção de doenças cardiovasculares, bem como de alguns tipos de câncer (COOKE *et al.*, 2005; SINGH *et al.*, 2006; STEINMETZ *et al.*, 1996). É relevante mencionar que tal hortaliça, apesar de

conter menor teor de antocianina, média de 175 mg/100 g, apresenta vantagem comercial de ser fonte de baixo valor comercial agregado (Lopes *et al.*, 2006) quando comparado à uva que pode alcançar até 750mg/100g de fruta (MALLACRIDA; MOTTA, 2006).

Frente às colocações feitas acerca dessa hortaliça de valor nutritivo, que agrega valor aos que compõem a cadeia alimentar, reafirma-se que é contemplador de ações benéficas à saúde, devido ao seu elevado potencial antioxidante, resultante de compostos fenólicos, Vitamina C e outros componentes.

# 3.2.2 – Composição química do repolho roxo

Na Tabela 3 encontra-se a composição química do repolho roxo (*Brassica oleracea*) cru por 100g de parte comestível de acordo com a Tabela Brasileira de Composição de Alimentos – TACO.

Tabela 3: Composição química do Repolho roxo cru por 100g de parte comestível

Nutrientes	Quantidade por 100g
Umidade	90,1%
Valor Calórico	31Kcal
Proteína	1,9g
Lipídeos	0,1g
Colesterol	NAmg
Carboidrato	7,2g
Fibra Alimentar	2,0g
Cinzas	0.7g
Cálcio	44mg
Magnésio	18mg
Manganês	0,25mg
Fósforo	58mg
Ferro	0,5mg
Sódio	2,0mg
Potássio	328mg
Cobre	0,90mg
Zinco	0,3mg
Vit C	43,2mg

Fonte: TACO, 2011.

# 3.3 – Veículo encapsulante: Maltodextrina

Vários materiais são geralmente utilizados como agentes encapsulantes: amido e seus derivados (amido modificado, ciclodextrina, maltodextrina), proteínas (proteínas do soro de leite, gelatinas), gomas (goma arábica, alginatos, carragenas), lipídios (fosfolipídios, lipossomas) ou combinações entre esses agentes. (COUTINHO, 2002).

A maltodextrina é um amido hidrolisado muito utilizado na microencapsulação de ingredientes alimentícios oferecendo vantagens como baixo custo, aroma e sabor neutro e baixa viscosidade em altas concentrações de sólidos. (CAMEIROA *et al.*, 2012).

A FDA (Food and Drug Administration) define a maltodextrina como um polímero sacarídico nutritivo, não doce, que consiste em unidades de D-glicose unidas principalmente por enlaces de (1-4) e que tem um equivalente de dextrose (ED) menor que 20. As maltodextrinas são classificadas pelo seu ED, que se relaciona com o grau de polimerização (GP) da molécula do amido, de acordo com ED = 100/GP. O GP corresponde ao número de unidades monoméricas ou monossacarídeas. Como a maltodextrina consiste de uma mistura de polímeros de vários tamanhos (glicose, maltose, oligossacarídeos e polissacarídeos), o ED é um valor médio (LOPÉZ, 2004).

As maltodextrinas são biopolímeros originados da hidrólise parcial do amido e são classificadas pelo seu grau de hidrólise, expresso em dextrose equivalente (DE), que é a porcentagem de açúcares redutores calculados como glicose em relação ao peso seco do amido (TAKEITI, 2007). Apresentam-se na forma de um pó branco ou solução concentrada e é solúvel em água, constituindo-se de um aditivo alimentar seguro para consumo humano (LOPEZ, 2004). Segundo Camurça (2008) a maltodextrina é usada porque, além do baixo custo, apresenta baixa higroscopicidade, evitando a aglomeração das partículas; tem efeito antioxidante e mostra retenção de voláteis na faixa de 65 a 80 %. No entanto, possui baixo poder emulsificante.

Desta forma, o presente trabalho ocorreu com a utilização de maltodextrina como veículo encapsulante, por ser estável e segundo Shahidi e Han (1995) pode oferecer anos de vida de prateleira sem oxidação. Assim, o material encapsulante é selecionado em função das propriedades físicas e químicas do agente ativo, da aplicação pretendida e do método utilizado para formar as micropartículas (SUAVE *et al.*, 2006).

# 3.4 – Métodos de desidratação

A secagem é uma das técnicas de preservação de alimentos mais antiga utilizada pelo homem. A partir deste processo, a atividade de água do produto é reduzida, inviabilizando o desenvolvimento de microrganismos, em especial fungos e bactérias. Esta técnica retarda também as deteriorações de origem físico-química e enzimáticas, prolongando a vida-de-prateleira dos alimentos (EIK, 2008).

Dentre os benefícios associados à secagem, destaca-se a redução no custo de transporte e armazenamento, devido à leveza e compactação, combinada aos efeitos benéficos da estabilidade microbiológica e química dos alimentos (FELLOWS, 2006).

Estudiosos defendem que têm sido utilizadas várias técnicas no processo de desidratação, a exemplo das mencionadas nessa produção – liofilização, spray drier, e secador de bandeja – compreendendo que são tecnologias, que tem contribuído para o solucionamento de questões na complexidade que envolve o contexto dos alimentos, no referente às "limitações no emprego de ingredientes alimentícios, visto que pode suprimir ou atenuar flavores indesejáveis, reduzir a volatilidade e a reatividade e aumentar a estabilidade destes em condições ambientais adversas, como na presença de luz, oxigênio e pH extremos". (LYRA, 2012).

No entanto, o processo de desidratação também pode afetar prejudicialmente a estrutura do alimento, causando alteração na cor, como as reações de escurecimento enzimático e não enzimático (reações químicas), além da perda de nutrientes, tudo isso em decorrência da exposição do produto a altas temperaturas por um tempo longo (VALENTE, 2007).

Enfim, é de conhecimento cientificamente comprovado que os alimentos são vulneráveis a deterioração, em decorrência da água existente nos produtos, assim sendo, os alimentos desidratados findam por se constituir resistentes promovendo maior durabilidade em sua existência, sem que haja necessidade de estabilizantes, conservante e nem refrigeração exaustiva. Nesse momento as considerações serão voltadas para os métodos físicos, visto que o experimento que consiste na parte prática deste estudo foi processado sob a utilização da tecnologia da liofilização, spray drier, e secador de bandeja.

# 3.4.1 – Liofilização

A Liofilização, nominada no universo a que se destina como "freeze-drying", consiste em uma técnica com efetivos elementos tecnológicos para o processo de desidratação de produtos naturais, que no universo teórico é definida como um processo de desidratação usado para preservar alimentos perecíveis, princípios ativos, bactérias, etc, onde estes são congelados e a água é retirada, por sublimação, sem que passe pelo estado líquido. A liofilização trabalha congelando o alimento (frutas, ovos, carnes, etc.), passando-se então para a produção de vácuo e aumento gradativo da temperatura, reduzindo-se deste modo a pressão circunvizinha, o que permite à água congelada no material passar diretamente da fase sólida ao gás sem, entretanto destruir-lhe as propriedades nutritivas, pois mantém intacta as paredes celulares, que seriam destruídas na evaporação (ALIMENTOS, 2012).

A liofilização é uma técnica de secagem por refrigeração, na qual a retirada de umidade dos produtos é feita por sublimação a partir dos produtos, previamente congelados (COSTA, 2007). O liofilizador (Figura 5), em geral, mantém o alimento congelado a uma temperatura de até -40°C e em seguida, com o aumento gradativo da temperatura, a água congelada é retirada sob a forma de vapor. (FELLOWS, 2006).



Fonte: A autora, 2013.

Figura 5: Liofilizador em funcionamento

O produto final liofilizado apresenta uma estrutura uniforme e uma porosidade muito fina o que permite uma reidratação rápida, embora o torne mais susceptível á ação da umidade e oxigênio (COSTA, 2007).

Depreende-se que liofilização apresenta uma tecnologia que difere das técnicas convencionais, consistindo em uma desidratação sem aquecimento, apresentando um diferencial no momento que o produto natural materializa o congelamento sob uma passagem direta do estado sólido para o gasoso, sob um controle de alto vácuo. É um processo que conforme o entendimento de estudiosos como Fellows (2006) ocorre nos seguintes estágios: congelamento do alimento em um equipamento de congelamento convencional, remoção da água durante a secagem e secagem do alimento.

Sob tal entendimento, as expressões a seguir confirmam: Se uma substância desidratada por este processo for selada para impedir a reabsorção da umidade, a substância pode ser armazenada na temperatura ambiente sem refrigeração, e estará protegida da degradação por muitos anos. A liofilização tende a danificar menos o tecido que está sendo desidratado do que outros métodos da desidratação, que envolvem temperaturas mais altas. A liofilização não causa, geralmente, o encolhimento ou endurecimento do material que está sendo desidratado, e os sabores/cheiros permanecem, também, virtualmente inalterados (ALIMENTOS, 2012).

Nesse processo, os alimentos não perdem suas propriedades nutricionais, o que acontece no processo de aquecimento, assim, a liofilização desidrata mantendo também as propriedades sensoriais como o cheiro e sabor dos alimentos e favorece ainda no processo de estocamento, vez que extrai o líquido dos produtos, que promove a sua durabilidade, como ainda é um processo que reduz o volume, no comparativo com o natural. Em outros termos, a liofilização consiste uma técnica agregadora de valor no processo de estocagem de alimentos perecíveis.

É oportuno destacar que os benefícios da liofilização, vão muito além do que está sendo aqui expressos, pois textos, como o ora utilizado para abstração dos conhecimentos, destaca também que é um processo que pela sua tecnologia é utilizado na preparação da comida dos astronautas, dos mochileiros — atividade comumente adotada em regiões montanhosas, nominada trekking — em decorrência da redução do peso, o que favorece no carregamento de uma maior quantidade.

Há consenso entre os estudiosos das inúmeras vantagens do processo de liofilização, em diferentes áreas, sendo inclusive de grande valia na engenharia de alimentos, na medida em que na secagem do pigmento, dar-se a manutenção da cor e sabor natural, no entanto é realidade também que resulta em custos adicionais muito elevados, tornando seu uso restrito a alimentos que se classifiquem de alto valor agregado, como: café, chás e infusões, ingredientes para comida pronta como legumes, macarrão, carne, pescado, além de várias ervas aromáticas (MADEIRA, 2009).

Informa-se que no Brasil, embora existam indústrias que utilizam o processo de liofilização, esses produtos praticamente são direcionados para o consumo do mercado externo, sob a alegação do encarecimento que essa tecnologia traz para os produtos. No entanto, é visível também que o mercado interno, dinamizado por indivíduos que têm apresentado mudanças nos hábitos alimentares, tem apresentado significativas mudanças no sentido de que seja pensado oferta de produtos com tecnologias para esse público que tem se configurado exigente. (BORGOGNONI, 2005).

A liofilização é conhecida como o processo de secagem que oferece produtos de elevada qualidade. Devido à ausência de água livre e em virtude das baixas temperaturas requeridas neste processo, o encolhimento e a migração de sólidos solúveis no interior do material são minimizados. A estrutura porosa do material seco facilita uma rápida reidratação de componentes aromáticos voláteis e as reações degradativas são minimizadas (RATTI, 2001; GEORGE, 2002).

Por trabalhar com baixas temperaturas e, geralmente sob vácuo, esse processo é recomendado para materiais termossensíveis como: materiais biológicos (fungos, enzimas, tecidos), farmacêuticos (antibióticos, vacinas, soros) e alimentos (sucos, carnes, legumes, frutas), gerando produtos de qualidade superior quando comparados ao obtidos em outras técnicas de secagem (MARQUES, 2008).

# 3.4.2 – Secagem por atomização – Spray drier

A atomização, sob o processo do spray drier, que é ideal para a secagem de produtos sensíveis ao calor, sendo de extremo valor no contexto dos alimentos na obtenção de nutritivos, consiste em uma pauta de consenso no universo literário, como

sendo a técnica mais simples, que apresenta melhor adaptação a uma variedade de produtos.

Considerando tais expressões, é importante destacar as observações feitas por Rosa; Tsukada; Freitas (2012): Os secadores por nebulização, mais conhecidos por "spray dryers" têm como princípio básico a maximização da área de troca de calor e massa durante a secagem. Esta técnica pode ser aplicada a qualquer material bombeável, ou seja, com comportamento líquido como, por exemplo, pastas, lamas, suspensões e soluções. Um dos fatores primordiais para uma eficiente secagem está na operação de atomização.

A atomização consiste numa técnica valorizada e efetivamente utilizada no contexto das indústrias alimentícias, por se constituir relativamente de baixo custo, compreende uma das técnicas mais antiga empregada no processo de encapsulação, onde registros datam que tenha sido inicialmente usada na década de 30 no preparo dos primeiros compostos de sobre encapsulados.

O referido processo de secagem, ou secagem por pulverização também conhecido por spray drier, é um processo de desidratação que em acordo com Madeira (2009) pode ser definido como: A secagem por atomização, pulverização ou "spray drying" é um processo contínuo onde um líquido ou pasta é transformado em produto seco, caracterizando-se pelo tempo de secagem relativamente curto. O processo consiste basicamente na atomização do líquido em um compartimento que recebe fluxo de ar quente. A rápida evaporação da água permite manter baixa a temperatura das partículas de maneira que a alta temperatura do ar de secagem não afete demasiadamente o produto.

No referente à sua operacionalidade, informa-se que a atomização dar-se mediante a emulsificação do material, no geral hidrofóbico em solução aquosa ou dispersão do material encapsulante, onde o resultado da emulsão óleo em água, passa pelo processo de bombeamento que passa pelo atomizador para uma câmara de alta temperatura. As partículas lançadas no meio gasoso assumem uma forma esférica, onde a fase oleosa é empacotada no interior da fase aquosa. Nesse processo o contato com ar aquecido dar-se a evaporação da água existente na cápsula. (AZEREDO, 2005).

Na buscativa de compreensão do que seja o processo de atomização, o entendimento de Gava (2002) também merece ser destacado: A atomização consiste

basicamente em colocar ar quente (180-230°C) em contato com um líquido pulverizado ocorrendo rapidamente a evaporação e a disposição do pó na parte inferior do aparelho. O ar de secagem sai pela parte inferior do equipamento (Figura 6) a uma temperatura de 60-100°C, passando por ciclones para recuperar partículas finas (através da força centrífuga) e dando saída para a atmosfera através de chaminés.



Figura 6: Aparelho spray drier em funcionamento

Ainda no que se refere a sua operacionalização, foi captado junto às literaturas, que a atomização se materializa basicamente em meio a quatro fases, que são: - atomização do líquido; - contato do líquido atomizado com o ar quente; - evaporação da água e; - separação do produto em pó do ar de secagem. Registra-se também que a pulverização do líquido na câmara de secagem poderá ser feita por discos ou bicos atomizadores.

No entendimento acerca dos modais de pulverização, nos respectivos casos sua operacionalização, segundo Madeira (2009) dar-se da seguinte forma: Um disco ranhurado girando em alta velocidade pulveriza o líquido e projeta as gotículas de maneira radial ao fluxo de ar quente que entra pelo dispersor de ar situado na parte superior da câmara. [...] através de bicos especiais poderá ser ocasionada por bombas de alta pressão ou por sistema pneumático (ar comprimido).

Apreendida tais informações, destaca-se ainda por via da interpretação de estudiosos como Azeredo (2005), que por meio da atomização, as cápsulas produzidas, no geral, são tipo matricial, com o núcleo na matriz seca do material, distribuído na forma de micropartículas, onde o mecanismo de liberação desse núcleo, quase sempre está vinculado pela atomização decorrente da ação de solventes e por difusão.

Nessa busca de conhecimento dessa tecnologia, abstrai-se que em meio as suas vantagens, pode ser elencada a título de ilustração, o fato das partículas serem pequenas, tornando os produtos altamente solúveis, embora o deixe mais suscetível à oxidação, podendo ainda ser um problema por sua vulnerabilidade ante a separação em misturas secas. Dentre as vantagens, destaca-se como a principal a viabilidade de trabalhar com materiais termolábeis, embora se registre que nesse processo haja perda de alguns compostos de aroma.

Frente a tais considerações e as demais observações expressas neste material, pode ser formatado o entendimento de que o secador por nebulização, conhecido como spray drier, pela sua eficácia e eficiência, tem se legitimado na secagem de alimentos, o qual se ancora em fatos como: - baixa degradação/alteração de nutrientes, aroma, sabor, cor e etc; - alta produtividade e capacidade; - efetivo controle das variáveis; - alta eficiência energética; - produz materiais diretamente na forma de pó, com forma, tamanho e densidades controlados pelas condições de processo; - capacidade de microencapsulação de aromas. (ROSA; TSUKADA; FREITAS, 2012).

Na indústria de alimentos, a secagem por atomização é utilizada para proteger flavorizantes, vitaminas, corantes e outros ingredientes sensíveis. A técnica de atomização converte materiais líquidos na forma sólida ou em pó, mais prática; ao trabalhar com material corante, ela o protege, aumentando sua vida-de-prateleira (PRENTICE-HERNÁNDEZ; RUSIG, 1999). Na verdade, a secagem por atomização é a transformação de um produto no estado fluido para o estado sólido em forma de pó. Esse processo é realizado através da dispersão de gotículas do material dentro de uma câmara, na qual o material fluido entra em contato com o ar aquecido, na forma de nuvem ou *spray* (KAJIYAMA e PARK, 2008). Quando o produto chega ao seu estado seco, o ar já se resfriou, o que diminui o risco de degradação pela temperatura (OLIVEIRA e PETROVICK, 2010).

Nesse método de secagem, é comum o uso da maltodextrina com baixa dextrose equivalente, xaropes de glicose, frutose, goma arábica, pectina, lactose, proteínas, agentes antiumectantes, entre outros, pois servem para aumentar a temperatura de transição vítrea e possibilitar a utilização de temperaturas mais altas para obtenção de produtos com menor umidade e mais estáveis. A maltodextrina é atualmente a mais utilizada para a obtenção de frutas em pó, por satisfazer tais exigências, além de ter um preço acessível (DIB TÁXI *et al.*, 2000).

Silva *et al.*, (2010) estudaram a secagem por spray drier do extrato da casca de jabuticaba utilizando maltodextrina e goma arábica como agente encapsulante em três proporções diferentes. Os corantes antociânicos mostraram-se mais estáveis a luz quando a maltodextrina foi utilizada na proporção de 30%.

Barbosa (2010) trabalhando com secagem de suco de frutas encontrou valores de solubilidade de 97,29 a 99,37% utilizando maltodextrina como carreador e temperaturas de 155 e 165 °C.

Goma-arábica, amidos modificados, amidos hidrolisados e maltodextrinas são os agentes encapsulantes mais frequentemente usados no spray drier. Dificilmente um agente encapsulante apresenta isoladamente todas as propriedades desejadas; assim, na pratica, é comum empregar misturas de dois ou mais componentes (CONSTANT, 1999; BARROS e STRINGUETA, 2006).

No tocante as técnicas de desidratação, os comparativos que os estudiosos fazem entre essas técnicas, o entendimento é de que o spray drier, tem menor custo de investimento e operacional que a liofilização, bem como nos resultantes da produtividade, devido apresentar superioridade na secagem por nebulização. Mas apesar de todas as vantagens ora elencadas, assume um tom de responsabilidade ressaltar que "durante o processo de secagem podem ocorrer diferentes graus de colapso, que determinarão a estrutura do produto final". (PORTE; LEÃO; PORTE, 2011).

# 3.4.3 – Secador de bandeja

O tratamento por secagem convectiva é um dos métodos mais comuns para a conservação de alimentos, onde o calor sensível é transferido para o material por

convecção. O agente de secagem é o ar pré-aquecido, que passa sobre ou através do alimento sólido, evaporando a umidade e transportando-a para fora do secador. Para um aumento da eficiência térmica e economia de energia, uma recirculação total ou parcial do ar de secagem pode ser utilizada. As condições do sistema de secagem podem ser controladas pela temperatura e umidade do ar aquecido (PARK, 2007).

Na secagem convectiva usam-se secadores do tipo cabine e se apresentam em duas variações: Com bandejas fixas e com bandejas apoiadas sobre uma base móvel (MELONI, 2003). Nesse trabalho iremos nos deter as considerações referentes aos secadores com bandejas fixas.

Segundo Meloni (2003), nos secadores com bandejas fixas, que operam em bateladas, é preciso desidratar um lote de produto de cada vez. São de construção simples e de custo relativamente baixo. Basicamente, consiste de uma cabine com parede dupla e isolamento térmico entre elas. A câmara de secagem possui apoios para as bandejas onde os alimentos previamente preparados são desidratados. São dotados de ventiladores centrífugos ou axiais para realizar a circulação do ar que pode ser sobre as bandejas (Figura 7).



Figura 7 – Secador de bandeja

Desidratadores de bandeja ou cabine são constituídos de uma câmara que recebe as bandejas com o produto a secar. A secagem ocorre por ar aquecido que é

impulsionado por meio de ventiladores, por intermédio de aquecedor, passando pelo alimento que está sendo desidratado. Para aumentar a uniformidade do produto, deve-se alternar a posição das bandejas periodicamente. A eficiência térmica nesse tipo de equipamento varia de 20% a 50%, dependendo da temperatura utilizada e da umidade do ar de saída (GAVA, 2002; GEOCITIES, 2006; MACHADO, 2006; ORDÓÑEZ, 2005; SILVA, 2000).

Assim, somente determinados alimentos podem ser desidratados desta maneira, pois é preciso que quando uma camada seja distribuída sobre a bandeja o ar quente consiga atravessá-la. Produtos como cebola fatiada, cenoura em cubos ou em forma de raspas, batata em cubos, maçã em cubinhos, entre muitos outros alimentos desidratam rapidamente por este processo, devido ao contato mais íntimo do ar quente com o produto. Os secadores de cabine com bandejas fixas são muito utilizados para a desidratação de frutas, legumes e hortaliças, em pequena escala, pois possibilitam maior flexibilidade na operação conforme maior ou menor disponibilidade das diferentes matérias-primas (MELONI, 2003).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi realizado no Departamento de Tecnologia de Alimentos – DTA da Universidade Federal de Sergipe – UFS. A matéria prima, repolho roxo, foi obtida na Central de Abastecimento da Cidade de Aracaju – CEASA-SE e transportado para o DTA em caixa de isopor. Após sanitização com hipoclorito de sódio 1%, 6 (seis) repolhos foram destinados à obtenção do extrato antociânico e 1 (um) repolho para análises "in natura".

#### 4.1 Obtenção do extrato antociânico do repolho roxo

O extrato líquido antociânico foi obtido macerando o repolho roxo em etanol 70 % acidificado com HCl 1N a pH 2,0, na proporção 1:2 , hortaliça:etanol, durante 48 horas, a temperatura em torno de 30° C e em ausência de luz, de acordo com a metodologia descrita por Constant (2003). Após esse tempo, o extrato foi filtrado e

concentrado sob pressão reduzida à temperatura de  $38 \pm 1^{\circ}$  C. Para tanto foi utilizado o evaporador rotatório (Figura 8) da marca QUIMIS, até se obter um volume final correspondente a 20 % do volume original. Tal extrato concentrado foi congelado em frasco âmbar a temperatura de -18°C. A Figura 9 mostra o extrato líquido antociânico antes e após ser concentrado.





Fonte: A autora, 2013.

Figura 8: Evaporador rotatório em funcionamento.

Figura 9: Extrato antociânico

## 4.2 Formulação do corante em pó

No procedimento para o preparo das formulações, foi utilizado o veículo maltodextrina, empregado na concentração de 30% ou seja, foram dissolvidos 30g do carboidrato para cada 100 mL de extrato antociânico concentrado, após homogeneização da formulação em liquidificador por 1 minuto e ajuste do pH das soluções para 1,5 com HCl, os extratos foram submetidos à secagem por liofilização atomização – spray drier, e por secador de bandeja.

A Figura 10 mostra o fluxograma de obtenção do corante em pó a partir do extrato líquido concentrado do repolho roxo.

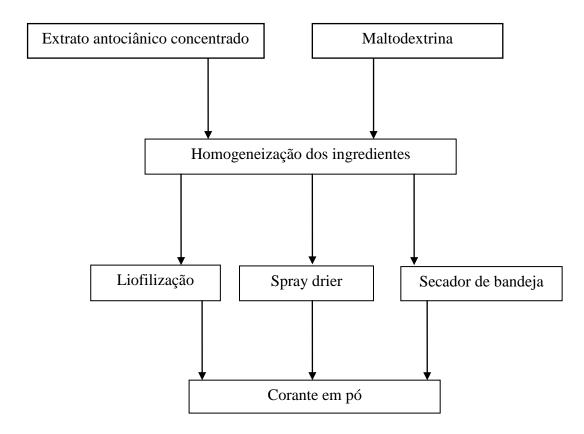


Figura 10- Fluxograma de obtenção do corante em pó.

O corante em pó, obtido pelo método da liofilização, foi feito em um liofilizador de marca CHRIST ALPHA 1-4 LSC. A amostra formulada de 300mL foi previamente congelada em freezer por 24 horas e liofilizada por um período de aproximadamente 48h, utilizando uma temperatura do condensador de -62°C e pressão de vácuo de 0,42mbar.

A desidratação por atomização spray drier, foi realizado em equipamento de modelo LM MSD 1.0 da marca LABMAQ com as seguintes condições: Vazão do ar do compressor de 4 bar; Vazão do ar de 30L/min; Soprador de 4m³/min; Vazão de alimentação da bomba peristáltica de 0,24L/h; Temperatura do ar de entrada 170±10°C e de saída 90±5°C. A secagem teve duração de 01h e 20min para um volume de 300mL de extrato concentrado com a maltodextrina.

Para a obtenção do corante submetido à desidratação em secador de bandeja, foi utilizado um secador de bandejas de modelo ME100, marca Desidratador Pardal. A amostra de 300mL de extrato formulado, foi espalhada em papel celafone incolor e colocado sob as bandejas do desidratador em temperatura de 40°C por aproximadamente 28h.

A Figura 11 mostra os corantes em pó do repolho roxo, obtidos por atomização spray drier, liofilização e por secador de bandeja (identificado na Figura 11 como secagem convectiva).

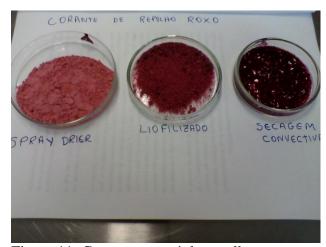


Figura 11: Corantes em pó de repolho roxo.

As amostras obtidas foram pesadas e armazenadas em sacos metalizados e congeladas em freezer a temperatura de -18°C.

# 4.3 Caracterização da matéria prima, do extrato líquido concentrado e dos corantes em pó.

Foram determinadas a caracterização físico-química do repolho roxo *in natura*, seu extrato líquido concentrado e seus corantes em pó. Em seguida foram realizadas determinações da atividade antioxidante total (AAT), polifenóis extraíveis totais (PET), teor antociânico e caracterização colorimétrica dos corantes desidratados submetidos à presença e ausência de luz por um período de 56 dias, com o intuito de verificar a

degradação dos compostos presentes. Para tanto as análises foram realizadas em triplicata por um intervalo de sete dias.

# 4.3.1 Análises físico-química

O repolho roxo "in natura", seu extrato concentrado e os corantes em pó foram avaliados quanto aos teores de pH, acidez total titulável (ATT), sólidos solúveis totais (SST) (expressos em °Brix), umidade, atividade de água (a<sub>w</sub>) e cor. As determinações foram feitas em triplicata de modo a obter um resultado mais significativo.

### 4.3.1.1 Determinação de pH

O pH foi determinado, utilizando-se um potenciômetro previamente calibrado com soluções padrão, realizando-se leituras conforme a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008). A medida foi feita em um pHmetro de bancada de marca Quimis, devidamente calibrado com soluções-tampão de pH 4,0 e 7,0.

#### 4.3.1.2 Acidez Total Titulável (ATT)

A acidez total titulável foi determinada por volumetria potenciométrica, utilizando solução padrão de NaOH 0,1 N e indicador de fenolftaleína, de acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008) para amostras coloridas, onde o final da titulação é determinado pela medida do pH com valor de 8,2 . Os resultados foram expressos em porcentagem de ácido cítrico.

#### 4.3.1.3 Sólidos Solúveis Totais (SST)

Os sólidos solúveis foram determinados por leitura em refratômetro digital portátil MOD – DR201 – 95 da marca CRUSS com os resultados expressos em °Brix, Algumas gotas da amostra foram colocadas sobre o prisma do aparelho e procedeu-se a leitura direta dos graus Brix de acordo com o fabricante do aparelho.

### 4.3.1.4 Determinação de umidade

A umidade foi determinada conforme a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008), com emprego de calor, baseando-se na perda de peso do material submetido ao aquecimento a 105 °C em estufa até peso constante.

### 4.3.1.5 Determinação da atividade de água (a<sub>w</sub>)

A atividade de água foi determinada utilizando o equipamento Aqualab/4TEV/Bras Eq, seguindo as orientações do fabricante.

#### 4.3.2 Análise colorimétrica

A avaliação colorimétrica foi feita diretamente sobre a superfície do produto em quatro pontos distintos, pela escala Hunter (CIELAB), tomando-se como base os valores de L\* (luminosidade (claro/escuro); a\* (cromaticidade no eixo da cor verde (-) para vermelha (+); b\* (cromaticidade no eixo da cor azul (-) para amarela (+). Foram avaliados também os parâmetros c\*(chroma) que representa a saturação (0° no centro, aumentando de intensidade a medida que se distancia desse) e h\*(hue) que representa ângulo de tonalidade (Iniciando em 0°, que seria +a\*(vermelho), 90° seria +b\*(amarelo), 180° seria -a\*(verde) e 270° seria -b\* (azul). Para tanto utilizou-se um colorímetro portátil digital (MINOLTA CR - 10).

As medidas colorimétricas foram realizadas em triplicata para o repolho roxo "*in natura*", seu extrato líquido concentrado e seus corantes em pó.

## 4.3.3 Teor antociânico dos corantes em pó

O teor antociânico dos corantes, foi determinado pelo método pH diferencial segundo metodologia de Fuleki e Francis (1968a; 1968b) com adaptações.

No método de pH diferencial, foram utilizadas soluções tampão pH 1,0 a qual foi preparada a partir da mistura de soluções de KCl (0,2 N) e HCl (0,2N) na proporção 25:67 e pH 4,5 preparada a partir de solução de Acetato de Sódio (1N), HCl (1N) e

Água na proporção 100:60:90. Alíquotas dos corantes em pó e extrato concentrado, foram transferidas para balões volumétricos de 10 mL, tendo seus volumes completados com as soluções tampões pH 1,0 e pH 4,5. As absorbâncias foram medidas a 510nm após um tempo em repouso de 2 horas.

#### 4.3.4 Capacidade antioxidante

Foi utilizado o método ABTS<sup>•+</sup>, descrito por Re *et al.*, (1999), para determinar a capacidade antioxidante da matéria-prima, do extrato antociânico e dos corantes formulados. Foram preparadas três diluições diferentes, em triplicata e transferido uma alíquota de 30μL de cada diluição para tubos de ensaio com 3,0mL do radical ABTS<sup>•+</sup> e após homogeneização em agitador de tubos VORTEX de marca IKA – WERKE e 6 minutos em repouso realizou-se a leitura em 735nm de absorbância em espectrofotômetro de marca Ray Leigh UV-2601, conforme metodologia de Rufino *et al.*, (2007).

Os resultados foram expressos em capacidade antioxidante equivalente ao trolox(TEAC) (μM de Trolox/g), correspondendo à concentração da amostra equivalente a 1000μM do padrão Trolox de acordo com a curva-padrão de Trolox, obtida de acordo com as orientações de Rufino *et al.*, (2007) como mostra na Figura 12.

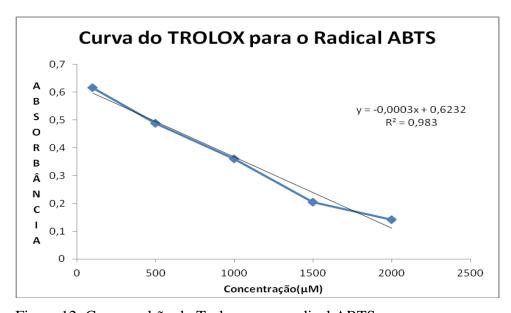


Figura 12: Curva padrão do Trolox para o radical ABTS.

# 4.3.5 Determinação de Polifenóis Extraíveis Totais (PET)

Para determinar o teor de polifenóis da matéria-prima, do extrato antociânico e dos corantes em pó foi seguido a metodologia descrita por Ragazzini e Veronesi, 1973, com adaptações, onde foi colocado 0,5mL da amostra em 2mL da solução aquosa de carbonato de sódio anidro 10% (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e 2mL do reagente Folin-Ciocalteu's 0,02N. Deixando o sistema em repouso por 30 minutos após homogeneização em vórtex. A seguir foi feita a leitura em absorbância no comprimento de onda de 765nm em espectrofotômetro de marca Ray Leigh UV-2601, usando água destilada como o branco. Os resultados foram expressos em mg de ácido gálico/100g pois foi usado a curva padrão do ácido gálico (Figura 13) como referência.

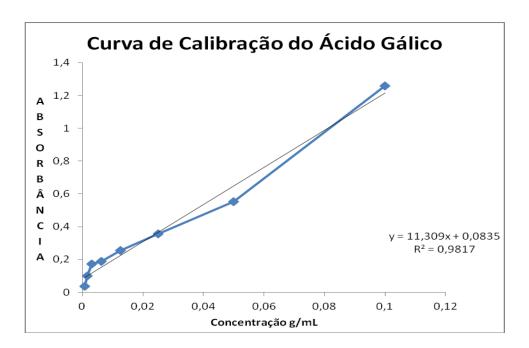


Figura 13: Curva de calibração do ácido gàlico.

### 4.4 Efeito da secagem sobre o pigmento

Para determinação de um possível efeito deletério da alta temperatura empregada no processo de secagem por atomização em spray drier sobre o pigmento, foram efetuadas análises espectrofotométricas e colorimétricas, tanto no extrato concentrado como nos corantes em pó, antes e após a secagem.

# 4.5 Avaliação da estabilidade dos corantes em pó

A estabilidade dos corantes antociânicos foi determinada mensurando-se periodicamente, durante seu armazenamento, por 56 dias, seu teor antociânico, polifenóis, sua qualificação colorimétrica e sua capacidade antioxidante.

Uma parte das amostras, foram acondicionadas em sacos plásticos transparente (Figura 14) e colocados em uma câmara de luz (Figura 15) com lâmpadas fluorescentes 40W, 2500 lux, correspondendo à luz do dia em temperatura ambiente de 25°C ± 1°C. A parte restante permaneceu no escuro, na mesma câmara, armazenados em sacos metalizado (Figura 14). A cada sete dias, durante cinquenta e seis dias, fez-se a determinação da cor, do teor antociânico, da capacidade antioxidante e dos polifenóis desses pós.



Fonte: A autora, 2013. Figura 14: Saco plástico transparente; Saco metalizado.



Figura 15: Câmara de Luz.

# 4.6 Cinética de degradação dos pigmentos antociânicos

Foram usados as medidas de absorbância a 510nm para a construção do gráfico do logaritmo neperiano (Ln) da razão absorbância (A)/absorbância inicial (Ao) (Ln A/Ao) versus o tempo. Através da inclinação da reta, foi obtido o valor K que corresponde à velocidade de degradação.

Para avaliar a estabilidade dos pigmentos, foram calculados os valores do tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) usando a fórmula:  $t_{1/2}$  = -Ln0,5/K.

# 4.7 Planejamento e análise estatística

O experimento inteiramente casualizado foi realizado em três tratamentos (tipos de processos: liofilização, atomização – spray drier e secador de bandeja), com um tipo de formulação (maltodextrina) e nove tempos de armazenamento (0, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56 dias) para os corantes mantidos na incidência e abrigo de luz.

As análises foram feitas em triplicatas e os resultados foram submetidos ao teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade utilizando o programa ASSISTAT versão 7.7beta (2014).

# 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

# 5.1 Caracterização físico química do repolho roxo "in natura", seu extrato concentrado e seus corantes em pó

Os resultados da caracterização físico-química do repolho roxo "*in natura*", de seu extrato concentrado e do seu corante em pó obtido por liofilização, atomização spray drier e por secador de bandeja encontram-se apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Caracterização físico-química do repolho roxo "in natura", seu extrato concentrado e seus corantes em pó formulados:

Parâmetros	In natura	Extrato	CL	CSD	CSB	
pН	5,91 <sup>a</sup>	4,54 <sup>b</sup>	2,19 <sup>c</sup>	2,25°	2,07°	
ATT(%)	$0.03^{c}$	$0.09^{c}$	$1,32^{a}$	$1,13^{b}$	1,34 <sup>a</sup>	
SST(°Brix)	$8,40^{c}$	$8,10^{c}$	16,06 <sup>b</sup>	$20,67^{a}$	16,77 <sup>b</sup>	
Umidade (%)	$90,90^{b}$	94,64 <sup>a</sup>	$6,56^{\rm d}$	$2,32^{e}$	$7,21^{c}$	
Atividade de água	$0,96^{b}$	$0,99^{a}$	$0,37^{d}$	$0,24^{e}$	$0,42^{c}$	

As médias seguidas pela mesma letra na mesma linha, não diferiram entre si ao nível de 1% de probabilidade (p<0,01) no teste de Tukey.

SST – Sólidos Solúveis Totais.

ATT – Acidez Total Titulável.

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

A medida do pH fornece uma indicação da estabilidade das antocianinas. O valor de pH encontrado nesse trabalho de 5,91, é um valor que, em princípio, permite uma degradação rápida do pigmento. Pesquisa feita por Coutinho (2002) com suco de repolho roxo "in natura" encontrou o valor de 5,2 sendo um resultado próximo ao encontrado nesse trabalho que foi de 5,91 e pouco superior ao do extrato concentrado, 4,54. Rinaldi *et al.* (2009) encontraram valores mais próximos de 5,44 para o repolho minimamente processado. O trabalho de Silva (2000) com repolho minimamente processado embalado em filmes de polietileno de baixa densidade e polipropileno mantidos a  $5 \pm 1$  °C também apresentou valores iniciais de pH em torno de 5,5.

Foi constatado que o pH do extrato foi inferior ao do repolho roxo *in natura* e apresentou diferença significativa (p<0,01) pelo teste de Tukey. Resultado esperado uma vez que foi adicionado HCl no extrato para facilitar a extração de antocianina e para favorecer sua estabilidade no produto final. Consequentemente houve um aumento na acidez do extrato para 0,09. Já entre os corantes não houve diferença significativa (p<0,01).

Em se tratando de acidez , não houve diferença significativa (p<0,01) entre o CL e o CSB. O corante submetido à desidratação por secagem convectiva apresentou menor pH e maior acidez, já o corante seco por spray drier obteve um maior pH e uma acidez menor. De acordo com Pereira *et al.*, (2006), o pH influi diretamente no sabor dos produtos, e é preferível se ter um valor inferior a 4,5, pois ele impede a proliferação de

microrganismo no produto final. Nesse trabalho todos os corantes formulados obtiveram valores inferiores a 4,5.

Em relação ao teor de sólidos solúveis expressos em ºBrix não houve diferença significativa (p<0,01) entre o extrato e repolho roxo in natura, 8,10 e 8,40, respectivamente, verificou-se valores muito próximo pois foi retirado do repolho roxo in natura uma alíquota do líquido após maceração expressiva. Os valores encontrados foram superiores aos relatados por Coutinho (2002) que obteve 6,6 para o tratamento do suco de repolho roxo, não centrifugado e 5,6 para o centrifugado e Rinaldi et al. (2009) encontraram conteúdo de sólidos solúveis de 4,25 °Brix em repolho minimamente processado, valores inferiores ao encontrado nessa pesquisa, já Maia et al. (2008) encontraram médias de sólidos totais para o repolho variando entre 7,12 e 7,13%. Segundo GOMES et al. (2002) relatam que os açúcares solúveis presentes nos frutos na forma combinada são responsáveis pela doçura, sabor e cor atrativas com o derivado das antocianinas. Santos et al. (2005) ressaltam que o teor de sólidos solúveis pode variar devido a fatores climáticos, variedade, solo e adição de água durante o processamento, causando a diminuição dos teores de sólidos solúveis. Quanto aos corantes em pó constatou-se diferença significativa (p<0,01) no CSD em relação aos demais, provavelmente durante o processo houve arraste de material insolúvel.

A umidade de um alimento tem relação direta com a atividade de água. Os resultados mostraram que o repolho roxo *in natura* possui uma elevada umidade e atividade de água, 90,90% e 0.96, respectivamente, indicando que pode sofrer processo de deterioração facilmente. No extrato concentrado foi encontrado um valor superior de 94,64 e 0.99 para umidade e atividade de água, respectivamente. O corante submetido à secagem por spray drier obteve uma menor umidade, 2,32%, no corante liofilizado foi encontrado 6,56% e no corante desidratado por secador de bandeja apresentou maior umidade, 7,21% indicando que possui maior capacidade de retenção de água. Segundo Meloni (2003), uma hortaliça de boa qualidade deve possuir teor de umidade em torno de 5% para minimizar a deterioração de cor, sabor e odor. Costa *et al.*, (2003) encontraram valores de 13%, 13,3% e 7,2% em pós de beterraba, abóbora e cenoura, respectivamente, obtidos por secagem em leito de jorro. A atividade de água é uma das propriedades mais importante para a conservação de alimentos. Nesse trabalho os três corantes em pó apresentaram baixa atividade de água, 0,37, 0,24 e 0,42 para os corantes

desidratados por liofilização, spray drier e secador de bandeja, respectivamente. As diferenças significativas (p<0,01) observadas entre os corantes, quanto à umidade e atividade de água devem ter ocorridas devido ao método de secagem. De acordo com Porte; Leão; Porte (2011) "durante o processo de secagem podem ocorrer diferentes graus de colapso, que determinarão a estrutura do produto final".

Analisando a atividade de água e a umidade observou-se que essas apresentaram resultados dentro da faixa estabelecida para ser considerado um alimento seco (SANTOS *et al.*, 2012). Alimentos com atividade de água inferior a 0,6 são microbiologicamente estáveis, ou seja, nenhum microrganismo pode crescer (ORDÓÑEZ, 2005). O teor de umidade nos corantes formulados encontra-se dentro do valor máximo estipulado pela ANVISA (2005), que é de 15%.

Pode-se ressaltar ainda que a composição química dos vegetais é determinada pela espécie, grau de maturação, condições de cultivo, estação do ano e pela parte da planta analisada (SILVA, 2011).

### 5.2 Caracterização da matéria prima, do seu extrato e corantes em pó.

A Tabela 5 mostra os teores iniciais de polifenóis extraíveis totais (PET), antocianinas e capacidade antioxidante total (AAT) do repolho roxo "*in natura*", seu extrato concentrado e dos corantes em pó.

**Tabela 5** – Teores iniciais de polifenóis (mg do ácido gálico/100g), antocianinas (mg/100g) e capacidade antioxidantes (μM de Trolox/g) do repolho roxo "*in natura*", seu extrato concentrado e dos corantes em pó.

Formulados	Polifenóis	Antocianinas	Antioxidantes
In Natura	49,31±1,99 <sup>d</sup>	31,56±1,12 <sup>d</sup>	188,93±0,85 <sup>e</sup>
Extrato	$85,44\pm1,02^{a}$	$98,75\pm0,34^{a}$	$1042,28\pm1,61^{a}$
CL	$72,57\pm0,62^{c}$	$64,39\pm0,66^{c}$	$895,98\pm1,05^{c}$
CSD	$76,51\pm0,63^{b}$	$88,18\pm1,46^{b}$	$931,25\pm0,81^{b}$
CSB	$74,16\pm1,09^{bc}$	$89,30\pm1,31^{b}$	$603,31\pm0,95^{d}$

As médias seguidas pela mesma letra não diferiram estatisticamente entre si ao nível de 1% no teste de Tukey.

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja

O teor de polifenóis do repolho roxo "in natura" foi de 49,31 mg de ácido gálico/100g da hortaliça, valor inferior e esperado ao do seu extrato, 85,44 mg de ácido gálico/100g, houve diferença significativa (p<0,01). Hassimoto (2005) encontrou valor superior no repolho roxo de 177,8mg de ácido gálico/100g, e no repolho verde, obteve valor de 40,1mg de ácido gálico/100g, resultado próximo ao desse trabalho. Pesquisa realizada por Machado *et al.*, (2013), encontrou 75,45mg/100g da amostra de repolho roxo, valor superior ao encontrado nesse trabalho. Tais diferenças podem ser atribuídas ao estágio de maturação no momento da colheita, diferenças no cultivar, condições de armazenamento pós-colheita e até mesmo técnica de processamento (SHAHIDI; NACZK, 2004).

Hassimoto (2005), analisando outros vegetais encontrou em alface roxa, 169,5 mg de ácido gálico/100g, em pimentão vermelho, 130,5 mg de ácido gálico/100g, em rúcula 89,8 mg de ácido gálico/100g e em feijão preto 217,8 mg de ácido gálico/100g. Machado *et al.*, (2013) analisando berinjela e alface roxa, encontraram 85,08 e 102,85mg /100g da amostra, respectivamente. Cieslik, Greda e Adamus (2006), em um estudo realizado com várias frutas e hortaliças, obtiveram maiores teores de compostos fenólicos totais do que os encontrados em nosso estudo para kiwi (173,0 mg/100g), nectarina (57,0 mg/100g) e repolho roxo (108 mg/100g).

Para teores de polifenóis, não houve diferença significativa (p<0,01) entre os corantes desidratados por liofilização e secador de bandeja e entre CSD e CSB. O corante obtido por spray drier obteve maior quantidade de polifenóis, 76,51mg de ácido gálico/100g e o corante obtido por liofilização obteve menor valor, em torno de 72,57 mg de ácido gálico/100g, segundo a literatura o congelamento no processo de liofilização pode reduzir nutrientes do produto.

Segundo Kähkönem *et al*, (1999), um fruto pode ser considerado com alto teor de polifenóis se tiver um valor maior que 40mg de ácido gálico/100g, assim todos os corantes em pó de repolho roxo apresentaram alto teor de polifenóis.

Em se tratando de antocianinas, o extrato concentrado do repolho roxo obteve 98,75mg/100g, valor este superior ao do repolho roxo in natura que foi de 31,56mg/100g, havendo assim diferença significativa (p<0,01). Teixeira et al., (2008), encontraram para o repolho roxo teores inferiores ao do presente trabalho, 24,36mg/100g e Xu et al.,(2010) encontraram valores superiores de 69,0mg/100g, usando metanol acidificado com 0,5% de ácido acético. Machado et al., (2013) encontraram 7,89 mg/100g de antocianina em extrato de repolho roxo, valor inferior ao encontrado nesse trabalho. Pesquisa feita por Lopes et al., (2006) encontraram teores de 175mg/100g de antocianinas em repolho roxo. Segundo Macheix et al., (1990), o teor de antocianina pode ser influenciado por fatores climáticos, como temperatura e iluminação. Para Teixeira et al., (2008), a razão da variação dos resultados se dá em função da diferença de metodologia empregada. Em trabalho realizado por Machado et. al; (2013) obtiveram valores de 1,27mg/100g em berinjela e 4,49mg/100g em alface roxa, resultados inferiores ao desse trabalho. Xu et al., (2010) em pesquisa com casca de berinjela, usando etanol 70% e HCl para ajuste de pH 2,0 encontraram teores de 60,0mg de antocianina/100g.

Quanto aos resultados antociânicos, não houve diferença significativa (p<0,01) entre o corante desidratado por atomização spray drier e secador de bandeja, este obteve o maior resultado de antocianina, 89,30 mg/100g e aquele, 88,18mg/100g. Acredita-se que tal diferença possa estar associado a alta temperatura empregada no processo de secagem por atomização. O corante liofilizado apresentou o menor teor de antocianina, 64,39mg/100g.

Em relação aos teores antioxidantes, observou-se diferença significativa (p<0,01) em todos os formulados analisados. O maior valor foi encontrado no corante por spray drier, 931,25  $\mu$ M de Trolox/g e o menor valor foi do corante obtido por secador de bandeja, 603,31  $\mu$ M de Trolox/g. Foi registrado menor teor de antioxidante no repolho *in natura*, 188,93  $\mu$ M de Trolox/g quando é comparado ao seu extrato que foi de 1042,28  $\mu$ M de Trolox/g.

# 5.3 – Avaliação da estabilidade dos pigmentos sob efeito da luz

Sob a incidência e abrigo da luz a 25±1°C, não houve diferença significativa ao nível de 5% no teste de tukey entre os corantes em pó (CL,CSD e CSB) ao longo do tempo de armazenamento para antocianinas totais, polifenóis totais e antioxidantes totais.

#### 5.3.1 – Antocianinas totais

Os alimentos podem passar por mudanças de temperatura durante o processamento, armazenamento, estocagem e preparo doméstico. Segundo Mazza e Miniati (1993), o aumento da temperatura pode causar destruição logarítmica das antocianinas.

A Figura 16 e 17, mostra os gráficos dos teores antociânicos totais durante 56 dias de armazenamento sob incidência da luz e abrigo da luz, respectivamente, a 25±1°C.

Sob a incidência de luz, o CSD e o CSB sofreram degradação de 82,16% e 87,69%, respectivamente, o que indica que a presença do calor no corante atomizado se não beneficiou também não prejudicou no resultado final. O CL sofreu uma menor degradação, 71,53%.

Na ausência de luz o CL obteve menor degradação, 69,12%, os demais, CSD e CSB apresentou um valor um pouco maior, 75,18% e 86,47%, respectivamente.

Independentemente do método de desidratação aos quais foram submetidos as amostras de repolho roxo, ficou visível o efeito deletério da luz sobre os pigmentos. Como os corantes não foram armazenados a vácuo, o oxigênio, segundo Markakis

(1982) também apresenta efeito deletério sob as antocianinas, acelerando sua degradação. Para Jackman e Smith (1992), a presença de oxigênio no meio também é um fator significativo na degradação de antocianinas, mesmo sob o abrigo da luz. Esta degradação ocorre através de um mecanismo de oxidação direta ou indireta dos constituintes do meio que reagem com as antocianinas.

Em pesquisa realizada por Ersus e Yurdagel (2007) com cenouras pretas microencapsuladas por atomização em presença de luz, a 25°C e armazenada por 64 dias, obteve degradação de 33% do teor antociânico, resultado inferior ao encontrado nesse trabalho. Lima *et al.*, (2005) verificaram perda 58% para polpa de cereja ácida e 21,74% para polpa de acerola quando congelados por 4 e 6 meses respectivamente.

Segundo Constant (2003), a temperatura de estocagem e do processamento influencia na velocidade de degradação das antocianinas tanto em sistemas modelos como em sistemas naturais.

A Tabela 6 mostra as médias dos teores antociânicos dos corantes em pó armazenados durante 56 dias à temperatura de 25±1°C, onde não apresenta diferença significativa (p≥0,05).

Tabela 6 – Médias de Antocianinas totais(mg/100g) dos corantes em pó de repolho roxo, armazenados durante 56 dias sob incidência e ao abrigo da luz a 25±1°C.

	Presença de Luz			Au	Ausência de Luz		
	CL	CSD	CSB	CL	CSD	CSB	
MÉDIA	57,88 <sup>a</sup>	52,54 <sup>a</sup>	50,75 <sup>a</sup>	61,44 <sup>a</sup>	53,43 <sup>a</sup>	57,93 <sup>a</sup>	

As médias seguidas pela mesma letra não diferiram estatisticamente entre si ao nível de 5% no teste de Tukey.

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

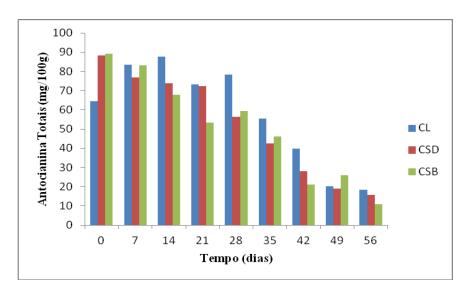


Figura 16 – Antocianinas totais(mg/100g) dos corantes em pó de repolho roxo, armazenados durante 56 dias na presença de luz a 25±1°C.

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

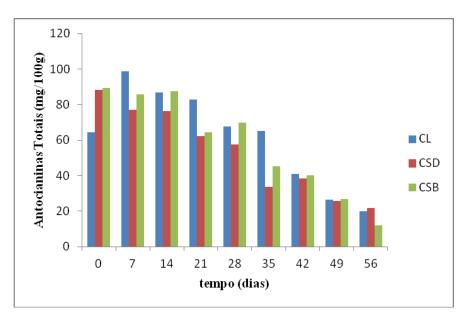


Figura 17– Antocianinas totais(mg/100g) dos corantes em pó de repolho roxo, armazenados durante 56 dias na ausência de luz a 25±1°C.

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

#### 5.3.2 – Polifenóis Extraíveis Totais (PET)

A quantificação de compostos fenólicos foi realizada através de curva de calibração de ácido gálico, representada pela Figura 13. A equação da reta y = 10,689x – 0,0141, foi usada para determinar a concentração em mg de ácido gálico, onde x corresponde a concentração de ácido gálico e y corresponde a absorbância da amostra.

Nas amostras armazenadas ao abrigo da luz (Figura 18), pode-se observar no 35° dia um aumento considerável de polifenóis no CL de 63,44 mg/100g em média para 82,86 mg/100g e depois um decaimento para 57,33 mg/100g e o CSB, um decréscimo de 65,24 mg/100g em média para 49,89. Já nos corantes submetidos à presença de luz (Figura 19), houve uma redução considerada no 28° dia em todos os corantes. A Tabela 7 mostra as médias dos teores de polifenóis totais dos corantes de repolho roxo armazenados durante 56 dias sob a incidência e ao abrigo de luz a 25±1°C. Não houve diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade (p<0,01) no teste de Tukey.

Ao analisar os valores obtidos foi observado que os corantes mostraram eficiências semelhantes, resultando em teores muito próximos de polifenóis, indicando que a luz não prejudicou o corante em pó.

Todos os corantes em pó de repolho roxo apresentaram, ao longo do período de armazenamento citado, uma quantidade de polifenóis que podem considerá-los como boa fonte desses compostos. Entre os corantes expostos à luz o CL teve seus valores de polifenóis variando de 72,57 a 55,63 mg de ácido gálico/100g, enquanto que o CSD teve decréscimos de 76,51 a 56,01 mg de ácido gálico/100g e CSB de 74,16 a 51,49 mg de ácido gálico/100g. Já os corantes quando armazenados ao abrigo da luz, o CL teve uma variação de 72,57 a 52,72 mg de ácido gálico/100g, o CSD variou de 76,51 a 56,87 mg de ácido gálico/100g e o CSB teve seus teores variando de 74,16 a 49,89 mg de ácido gálico/100g, ou seja, obtiveram maiores teores de polifenóis.

Em média, tanto na presença como na ausência de luz, o corante submetido à secagem por spray drier obteve maiores teores de polifenóis e o desidratado por secador de bandeja obteve os menores teores. A mesma observação foi constatada ao verificar o início e o final do período de armazenamento. Resultados esperados, já que o processo de secagem por atomização spray drier se dá com maior eficácia, no que diz respeito à alteração de nutriente.

Dentre os corantes expostos à luz, ao longo do período de armazenamento, o CL foi o que mais degradou, 15,97%, seguido do CSB, 15,45% e a degradação menor foi o CSD, 11,13%. No escuro, a degradação foi menor para todos os corantes: 8,80%, 10,61% e 11,17% para o CL, CSD e CSB, respectivamente. Tais resultados confirmam a ação da luz na degradação dos compostos fenólicos.

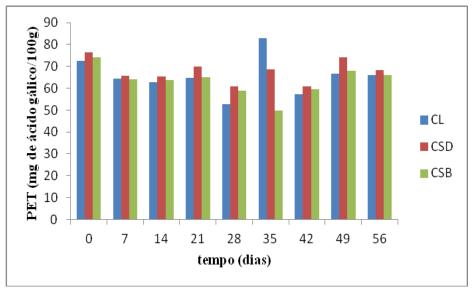


Figura 18 – Polifenóis totais (mg de ácido gálico/100g) dos corantes em pó do repolho roxo, armazenados por 56 dias na ausência de luz.

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

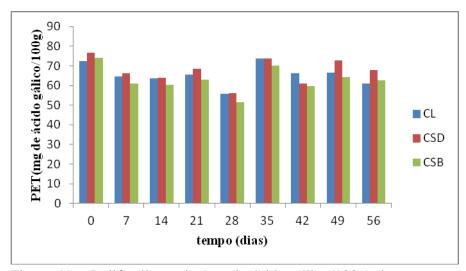


Figura 19 – Polifenóis totais (mg de ácido gálico/100g) dos corantes em pó do repolho roxo, armazenados por 56 dias na presença de luz.

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

Tabela 7 – Médias de polifenóis totais (mg de ácido gálico/100g) dos corantes em pó de repolho roxo armazenados durante 56 dias sob incidência e abrigo de luz a 25±1°C.

	Presença de Luz				Ausência de Luz		
	CL	CSD	CSB	(	CL	CSD	CSB
MÉDIA	65,51 <sup>a</sup>	67,42 <sup>a</sup>	62,94 <sup>a</sup>		65,58 <sup>a</sup>	67,82 <sup>a</sup>	63,27 <sup>a</sup>

As médias seguidas pela mesma letra não diferiram estatisticamente entre si ao nível de 1% no teste de Tukey.

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

### **5.3.3** – Atividade Antioxidante Total (AAT)

Na Figura 20 e 21 encontram-se os teores de antioxidantes dos corantes na presença e na ausência de luz, respectivamente, armazenados durante 56 dias a 25±1°C.

Foi observado maior degradação nos corantes exposto à luz. O CSB foi o que mais degradou, 93,32%, seguido do CL com 90,52% e o CSD foi o que sofreu menor degradação, em torno de 89,40%.

No escuro houve uma melhor estabilidade, porém foram reduzidas grandes quantidades de antioxidantes. No CL houve variação de 895,98 a 113,50 μM Trolox/g, uma redução de 87,33%, O CSD teve seus teores reduzidos em 86,52% e o CSB obteve degradação de 70,12% tendo variação de 603,31 a 180,23 μM Trolox/g constatando menor redução entre os corantes mantidos ao abrigo da luz.

A Tabela 8 mostra as médias dos teores de atividade antioxidante dos corantes formulados de repolho roxo armazenados sob a incidência e ao abrigo da luz. Foi constatado que não houve diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade (p<0,01) no teste de Tukey.

Tabela 8 – Médias de Antioxidantes totais(μM Trolox/g) dos corantes de repolho roxo, armazenados durante 56 dias sob incidência e ao abrigo da luz a 25±1°C.

	Presença de Luz			Ausência de Luz			
	CL	CSD	CSB	CL	CSD	CSB	
MÉDIA	286,29 <sup>a</sup>	311,72 <sup>a</sup>	275,14 <sup>a</sup>	311,61 <sup>a</sup>	313,46 <sup>a</sup>	306,36 <sup>a</sup>	

As médias seguidas pela mesma letra não diferiram estatisticamente entre si ao nível de 1% no teste de Tukey.

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

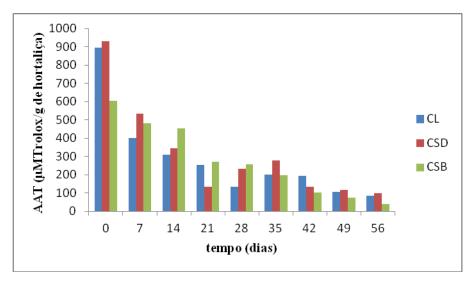


Figura 20 – Antioxidantes totais(μM Trolox/g) dos corantes em pó de repolho roxo, armazenados durante 56 dias na presença de luz a 25±1°C.

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

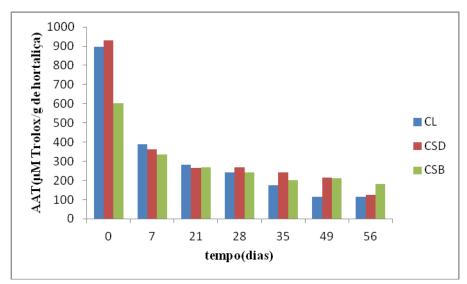


Figura 21– Antioxidantes totais(μM Trolox/g) dos corantes em pó de repolho roxo, armazenados durante 56 dias na ausência de luz a 25±1°C.

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

### 5.4 Cinética de degradação

As Figuras 22 e 23 mostra a representação gráfica do comportamento dos pigmentos antociânicos presentes nos corantes formulados de repolho roxo na ausência e na presença da luz durante 56 dias. Através dos coeficientes angulares das curvas foram determinados a velocidade de degradação (K) e seus respectivos tempos de meia vida (t<sub>½</sub>) para esses pigmentos, que são mostrados na Tabela 9.

**Tabela 9** – Constantes de degradação  $K(h^{-1})$  e do tempo de meia vida  $t_{1/2}(h)$  para os teores antociânicos dos corantes em pó do repolho roxo.

	PRESE	PRESENÇA DE LUZ			AUSÊNCIA DE LUZ			
	CL	CSD	CSB	CL	CSD	CSB		
K(h <sup>-1</sup> )	$2,36x10^{-2}$	$1,55 \times 10^{-2}$	$1,26 \times 10^{-2}$	$1,72 \times 10^{-2}$	$7,1x10^{-3}$	1,86x10 <sup>-2</sup>		
t <sub>1/2</sub> (h)	29,37	44,72	55,01	40,30	97,63	37,26		
$t_{1/2}(L) / t_{1/2}(E)$	0,73	0,46	1,47					

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja

De acordo com a Tabela 9, o tempo de meia vida foi maior na ausência de luz, confirmando o que diz a literatura quando afirma que a luz tem efeito deletério para antocianinas. A exceção ocorreu para o CSB, provavelmente devido ao equipamento utilizado durante o armazenamento, não ter espalhado luz uniformemente em determinada amostra.

No escuro, o corante obtido por secagem spray drier apresentou um tempo de meia vida muito superior em relação aos demais corantes formulados, conferindo assim maior estabilidade, fato esse justificado pelo processo de secagem. O menor tempo de meia vida foi do CSB – 37,62h, ficando muito próximo do CL – 40,30h. A ordem da velocidade de degradação se deu da seguinte forma: CSD<CL<CSB.

Sob a incidência de luz o maior tempo de meia vida foi registrado para CSB – 55,01h, porém ficou muito próximo do CSD – 44,72h. A maior velocidade de degradação foi obtida pelo CL. Segundo Lima *et al.* (2002), a degradação pode ocorrer não só durante o processamento e estocagem como também na extração e purificação dos pigmentos, sendo que os principais fatores que afetam a estabilidade são a estrutura química do pigmento, pH, temperatura e tipo de solvente.

A estabilidade das antocianinas frente à temperatura é influenciada pelo grau de acilação. CHIGURUPATI *et al.* (2002) afirmam que a ocorrência extensiva de acilação nos pigmentos do repolho roxo confere a estes características superiores na estabilidade e na cor.

Os quocientes entre t<sub>1/2</sub> na luz / t<sub>1/2</sub> no escuro, foi menor que 1 para o CL e CSD o que evidencia o forte efeito da luz sobre a velocidade de reação, comprovando a elevada sensibilidade das antocianinas, quando submetidos à presença de luz, levando os pigmentos a uma intensa degradação fotoquímica (CONSTANT, 2003).

É sabido que a velocidade de degradação e o tempo de meia vida dependem de vários fatores como o armazenamento, manipulação e técnica utilizada para obter os resultados. Devido à falta de trabalhos divulgados acerca de corante de repolho roxo e/ou outras hortaliças, não há como fazer comparação dos resultados obtidos nesse trabalho.

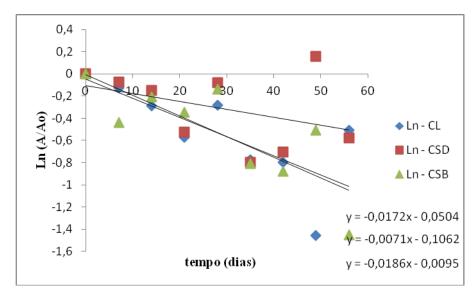


Figura 22 – Curvas de degradação do pigmento antociânico dos corantes em pó de repolho roxo na ausência de luz durante 56 dias.

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

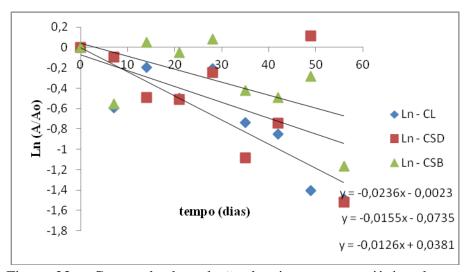


Figura 23 – Curvas de degradação do pigmento antociânico dos corantes em pó de repolho roxo na presença de luz durante 56 dias.

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

Nas figuras 24 e 25 estão registrados o índice de degradação (ID) de antocianina, nos corantes de repolho roxo, armazenados durante 56 dias sob incidência e ao abrigo da luz a 25±1°C. A partir da metodologia descrita por Fuleki e Francis, (1968b), o ID foi

calculado pela razão entre o teor de antocianina obtido pelo método do pH diferencial (pH 1 e pH 4,5). Na Tabela 10 encontram-se as médias do ID de antocianina, nos corantes em pó de repolho roxo, armazenados durante 56 dias, onde verificou-se que não houve diferença significativa ( $p \ge 0,05$ ) no teste de Tukey.

Na presença de luz, o maior ID se deu no 7º dia para o CL, 1,91, foi o corante que mais degradou, seguido do CSB com 1,88 no mesmo dia. O CSD teve índice de 1,68 no 21º dia de armazenamento. Em média (Tabela 10) a ordem do índice de degradação foi: CSD>CSB>CL.

Na ausência de luz a maior degradação ocorreu no 21° e 49° dia para o CSD e CL. Em média (Tabela 10) a ordem de degradação foi: CSD>CL>CSB.

Tanto na presença como na ausência de luz, foi observado para todos os corantes que o ID ficou acima de 1, que significa muita presença de componentes degradados.

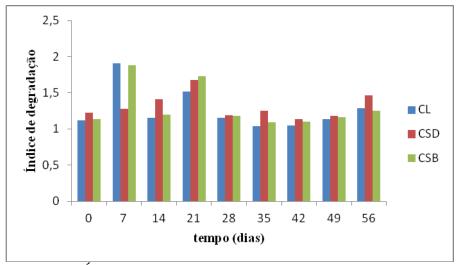


Figura 24 – Índice de degradação de antocianina na presença de luz dos corantes em pó de repolho roxo armazenados durante 56 dias .

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

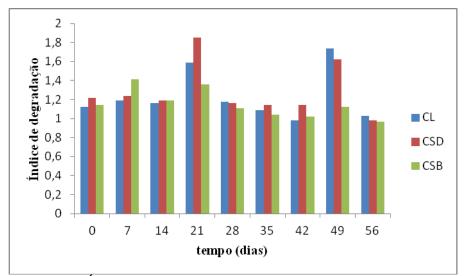


Figura 25 – Índice de degradação de antocianina na ausência de luz dos corantes em pó de repolho roxo armazenados durante 56 dias.

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

Tabela 10 – Médias do índice de degradação de antocianina dos corantes formulados de repolho roxo, armazenados durante 56 dias na presença e ausência de luz a 25±1°C.

	Pres	sença de I	Luz	Ausência de Luz	
	CL CSD CSC		CL CSD CSC		
MÉDIA	1,26 <sup>a</sup>	1,31 <sup>a</sup>	1,30 <sup>a</sup>	1,23 <sup>a</sup> 1,28 <sup>a</sup> 1,15 <sup>a</sup>	

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

# 5.5 Efeito da secagem sobre o pigmento

A Tabela 11 mostra os resultados dos teores antociânico e qualificação da cor para o extrato líquido formulado com 30% de maltodextrina e para os corantes em pó obtido por secagem através da liofilização (CL), do spray drier (CSD) e do secador de bandeja (CSB).

Tabela 11 – Características colorimétricas e teor de antocianinas para os corantes formulados antes e após a secagem.

Formulados	ACY	a*	b*	L	c*	h*
Extrato	98,75	+62,3	+10,9	59,8	55,2	27,3
CL	64,39	+46,5	+8,8	26,6	49,0	10,7
CSD	88,18	+43,5	+9,5	44,2	44,4	12,4
CSB	89,30	+37,4	+7,3	27,8	38,1	11,1

ACY – Antocianinas (mg/100g)

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

Durante a secagem, pode-se observar perda de coloração em todos os corantes. A maior redução da coloração vermelha se deu com o CSB, cerca de aproximadamente 40%, seguido do CSD, 30,17% e o CL com 25,36% resultado esperado devido o procedimento de cada método de secagem. Os corantes tornaram-se menos saturados e consequentemente sofreram redução da tonalidade, condição que confirma degradação do pigmento durante o processamento e/ou manipulação das amostras.

De acordo com a Tabela 11 verificou-se redução do teor antociânico de 34,80% do CL, sendo o corante que mais perdeu pigmento, o CSD, 10,70% e o CSB perdeu em torno de 9,57%, foi o corante que sofreu a menor redução antociânica.

A concentração de antocianinas afeta na manutenção da cor. Estudos como o realizado por CHIGURUPATI *et al.*, (2002) e LOPES (2002) reportam que ocorre mudança de coloração nas soluções de antocianinas proveniente do repolho roxo devido à variação de pH. Este "deslocamento" leva à degradação em baixas concentrações (0,015% p/v) e ao surgimento de coloração amarelada.

## 5.6 Avaliação colorimétrica

Dependendo da composição do extrato, a antocianina pode sofre mudanças básicas quanto a sua coloração, podendo ficar menos intensa, pela perda da coloração, ou mudar de tonalidade devido à formação de compostos degradativos. Portanto, devese levar em consideração as variações de c\*, as quais correspondem à saturação, e as variações de h\* que correspondem à tonalidade (CONSTANT, 2003).

As Figuras 26, 27, 28 e 29 apresentam os gráficos do comportamento das coordenadas colorimétricas c\*e h\* para os corantes em pó do repolho roxo, armazenadas durante 56 dias à temperatura de 25±1°C.

De acordo com os resultados fixados nas Figuras 26 e 27, não houve muita variação na coloração dos corantes, pode-se constatar que não há diferença de comportamento quanto a cromaticidade entre os corantes CL e CSD e uma queda um pouco acentuada para o CSB que significa diminuição da saturação, ou seja, perda dos pigmentos.

Observando a tonalidade dos corantes (Figura 28 e 29), percebe-se que o CSD e CSB apresentaram comportamento similares e o CL apresentou variação ligeiramente superior aos demais e mais acentuada. Alta variação na tonalidade das amostras é um indicativo de degradação dos pigmentos antociânicos (CONSTANT, 2003).

Assim, para as duas coordenadas "c" e "h" verificou-se pequena variação dos corantes ao longo do tempo de armazenamento sob o efeito da luz. O CSD apresentou maior estabilidade e o CSB menor estabilidade.

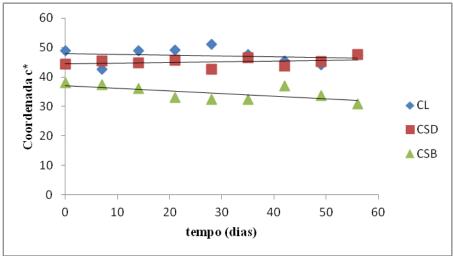


Figura 26 – comportamento de c\* (cromaticidade) dos corantes em pó de repolho roxo, ao longo do tempo, em presença de luz, à temperatura de 25±1°C.

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

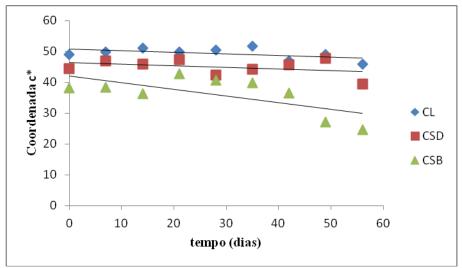


Figura 27 – Comportamento de c\* dos corantes em pó de repolho roxo, ao longo do tempo, na ausência de luz à temperatura de  $25\pm1^{\circ}$ C.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

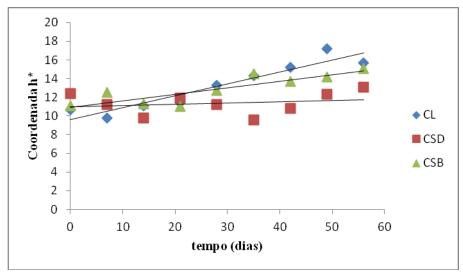


Figura 28 – comportamento de h\* (tonalidade) dos corantes em pó de repolho roxo, ao longo do tempo, em presença de luz, à temperatura de 25±1°C.

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

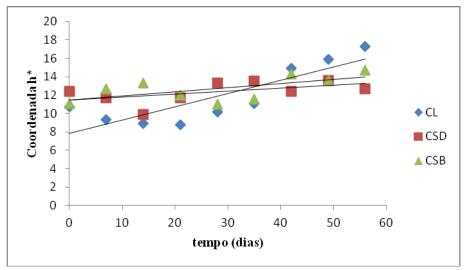


Figura 29 – Comportamento de h\* dos corantes em pó do repolho roxo, ao longo do tempo na ausência de luz à temperatura de 25±1°C.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

A Tabela 12 mostra os parâmetros obtidos a partir das coordenadas colorimétricas que expressam as variações sofridas pelos corantes formulados quanto à cor ao longo de 56 dias de armazenamento sob incidência e ao abrigo da luz a 25±1°C.

Tabela 12 – Parâmetros colorimétricos de degradação para os corantes em pó de repolho roxo na presença e ausência de luz.

	Pres	Presença de Luz			Ausência de Luz		
Parâmetros	CL	CSD	CSB	CL	CSD	CSB	
$\Delta a^*$	-1,0	-1,1	- 7,6	+1,9	+1,2	+2,4	
$\Delta b^*$	+4,0	+1,2	+0,8	-5,4	-1,4	-2,9	
$\Delta L$	-2,5	-1,6	-5,6	-6,9	-2,3	-3,6	
ΔΕ	4,82	2,28	9,47	8,96	2,95	5,21	

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

A diferença de cores (ΔE) é dada pela Equação 1. A mudança de coloração ocorre devido ao "enfraquecimento" provocado pelo tempo, ação da atmosfera e fatores destrutivos (CONSTANT, 2003).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$
 (Equação 1)

Na presença de luz a maior variação de ΔE foi observado no CSB de 9,47 e na ausência de luz ocorreu no CL, 8,96. Todos os corantes na presença e na ausência de luz obtiveram valores inferiores a 10 na variação de ΔE indicando que a degradação de antocianinas é facilmente percebida pelo olho humano, segundo Gonnet (1998). Variação de ΔE inferior a 5,0, como no formulado CL, 4,82; CSD, 2,28 na presença de luz, e no formulado CSD, 2,95 na ausência de luz, a coloração é percebida com certa dificuldade de acordo com Obón *et al.*, (2009).

Tanto na ausência como na presença de luz houve uma redução da luminosidade, pois todos os valores de ΔL foram negativos. Na presença de luz, observa-se a perda da coloração vermelha (Δa\* negativo) e ganho da coloração amarela (Δb\* positivo) em todos os corantes formulados evidenciando a degradação dos pigmentos antociânicos, já na ausência de luz não houve perda da coloração vermelha, houve sim ganho da coloração azul.

A maior redução da coloração vermelha foi no CSB, resultado esperado devido à técnica e manipulação da amostra durante o processo de desidratação. Nesse mesmo corante foi observado maior variação de cor, mesmo tendo o tempo de meia vida maior (na presença de luz).

As figuras 30, 31, 32, 33, 34 e 35 mostram às coordenadas colorimétricas a\*, b\* e L das amostras dos corantes em pó do repolho roxo na presença e ausência de luz durante 56 dias de armazenamento.

Na coordenada a\* a diminuição da intensidade da coloração vermelha foi muito pequena independentemente da luz. A variação de a (Δa\*) como mostra na Tabela 12, foi negativa para todos os corantes na presença de luz, indicando que houve maior perda da coloração vermelha. A maior diminuição da intensidade da cor vermelha foi observada no CSB.

Verificando a comportamento da coordenada b\* (Figura 32) observa-se um aclive (mais acentuado para o CL) para os corantes expostos à luz e um ligeiro declive quando na ausência de luz (Figura 33). Houve ganho da coloração amarela na presença de luz, ganho da coloração azul e perda da cor amarela na ausência de luz indicando degradação de antocianina. A perda da cor avermelhada (verificada na coordenada a\*)

tornou a cor azul mais evidente. Não houve muita diferença para os CSD e CSB quando se encontrava sob o abrigo da luz.

A concentração de antocianinas afeta na manutenção da cor. Estudos como o realizado por CHIGURUPATI *et al.*, (2002) e LOPES (2002) reportam que ocorre mudança de coloração nas soluções de antocianinas proveniente do repolho roxo devido à variação de pH. Este "deslocamento" leva à degradação em baixas concentrações (0,015% p/v) e ao surgimento de coloração amarelada.

Tanto na presença como na ausência de luz, a coordenada L\* (Figuras 34 e 35) praticamente não sofreu variação. O CSD conferiu maior luminosidade, tal afirmação se confirma ao observar os valores do ΔL (Tabela 12) onde constata a menor redução. Sob o abrigo da luz, houve uma diminuição da luminosidade mais acentuada para o CL e uma redução quase imperceptível para o CSB. Já na incidência de luz, tanto o CL como o CSB verificou-se uma diminuição muito pequena da luminosidade.

De acordo com CHIGURUPATI *et al.*, (2002), a ocorrência extensiva de acilação nos pigmentos do repolho roxo confere a estes características superiores na estabilidade e na cor. Em pesquisa feita por VAN BUREN *et al.*, (1968) com vinhos, concluíram que aqueles que continham pigmento acilado mantiveram sua cor inalterada por um período de 6 dias numa temperatura de 50°C.

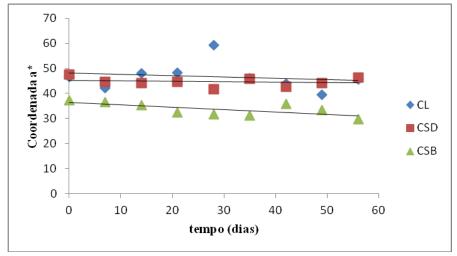


Figura 30 – Comportamento de a\* ao longo do tempo dos corantes em pó de repolho roxo na presença de luz à temperatura de 25±1°C.

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

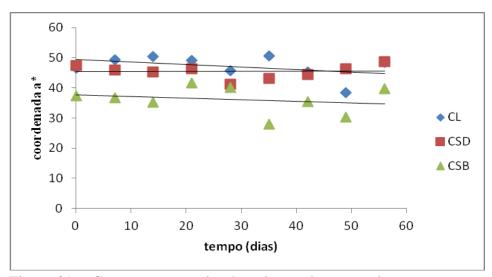


Figura 31 – Comportamento de a\* ao longo do tempo dos corantes em pó de repolho roxo na ausência de luz à temperatura de 25±1°C.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

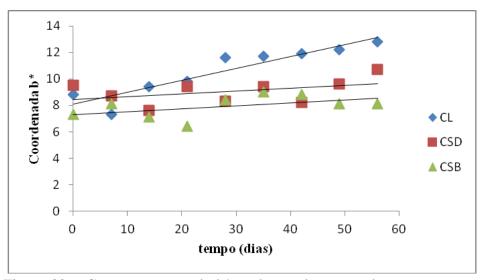


Figura 32 – Comportamento de  $b^*$  ao longo do tempo dos corantes em pó de repolho roxo na presença de luz à temperatura de  $25\pm1^{\circ}$ C.

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

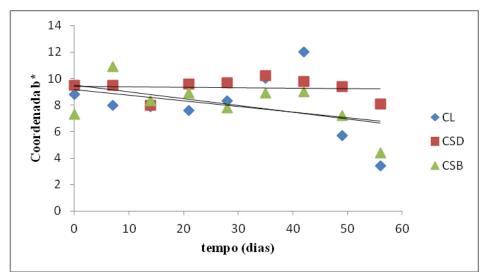


Figura 33 – Comportamento de b\* ao longo do tempo dos corantes em pó de repolho roxo na ausência de luz à temperatura de 25±1°C.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

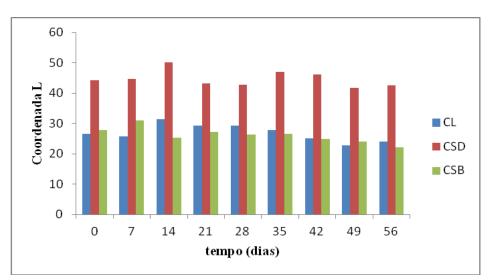


Figura 34 – Comportamento de L\* ao longo do tempo dos corantes em pó de repolho roxo na presença de luz à temperatura de  $25\pm1$ °C.

CL – Corante em pó Liofilizado.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

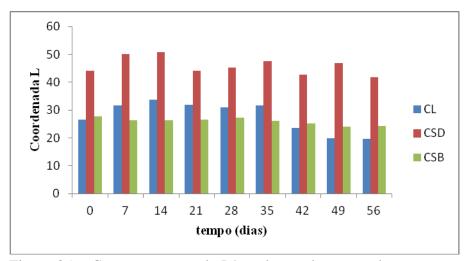


Figura 35 – Comportamento de L\* ao longo do tempo dos corantes em pó de repolho roxo na ausência de luz à temperatura de  $25\pm1$ °C.

CSD – Corante em pó por Spray Drier.

CSB – Corante em pó por Secador de Bandeja.

## 6 CONCLUSÃO

O repolho roxo mostrou ser um vegetal promissor para obtenção de um corante em pó natural que pode ser substituído por corantes artificiais.

Ficou comprovado o efeito deletério da luz sob o pigmento em todos os corantes. Tanto na presença como na ausência de luz, houve componentes degradativos para todos os corante formulados.

Em relação ao efeito da secagem sobre o pigmento, o CSB obteve menor degradação e muito próximo do CSD.

Ao longo do período de armazenamento, o CL obteve maior teor antociânico tanto na presença como na ausência de luz. O CSD obteve maior teor de polifenóis e atividade antioxidante.

O melhor corante foi aquele realizado por atomização, "spray drier", sofreu menor degradação em se tratando de polifenóis e atividade antioxidante, conferiu maior estabilidade do pigmento antociânico na ausência e presença da luz e também maior estabilidade na avaliação colorimétrica.

Pouco foi encontrado na literatura aberta sobre corantes de hortaliças e em trabalhos realizados com corantes em pó não havia uma metodologia padronizada, o que tornou difícil fazer uma comparação com resultados obtidos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDILLE, M. H.; SINGH, R. P.; JAYAPRAKASHA, G. K.; JENA, B. S. Antioxidant activity of the extracts from Dillenia indica fruits. *Food Chemistry*, v. 90, n. 4, p. 891-896, 2005.

ABE, L. T.; DA MOTA, R. V.; LAJOLO, F. M.; GENOVESE, M. I. Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas Vitis labrusca L. e Vitis vinifera L.Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, n. 2, v. 2,p. 394-400, 2007.

ALIMENTOS liofizados. Disponível em: http://www.sicongel.org.br/arquivos/historialiofilizado.pdf>. Acesso em: 30 maio 2012.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 263, de 22 de setembro de 2005.

AZEREDO, H. M. C. Encapsulação: aplicação à tecnologia de alimentos. *Rev. Alimentos Nutricionais*, v. 16, n. 1, jan/mar, 2005, p. 89-97. Disponível em: <a href="http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/viewFile/106/119">http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/viewFile/106/119</a>. Acesso em: 30 maio 2012.

BARBOSA, S. J. *Qualidade de suco em pó de mistura de frutas obtido por spray drying*. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal no Semiárido). Universidade Estadual de Montes Claros. Janaúba-MG.107p. 2010.

BARROS, F. A. R.; STRINGHETA, P. C. Microencapsulamento de antocianinas: uma alternativa para o aumento da sua aplicabilidade como ingrediente alimentício. Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, v. 36, 2006. p. 273-279.

BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.B. *Introdução à química de alimentos*. 2 ed.São Paulo: Varela Ltda, 1992. 222p.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. *Química do processamento de alimentos*. 3. ed. São Paulo, Varela, 2001.

BORGOGNONI, C. F. Otimização da liofilização do pericárdio bovino com o auxílio de ferramentas matemáticas, 2005. Disponivel em <a href="http://www.radarciencia.org//Record/oai-teses-usp-br-tde-25032010-162949">http://www.radarciencia.org//Record/oai-teses-usp-br-tde-25032010-162949</a>. Acesso em: 07 junho 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução CNNPA nº 44 de 25 de novembro de 1977. Disponível em <a href="http://www.anvisa.gov.br/lrgis/resol44\_77.htm">http://www.anvisa.gov.br/lrgis/resol44\_77.htm</a>. Acesso em: 15 agosto 2012.

CAMEIROA, H. C. F.; TONON, R. V.; GROSSO, C. R. F.; HUBINGER, M. D. Efeito da utilização de combinações de materiais de parede nas propriedades das emulsões e partículas e na eficiência de encapsulação do óleo de linhaça. Disponível em: <a href="http://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/917108/1/2011149.pdf">http://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/917108/1/2011149.pdf</a>>. Acesso em 12 junho 2012.

CAMPOS, D. D. P. Extração, purificação e isolamento de antocianinas de jambolão e avaliação dos seus efeitos biológicos (*Syzygium cuminii*). Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP, 2006.

CAMURÇA, E. M. : Obtenção, caracterização e avaliação da estabilidade de Pigmentos naturais microencapsulados Tese (Mestrado em tecnologia de Alimentos) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

CARDOSO, L. M.; LEITE, J. P. V.; PELUZIO, M. C. G. Efeitos biológicos das antocianinas no processo aterosclerótico. *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, v. 40, p. 116-138, 2011.

CARVALHO, A. R. F.; OLIVEIRA, J.; FREITAS, V. de; MATEUS, N.; MELO, A. *A theoretical interpretation of the color of two classes of pyranoanthocyanins*. Journal of Molecular Structure: Theochem v. 948, p. 61-64, 2010.

CASTAÑEDA-OVANDO; A. et al. C. A. *Chemical studies of anthocyanins*: a review. Food Chemistry, v. 113, p. 859 – 871, 2009.

CHIGURUPATI, N.; SAIKI, L.; GAYSER JR., C., Evaluation of red cabbage dye as a potential natural color for pharmaceutical use. International Journal of Pharmaceutics, v. 241, p. 293-299, 2002.

CIESLIK, E., GREDA, A.; ADAMUS, W. Contents of polyphenols in fruit and vegetables. *Food Chemistry*, v.94, p.135–142, 2006.

CONSTANT, P. B. L. *Microencapsulamento de bixina: agentes encapsulantes, avaliação da qualidade e aplicações*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa 136 f.1999.

CONSTANT, P. B. L. *Extração*, *Caracterização e Aplicação de Antocianinas de Açaí* (*Euterpe oleracea*, *M*.). 2003. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2003.

CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SANDI, D. *Corantes alimentícios*. B. CEPPA, Curitiba, v. 2, jul./dez. 2002.

COOKE, D.; STEWARD, W. P.; GESCHER, A.; MARCZYLO, T. Anthocyans from fruit and vegetables – Does bright colour signal cancer chemopreventive activity? European Journal of Cancer, v. 41, p. 1931- 1941, 2005.

COR- Wikipédia. Disponível em http://pt.wikipedia.org/wiki/cor. Acesso em: 22 agosto 2012.

Corantes e Pigmentos: a química nas cores. Disponível em http://quimica.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html. Acesso em: 03 março 2012.

COSENTINO, H. M. Efeitos da radiação ionizante em corantes naturais de uso alimentício. 149p. Tese (Doutor em Ciências), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

COSTA, A. E., *Adsorção e purificação de corantes naturais com sílica amorfa*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC f, 2005.

COSTA, J. M. C.; MEDEIROS, M. F. D; MATA, A. L. M. L. Isotermas de adsorção de pós de beterraba, abóbora e cenoura obtidas pelo processo de secagem em leito de jorro: estudo comparativo. *Revista ciência agronômica*, v.34,n.1. p. 5-9, 2003.

COSTA, N. B. e ROSA, C. B. – Alimentos funcionais – componentes bioativos e efeitos fisiológicos, RJ, 2010.

COUTINHO, M. R. *Obtenção de antocianina presente no repolho roxo (brassica Oleracea)*. 2002. Tese (Mestrado em Engenharia de alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

CRUZ, A. P. G. (2008). Avaliação da influência da extração e microfiltração do açaí sobre sua composição e atividade antioxidante. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-graduação em Bioquímica, Rio de Janeiro) UFRJ/ IQ.

CUNHA, F. G. Estudo da Extração Mecânica de Bixina das Sementes de Urucum em Leito de Jorro. 2008. 92p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

DANTAS, R. L. *Perfil da qualidade de polpas de fruta comercializadas na cidade de Campina Grande/PB*. Revista Verde (Mossoró – RN – Brasil) v.5, n.5, p.61 - 66 (Numero Especial), 2010.

DECKER, E. A.; WARNER, K.; RICHARDS, M. P.; SHAHIDI, F. Measuring antioxidant effectiveness in food. *Journal of agricultural and food chemistry*, v.53, p. 4303-4310, 2005.

DELGADO-VARGAS, F.; JIMÉNEZ, A. R.; PAREDES-LÓPEZ, O. *Natural pigments:* carotenoids, anthocyanins and betalains – characteristics, biosynthesis, processing and stability. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, v. 40, n. 3, p. 231-250, 2000.

DIB TAXI, C. M. A.; SANTOS, A. B.; MENEZES, H. C.; GROSSO, C. R. F. Efeito da temperatura de secagem e da percentagem de encapsulante no rendimento do suco de camu-camu (*Myrciaria dubia*) microencapsulado em spray dryer. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, **Anais do XVII**, Fortaleza, 2000.

DOWNHAM A, Collins P. Colouring our foods in the last and next millennium. *International journal of Foods Science and Technology*, 2002.

EIK, N. M. Avaliação de pré-tratamento e aplicação de coberturas comestíveis na secagem de frutas. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)

Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ERSUS, S.; YURDAGEL, U. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (Daucus carota L.) by spray drier. *Journal of Food Engineering*, v. 80, n. 3, p. 805-812, jun. 2007.

ESPÍN, J. C.; RIVAS, C. S.; WICHERS, H. J.; VIGUERA, C.G. Anthocyanin based natural colorants: A new source of antiradical activity for foodstuff. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 48, p. 1588-1592, 2000.

FALCÃO, A. P.; BARROS, D. M.; GAUCHE, C.; LUIZ, M. T. B. Copigmentação intra e intermolecular de antocianinas: uma revisão. Bol. Cent. Pesqui. Process. Aliment., v.21,n.2.p.351-366, 2003.

FALCÃO A. P.; CHAVES, E. S.; KUSKOSKI E. M.; FETT, R.; FALCÃO, D. L.; BORDIGNON-LUIZ, T. Índice de polifenóis, antocianinas totais e atividade antioxidante de um sistema modelo de geleia de uvas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 27: 637-642. 2007.

FAVARO, M. M. A. Extração, estabilidade e quantificação de antocianinas de frutas típicas brasileiras para aplicação industrial como corantes. 2008. 105p. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas/SP.

FELLOWS PJ. Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e práticas. 2 ed. Porto Alegre: Artmed; 2006.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L. Química de Alimentos de Fennema. São Paulo: Artmed, 900p, 2010.

FENNEMA, O. R. Química de los alimentos. 2.ed. Zaragoza: Acribia, 2000.

FILGUEIRA, F. A. R. Novo Manual de Oleicultura: agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças. Viçosa: UFV, 2008. p. 279-299.

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

FULEKI, T., FRANCIS, F. J. *Quantitative methods for anthocyanins*. 2 DSetermination of total anthocyanin and degradation index for cranberries juices. Journal of Food Science. v.33, p. 78-82, 1968b.

GAVA, A. J. Princípios de tecnologia de alimentos. São Paulo: Nobel, 2002.

GEOCITIES. Desidratação de alimentos. Disponível em: <a href="http://br.geocities.com/abgalimtec/desidratacao.html">http://br.geocities.com/abgalimtec/desidratacao.html</a> . Acesso em 21 junho 2012.

GEORGE J.P; DATTA, A. K. Development and validation of heat and mass transfer models for freeze-drying of vegetable slices. *Journal os Food Engineering*. 52 (4), 313-322, 2002.

GOMES, L. M. M. Inclusão de carotenoides de pimentão vermelho em ciclodextrinas e avaliação da sua estabilidade, visando aplicação em alimentos. 2012. 108p. Dissertação (Mestrado em Ciências Aplicadas), Faculdade de Farmácia, Universidade Federal Fluminense, Niterói.

GOMES, P. M. de A., FIGUEIRÊDO, R. M. F., QUEIROZ, A. J. de M. *Caracterização e isotermas de adsorção de umidade da polpa de acerola em pó*. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v.4, n.2, p.157-165, 2002.

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.

GONZALO, J. C. R.; ALONSO, M. G. Flavonoides en alimentos vegetales: estructura y actividad antioxidante. *Alimentación, Nutrición y Salud*, v.9, n.2, p.31-38, 2002.

HAGIWARA, A.; MIYASHITA, K.; NAKANISHI, T.; SANO, M.; TAMANO, S.; KADOTA, T.; KODA, T.; NAKAMURA, M.; IMAIDA, K.; ITO, N.; SHIRAI, T. Pronounced inhibition by a natural anthocyanin, purple corn color, of 2-amino-16-phenylimidazol (4,5-b) pyridine (PhIP)-associated colorectal carcinogenesis in male F344 rats pretreated with 1,2- dimethylhydrazine. Cancer Letters, v. 171, p. 17-25, 2001.

HARBORNE, J. B.; WILLIAMS, C. A. Advances in Flavonoid research since 1992. Phytochemistry v. 52, p. 481-504, 2000.

HASSIMOTO, N. M. A. Atividade antioxidante de alimentos vegetais. Estrutura e estudo de biodisponibilidade de antocianinas de amora silvestre (Morus sp.). Tese (Doutorado em ciências dos alimentos). Faculdade de Ciências Farmacêuticas. São Paulo, 2005;

HILL, B.; ROGER, T.; VORHAGEN, F. W. Comparative analysis of the quantization of color spaces on the basis of the CIELAB color-difference formula. ACM Transactions on Graphics, v.16, n.2, p.109-154, 1997.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4ª ed. 1ª edição digital. São Paulo: IMESP, 2008.

JACKMAN, R.L.; SMITH, J.L. *Anthocyanins and betalains*.In: HENDRY, G.A.F. and HOUGHTON, J.D. Natural Food Colorants. London: Blackie Academic. p.183-241, 1992.

KÄHKÖNEM, M.P.; HOPIA, A.I.; VOURELA, H. J.; RAUHA, J. P.; PIHLAJA, K.; KUJALA, T.S.; HEINONEM, M. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *J. Agric. Food Chem*, Easton, v. 47, n. 10, p. 3954 – 3962, 1999.

KAJIYAMA, T.; PARK, K. J. Influência da umidade inicial da alimentação no tempo de secagem em secador atomizador. Ver. Bras. Produção. Agroindustrial. Campina Grande, v.10, n.1, p.1-8. 2008.

KAPADIA, G.J.; BALASUBRAMANIAN, V.;TOKUDA, H.I.; WASHINA, A.; NISHINO, H. *Inhibition of 12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate induced Epstein virus early antigen activation by natural colorants. Cancer Letters*, Oxford, v.115,n.2, p.173-178, 1997

KAPOR, M. A.; YAMANAKA, H.; CARNEIRO, P. A.; ZANONI, M. V. B. Eletroanálise de corantes alimentícios: determinação de índigo carmim e tartrazina. Eclética Química, São Paulo, v. 26, 2001.

KATSUBE N.; IWASHITA K.; TSUSHIDA T.; YAMAKI K.; KOBORI M. Induction of apoptosis in cancer cells by bilberry (*Vaccinium mirtillus*) and the anthocyanins. *Journal Agriculture Food Chemistry*, v.51, p.68-75, 2003.

KEY,Tj, Allen Ne, Spence Ea, Travis Rc. The effect of diet on rsk of cancer. Lancet 2002.

KONG, J. M. Analysis and biological activities of anthocyanins. Phytochemistry, v.64, p.929-933, 2003.

KONICA MINOLTA. Comunicação precisa da cor: qualidade da percepção à instrumentação. Japão, 1998.

LIMA, V.; MELO, E.; MACIEL, M.; SILVA, G.; LIMA, D. Fenólicos totais e atividade antioxidante do extrato aquoso de broto de feijão-mungo (*Vigna radiata L.*). *Revista de Nutrição*. v. 17, n. 1, p. 53-57, 2002;

LIMA V. G.; MELO E. A.; LIMA, D. E. S. Efeito da luz e da temperatura sobre a estabilidade das antocianinas da pitanga roxa. Ciência e Tecnologia de Alimentos, 25: 92-94, 2005.

LOPES, P. *Repolho*. Disponível em: <a href="http://www.brasilescola.com/saude/repolho.htm">http://www.brasilescola.com/saude/repolho.htm</a>. Acesso em 18 out 2012.

LOPES, T. J. Adsorção de antocianinas de repolho roxo em argilas. Florianópolis, 2002, 121p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina.

LOPES T. J.; QUADRI M. B.; QUADRI M. G. N. Estudo experimental da Adsorção de Antocianinas comercial de Repolho-roxo em argilas no processo de batelada. Brazilian Journal of Food Techonology, 9: 49-56, 2006.

LOPES, T. J.; XAVIER, M. F.; QUADRI, M. G. N.; QUADRI, M. B. Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. *R. Bras. Agrociência*, Pelotas, v. 13, n. 3, p. 291-297, 2007.

LOPEZ, D; J, B; Cabrita, Luis - Análise e identificação das antocianinas de couve rôxa (Brassica spp.). In Simpósio Corante e Pigmentos. Vila Real (2004).

LOPÉZ, S. E. E. *Encapsulados de luteina-enocianina y su aplicación en alimentos*. 2004. 68 f. Monografia (Graduação em Engenharia de Alimentos) -Facultad de Ciencias Químicas y Farmacêuticas, Santiago, Chile, 2004.

LYRA, K. L. Microencapsulação de ingredientes alimentícios. Disponível em: <a href="http://www.portaleducacao.com.br/nutricao/artigos/11136/microencapsulacao-de-ingredientes-alimenticios">http://www.portaleducacao.com.br/nutricao/artigos/11136/microencapsulacao-de-ingredientes-alimenticios</a>. Acesso em 02 junho 2012.

MACHADO, C. M. M. Processamento de hortaliças em pequena escala. Brasília: Embrapa Informação tecnológica, 2006.

MACHADO, H.; NAGEM, T. J.; PETERS, V. M.; FONSECA, C. S.; OLIVEIRA, T. T. Flavonóides e seu potencial terapêutico. Boletim do Centro de Biologia Reprodução, UFJF, v. 26, p. 33-39, 2008.

MACHADO, W. M.; PEREIRA, A. D.; MARCON, M. V. Efeito do processamento e armazenamento em compostos fenólicos presentes em frutas e hortaliças. Publ. UEPG Ci. Exatas Terra, Ci. Agr. Eng., Ponta Grossa, 19(1): 17-30, jan/jun. 2013 Disponível em <a href="http://www.revistas2.uepg.br/index.php/exatas">http://www.revistas2.uepg.br/index.php/exatas</a>. Acesso em: 22 abril 2013.

MACHEIX, J. J.; FLEURIT A.; BILLOT J. Fruit Phenolics. Boca Raton: CRC Press. 378p. 1990.

MADEIRA, A. Otimização do processo de spray drying pelo uso de prédesumidificadores no ar de entrada. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade de Taubaté, 2009. Disponível em: <a href="http://site.unitau.br/cursos/posgraduacao/mestrado/engenharia-">http://site.unitau.br/cursos/posgraduacao/mestrado/engenharia-</a>

<u>mecanica/dissertacoes/arquivos/2009/Alex%20Notaroberto%20Madeira.pdf</u>>. Acesso em: 08 junho 2012.

MAIA, G. E. G.; LIMA, A. S.; CAMPOS, F. M. Determinação dos teores de vitamina C em hortaliças minimamente processadas, Alim. Nutr., Araraquara v.19, n.3, p. 329-335, jul./set. 2008.

MALLACRIDA, S. R.; MOTTA, S. Antocianinas em suco de uva: composição e estabilidade. CEPPA, v.24, p.59-82, 2006.

MAMEDE, M. E.; PASTORE, G. M. Compostos fenólicos do vinho: estrutura e ação antioxidante. Curitiba, v. 22, n. 2, p. 233-252, jul/dez. 2004. Disponível em: <a href="http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/alimentos/article/viewFile/1192/993">http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/alimentos/article/viewFile/1192/993</a>>. Acesso em: 12 outubro 2012.

MARKAKIS, P. Anthocyanins as food colors. New York: Academic Press, Inc., 1982, 263 p.

MARQUES, L. G. *Liofilização de frutas tropicais*. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP, 2008.

MARTÍNEZ-VALVERDE, I.; PERIAGO, M. J.; ROS, G. Significado nutritional de los compuestos fenólicos de la dieta. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, Caracas, v.51 n.1, p.5-18, 2000.

MAZZA G, MINIATI E. Anthocyanins in fruits, vegetables, and grains. CRC Press Boca Raton, FL, USA, 1993.

MELO, E. A.; LIMA, V. L. A. G.; MACIEL, M. I. S. Polyphenol, ascorbic acid and total carotenoid contents in common fruits and vegetables. *Brazilian Journal Food Technology*, v. 19, n.2, p.89-94, 2006.

MELONI, P. L. S. Desidratação de Frutas e Hortaliças. Instituto Frutal, Fortaleza, 2003. 87p.

NOGUEIRA, V. *Confira os nutrientes das hortaliças de acordo com as cores*. Disponível em: <a href="http://oglobo.globo.com/saude/confira-os-nutrientes-das-hortalicas-de-acordo-com-as-cores-5290404#">http://oglobo.globo.com/saude/confira-os-nutrientes-das-hortalicas-de-acordo-com-as-cores-5290404#</a>. Acesso em 22 out 2012.

OBÓN, J. M.; CASTELLAR, M. R., ALACID, M.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J. A. *Production of a red–purple food colorant from Opuntia stricta fruits by spray drying and its application in food model systems.* Journal of Food Engineering, v.90, n. 4, p. 471-479, 2009.

OLIVEIRA, A. P. S.; JACQUES, G. F.; NERY, V. V. C.; ABRANTES, S. Consumo de corantes artificiais em balas e chicletes por crianças de seis a nove anos. Revista Analytica, v. 8, p. 79-85, 2009.

OLIVEIRA, O. W.; PETROVICK, P. R.; Secagem por aspersão (spray drying) de extratos vegetais: bases e aplicações. *Revista. Brasileira de Farmacologia* .vol.20, n04. Curitiba Aug./sept.2010.

ORDÓÑEZ, J. A. Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos. Porto Alegre: Artmed, 2005.

OZGEN, M.; REESE, R. N.; TULIO Jr. A. Z.; SCHEERENS, J. C.; MILLER, A. R. Modified 2,2-azino-bis-3-ethilbenzothiazoline-6-sulfonic acid (ABTS) method to measure antioxidant capacity of selected small fruits and comparison to ferric reducing antioxidant power (FRAP) and 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.54, p. 1151-1157, 2006.

PARK, K. J.; ANTONIO, G. C.; OLIVEIRA, R. A. Conceitos de Processo e Equipamentos de Secagem, Campinas, 2007.

PEREIRA, A. L. F.; VIDAL, T. F.; CONSTANT, P. B. L.Dietary antioxidants: chemical and biological importance. *Nutrire: rev. Soc. Bras. Alim. Nutr.* = J. Brazilian Soc. Food Nutr., v. 34, n. 3, p. 231-247, 2009.

PEREIRA, I. E.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. Características físico-química do tomate em pó durante o armazenamento. *Revista de Biologia e ciências da terra*, v.6, n.1, p.83-90, 2006.

PORTE, L. H. M.; LEÃO, M. H. M. R.; PORTE, A. Avaliação da porosidade de microcápsulas contendo proteína bioativa por porosimetria de mercúrio e adsorção de nitrogênio. *Rev. Química Nova*, v.34, n. 9, São Paulo, set. 2011. Disponível em: <a href="http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422011000900018&script=sci\_arttext">http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422011000900018&script=sci\_arttext</a>. Acesso em 11 junho 2012.

PRENTICE-HERNÁNDEZ, V.; RUSIG, O. Efeito da luz na estabilidade de um extrato microencapsulado obtido a partir do urucum (Bixa orellana, L.). *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 2, p. 185-189, 1999.

RE, R.; PELLEGRINI,N.; PROTEGGENTE,A.; PANNALA,A.; YANG,M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying na improved ABTS radical cation decolorization assay. Free Radical Biology & Medicine, v.26, n.9/10, p.1231-1237, 1999.

REPOLHO: Informações sobre o Repolho, características, vitaminas, benefícios e propriedades. Disponível em: <a href="http://www.suapesquisa.com/alimentos/repolho.htm">http://www.suapesquisa.com/alimentos/repolho.htm</a>. Acesso em: 22 setembro 2012.

RETTI C. *Hora ir and freeze-drying of high-value foods*: a review. Journal of Food Engineering. 2001. 311-319.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. *Química de alimentos*. São Paulo: Instituto Mauá de Tecnologia, 2004.

RINALDI, M. M.; BENEDETTI, B. C.; MORETTI, C. L. Estabilidade de repolho minimamente processado sob diferentes sistemas de embalagem. Ciênc. Tecnol. Aliment. vol.29 n°.2 Campinas 2009.

ROCHA, F. I. G. Avaliação da cor e da atividade antioxidante da polpa e extrato de mirtilo (vaccinium myrtillus)em pó. 2009. 105p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

ROCHA, M. S. Compostos bioativos e atividade antioxidante (in vitro) de frutos do cerrado piauiense. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição). 2011. 93p. Programa de Pós Graduação em Alimento e Nutrição. Universidade Federal do Piaui.Terezina/PI.

ROCKENBACH, I. I.; SILVA, G. L.; RODRIGUES, E.; KUSKOSKI, E. M.; FETT, R. Atividade antioxidante de extratos de bagaço de uva das variedades Regente e Pinot Noir (Vitis Vinifera). *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, v.66, n.2, p.158-163, 2007.

ROESLER, R.; MALTA, L. G.; CARRASCO, L. C.; HOLANDA, R. B.; SOUZA, C. A. S.; PASTORE, G. M. Atividade Antioxidante de frutas do cerrado. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, v.27, n.1, p.53-60, jan.-mar., 2007.

ROGEZ, H. Açaí: preparo, composição e melhoramento da conservação. Belém: EDUFPA, 2000.

ROSA, E. D.; TSUKADA, M.; FREITAS, L. A. P. Secagem por atomização na indústria alimentícia: fundamentos e aplicações. Disponível em: <a href="http://www.fcf.usp.br/Ensino/Graduacao/Disciplinas/Exclusivo/Inserir/Anexos/LinkAne">http://www.fcf.usp.br/Ensino/Graduacao/Disciplinas/Exclusivo/Inserir/Anexos/LinkAne</a> xos/secagem%20de%20materiais.pdf. Acesso em: 02 junho 2012.

ROSS, J. A.; KASUME, C. M.Dietary Flavonoids:Bioavailability, Metabolic Effects, and Safety. *Annual Review Nutrition*. v. 22, p.19–34, 2002.

ROSSI, A. V.; SALOMÃO, A. A.; COELHO, A. G.; TERCI, D. B. L.; CAMPOS, D. D. P.; SHIMAMOTO, G. G.; FAVARO, M. M. A.; SAMPAIO, P. G.; PINHEIRO, T. A. L.; SILVA, W. L. G. Antocianinas: corantes naturais para alimentos, cosméticos, tintas e experiências para ensinar e aprender Química. 2011. Disponível em: <a href="http://www.canalciencia.ibict.br/pesquisa/0244-Antocianinas-quimica-corantes-naturais.html">http://www.canalciencia.ibict.br/pesquisa/0244-Antocianinas-quimica-corantes-naturais.html</a>. Acesso em 12 outubro 2012.

RUFINO, M. S. M; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; JIMENEZ, J. P.; CALIXTO, F. D. S. Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela captuta do Radical Livre ABTS<sup>•+</sup>, Fortaleza – CE, 2007.

SANTOS, A. B. Atividade antioxidante de extratos vegetais da flora brasileira: estudo com ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e teoria do funcional da densidade (TFD). Tese (Doutorado em Física aplicada a Medicina e Biologia) — Curso de Pós-Graduação em Física aplicada a Medicina e Biologia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

SANTOS, A. B.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; GROSSO, C. R. F. Preparo e caracterização de microcápsulas de óleo resina de páprica obtidas por atomização. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 25, n. 2, abr./jun., 2005.

SANTOS J. C.; SOUZA, D. C. L.; SANTANA, M. M. CASTRO, A. A.; SILVA, G. F. Estudo da cinética de secagem de batata-doce (*Ipomoea batatas*). *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*; 14(4), 323-328, 2012.

SHAHIDI, F. & HAN, X.Q. *Encapsulation of Food Ingredients*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 33(6), p.501-547, 1995.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. Food phenolics: sources, chemistry, effects and applications. Lancaster: Technomic, 2004. 331 p.

SILVA, G. F.; BERGAMASCO, R.; MIRANDA, C. S. A.; SERAFINI, M. R. Potencialidades da *Moringa oleifera* Lam, Universidade Federal de Sergipe. 1, 2011.

SILVA, A. G. Extração, identificação e estudo da estabilidade de antocianinas de mangostão (Garcínia mangostana). 2010, 120f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, G. J. F.; CONSTANT, P. B. L.; FIGUEIREDO, R. W.; MOURA, S. M. Formulação e estabilidade de corantes de antocianinas extraídas das cascas de jabuticaba (Myrciaria ssp.). *Alimentação e Nutrição*. v. 21, n. 3, p. 429-436, 2010.

SILVA, J. A.: Tópicos da tecnologia dos alimentos. São Paulo: Livraria Varela, 2000.

SIMÕES, M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P. de; MENTZ, L. A.; PETROVIK, P. R.. *Farmacocnosia: da planta ao medicamento*. Porto Alegre/Florianópolis: Ed. Universidade/UFRGS / Ed. da UFSC, 2001.

SINGH, J.; UPADHYAY, A. K.; BAHADUR, A.; SINGH, B.; SINGH, K. P.; RAI, M. Antioxidant phytochemicals in cabbage (Brassica oleraceae L. var. capitata). Scientia Horticulturae, v. 108, p. 233-237, 2006.

SOARES, D. G.; ANDREZZA, A. C.; SALVADOR, M. Avaliação de compostos com atividade antioxidante em células da levedura *Saccharomyces cerevisiae*. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 41, n. 1, jan./mar. 2003.

SPONCHIATO, Diogo. *Vegetais ricos em antocianina*. <a href="http://mrciolaranet.blogspot.com.br/2008/11/texto-vegetais-ricos-em-antocianina.htmal">http://mrciolaranet.blogspot.com.br/2008/11/texto-vegetais-ricos-em-antocianina.htmal</a>. Acesso em 12 out 2012

STEINMETZ, K. A.; POTTER, J. D. Vegetables, fruits, and cancer prevention: a review. Journal of the American Dietetic Association, v. 96, p. 1027-1039, 1996.

STOCLET, J. C.; CHATAIGNE, T.; NDIAYE, M.; OAK, M. H.; El BEDOUI, J.; CHATAIGNEAU, M.; SCHINI-KERTH, V. B. *Vascular protection by dietary polyphenols*. European Journal of Pharmacology, v.500, p.299-313, 2004.

STRINGHETA, P. C. *Identificação da estrutura e estudo da estabilidade das antocianinas extraídas da inflorescência de capim gordura (Melinis minutiflora, P Beauv)*. 1991. 138 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1991.

TACO – Tabela Brasileira de Composição de Alimentos. NEPA-UNICAMP. 4ª.ed., Campinas - SP, 2011.

TAKETI, C. Y. Estudo da influência da transição vítrea sobre a instantaneização de maltodextrina por processo de aglomeração úmida. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2007.

TEIXEIRA, L. N.; STRINGHETA, P. C.; OLIVEIRA, F. C. Comparação de Métodos para quantificação de antocianinas. *Revista Ceres*. Viçosa ano 55, n.4, p. 297-304, agosto, 2008.

TIVELLI, S. W.; PURQUEIRO, L. F. V.; KANO, C. Adubação verde e plantio direto em hortaliças. Pesquisa e Tecnologia, v. 7, p. 1-8, 2010

VALENTE, P. P. S. Desidratação osmótica e secagem de abacaxi (Ananás Comosus (L.) Merril), variedade pérola. Dissertação (Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas - SP, 2007.

VAN BUREN, J. P.; BERTINO, J. J.; SON, W. B. Stability of wine anthocyanins on exposure to heat and light. *American Journal Enology & Viticulture*, v. 19, n. 3, p. 147, 1968.

VELOSO, L. A. Dossiê técnico: corantes e pigmentos. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, 2012.

VOLP, A. C. P.; RENHE, I. R. T.; BARBOSA, K. B. F.; STRINGUETA, P. C. Flavonóides antocianinas: características e propriedades na nutrição e saúde. Revista Brasileira de Nutrição Clínica, v. 23, 2008. p. 141-149.

WANG C. J.; WANG J. M.; LIN W.L.; CHU C. Y.; CHOU F.P.; TSENG T.H. *Protective effect of Hibiscus anthocyanins against tert-butyl hydroperoxide–induced hepatic toxicity in rats.* Food and Chemical Toxicology, v. 38, p. 411-416, 2000.

WANG, J.; MAZZA, G. Effects of anthocyanins and other phenolic compounds on the production of tumor necrosis factor alpha in LPS/IFN-gamma-activated RA W 264.7 macrophages. Journal Agriculture Food Chemistry, v.50, p.4183-4189, 2002.

XU, Z. et al. *Extraction of anthoacyanins from red cabbage using high pressure CO*<sub>2</sub>. Bioresource Tecnology, Trivandrum, ano 50, n.18,p. 7151, 2010.

YOUDIM, K. A.; MARTIN, A.; JOSEPH, J. A. *Incorporation of elderberry anthocyanins by endothelial cells increases protection against oxidative stress.* Free Radical Biology & Medicine, v. 29, n. 1, p. 51-60, 2000.

ZHANG, Y.; VAREED, S. K.; NAIR, M. G. Human tumor cell growth inhibition by nontoxic anthocyanidins, the pigments in fruits and vegetables. Life Sciences, v. 76, n. 13, p. 1465-1472, 2005.