

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

ANAHI BERNSTEIN

**ESTUDO DA CINÉTICA DE BRANQUEAMENTO, DO MICROENCAPSULAMENTO
POR ATOMIZAÇÃO E DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE SORÇÃO
DE REPOLHO ROXO (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L. f. *rubra*)**

PORTO ALEGRE

2014

ANAHI BERNSTEIN

**ESTUDO DA CINÉTICA DE BRANQUEAMENTO, DO MICROENCAPSULAMENTO
POR ATOMIZAÇÃO E DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE SORÇÃO
DE REPOLHO ROXO (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L. f. *rubra*)**

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

Orientador: Prof. Dr. Caciano P.Z. Noreña

Porto Alegre

2014

CIP - Catalogação na Publicação

Bernstein, Anahi

Estudo da cinética de branqueamento, do microencapsulamento por atomização e das propriedades termodinâmicas de sorção de repolho roxo (*Brassica oleracea* L. var. capitata L. f. rubra) / Anahi Bernstein. -- 2014.

184 f.

Orientador: Caciano Pelayo Zapata Noreña.

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

1. Repolho roxo. 2. Antocianinas. 3. Cinética de degradação. 4. Atomização. 5. Isotermas de sorção. I. Pelayo Zapata Noreña, Caciano, orient. II. Título.

Anahi Bernstein
(Engenheira de Alimentos/UFRGS)

DISSERTAÇÃO

**ESTUDO DA CINÉTICA DE BRANQUEAMENTO, DO MICROENCAPSULAMENTO
POR ATOMIZAÇÃO E DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE SORÇÃO
DE REPOLHO ROXO (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L. f. *rubra*)**

Submetida como parte dos requisitos para obtenção do grau de

MESTRE EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

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

Pela Comissão Examinadora:

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

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

Profa. Dra. Florencia Cladera Olivera
Banca – ICTA/UFRGS

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

Profa. Dra. Aline Schilling Cassini
Banca – DEQUI/UFRGS

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo
Banca – DEQUI/UFRGS

Vitor Manfroi
Diretor do Instituto de Ciência e
Tecnologia de Alimentos
(ICTA/UFRGS)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e ao meu irmão, por todo o amor, carinho, apoio e incentivo.

À minha família, por entender os momentos de ausência.

Às amigas Mari, Ju e Jas, pelo apoio e por todas as sessões de “terapia”, sempre ouvindo os problemas e dúvidas e buscando ideias e soluções.

Aos amigos Elisa, Gabe, Bru, Bruninha, Pati, Rafa, Maurício e Grazi pelos momentos de descontração, que tornaram essa caminhada muito mais divertida.

Aos professores Adriano, Alessandro e Plinho, pelo auxílio com as dúvidas e empréstimo de equipamentos.

Às professoras Florencia e Simone, pelo empréstimo de equipamentos.

À professora Erna (*in memoriam*) pela amizade, incentivo e ensinamentos.

Aos bolsistas do Laboratório de Equipamentos Especiais, Cristhofer e Andreza, pelo auxílio nas análises espectrofotométricas e colorimétricas.

Ao Roberval, pelos ensinamentos e empréstimo de equipamentos.

Ao Edgar e ao Diogo, do setor de Manutenção, por sempre manter os equipamentos em perfeitas condições garantindo o bom andamento do trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos e ao prof. Caciano, pela oportunidade de fazer o mestrado.

A todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

"Ninguém é tão grande que não possa aprender, nem tão pequeno que não possa ensinar." (Esopo)

RESUMO

Estudos relativos à influência do repolho roxo na saúde humana têm verificado sua atividade na prevenção de doenças cardiovasculares assim como seu efeito contra alguns tipos de câncer, sendo que entre as substâncias presentes no repolho roxo responsáveis por estas propriedades estão os glicosinolatos e os polifenóis, além das antocianinas. Neste trabalho foram estudadas a inativação enzimática e a degradação de antocianinas, de atividade antioxidante e de cor no repolho roxo submetido a diferentes condições de branqueamento, além da secagem do extrato de repolho roxo por *spray drying* usando goma arábica e polidextrose com encapsulantes, e as isotermas de sorção do extrato de repolho roxo atomizado com goma arábica. A cinética de inativação das enzimas polifenoloxidase, peroxidase e mirosinase, a degradação de antocianinas e atividade antioxidante e as mudanças nos parâmetros de cor do repolho roxo foram estudadas durante o branqueamento em vapor a 100°C e em água a 80 e 90°C, em tempos de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 minutos. Os resultados indicaram que a melhor condição de branqueamento foi obtida no vapor por 4 minutos, com redução de 97,96%, 64,22% e 47,59% na atividade enzimática da peroxidase, mirosinase e polifenoloxidase respectivamente, sendo que nesta condição as perdas de antocianinas e atividade antioxidante foram de apenas 37,87% e 6,72%, respectivamente, e o aumento na luminosidade de 10,7%. No estudo da secagem por atomização, a partir do repolho roxo branqueado em vapor por 4 minutos foi obtido um extrato com água acidificada a 2% de ácido cítrico. Ao extrato foi adicionado goma arábica e polidextrose como material de parede, nas concentrações de 10 e 15%, e este foi submetido a secagem em *spray dryer*, com temperaturas de entrada de ar de 140 e 160°C. Foi possível observar que o aumento da temperatura não provocou alterações significativas nos teores de antocianinas e atividade antioxidante, indicando que os agentes encapsulantes foram eficientes na proteção destes compostos. Os teores de umidade foram significativamente menores com goma arábica a 15%, sendo que com o aumento da temperatura houve redução significativa nestes valores. O aumento da concentração de encapsulante, em geral, promoveu o aumento no parâmetro L^* e a diminuição nos parâmetros a^* e b^* , tornando as amostras mais claras e reduzindo as tonalidades vermelha e amarela, devido à diluição da cor em decorrência da adição de maior quantidade de encapsulante. Ambos os agentes encapsulantes produziram pós com alta solubilidade em água, maiores que 98,85%, sendo a goma arábica ligeiramente mais solúvel que a polidextrose. A análise microscópica permitiu observar que o encapsulamento com goma arábica resultou em partículas com formato esférico e superfície rugosa, com concavidades e com adesão de partículas menores nas de maior tamanho, enquanto que com a polidextrose obteve-se partículas maiores, de formato globular com tendência esférica, sobrepostas umas sobre as outras e com forte atração entre si. O pó que apresentou maior retenção de antocianinas foi o produzido com 15% de goma arábica a 140°C, sendo que este tratamento foi escolhido como sendo o mais recomendado. As isotermas de sorção do extrato de repolho roxo, obtido por extração em água com 2% de ácido cítrico, encapsulado por atomização com goma arábica (15%) foram determinadas pelo método gravimétrico a 15, 25 e 35°C para atividade de água entre 0,1 e 0,9. O modelo de GAB foi o que melhor relacionou os teores de umidade de equilíbrio e as atividades de água para

todas as temperaturas. A entalpia e a entropia diferenciais, para umidades de até 2 g de água/g de matéria seca, diminuíram até um valor mínimo negativo de 4,36 kJ/mol e 0,019 kJ/molK, respectivamente, e após aumentaram com o aumento da umidade até valores próximos da umidade livre. A partir dos valores obtidos para entalpia e entropia diferenciais, verificou-se que a teoria da compensação pode ser aplicada, sendo o processo regido pela entropia (temperatura isocinética menor que a temperatura harmônica média) e espontâneo ($\Delta G < 0$), com valores de energia livre de Gibbs de -0,48 kJ/mol. Com respeito às propriedades integrais, o *spreading pressure* aumentou com o aumento da atividade de água para todas as temperaturas, e a entalpia e a entropia integrais diminuíram com o aumento do teor de umidade, até valores próximos de 10 kJ/mol e 0,025 kJ/molK, respectivamente.

SUMMARY

Studies related to the influence of the red cabbage in human health are proving its efficiency in prevention of heart diseases as well as its effects against some types of cancer. Among the substances included in the red cabbage responsible for these properties are the glucosinolates, polyphenols and also the anthocyanins. This work studied the enzymatic inactivation and the degradation of anthocyanins, of antioxidant activity and of color of the red cabbage submitted to different bleaching conditions, as well as the drying of red cabbage extract through spray drying using gum Arabic and polydextrose with encapsulants, and the sorption isotherms of the red cabbage extract atomized with gum Arabic. The inactivation kinetics of the enzymes polyphenoloxidase, peroxidase and myrosinase, the anthocyanin degradation and the antioxidant activity and the changes in the color parameters of the red cabbage were studied during the bleaching in steam under 100°C and in water under 80°C and 90°C in periods of 1, 2, 4, 6, 8 and 10 minutes. The results indicated that the best bleaching condition was obtained in the period of 4 minutes with reduction of 97.96%, 64.22% and 47.59% in the enzymatic activity of the peroxidase, myrosinase and polyphenoloxidase respectively. In this condition, the losses of anthocyanins and antioxidant activity were of only 37.87% and 6.72%, respectively, and the increase of luminosity was of 10.7%. In the spray drying study, from the red cabbage steam bleached for 4 minutes, an extract with acidified water with 2% of citric acid was obtained. Gum Arabic and polydextrose was added to the extract as wall material in the concentration of 10% and 15%, and submitted to spray drying with inlet air temperature of 140°C and 160°C. The increase of temperature did not cause significant changes in the contents of anthocyanins and of antioxidant activity, indicating that the encapsulating agents were efficient in the protection of these compounds. The moisture content was significantly lower with gum Arabic at 15%, though with the increase of temperature an expressive reduction in these values was observed. The increment in encapsulant concentration in general promoted the raise in parameter L^* and the reduction in parameters a^* and b^* , making the samples lighter and lowering the colors red and yellow, because of the dilution of the color due to the addition of more quantity of encapsulants. Both encapsulating agents produced highly soluble powders in water, higher than 98,85%, and the gum Arabic was slightly more soluble than the polydextrose. The microscopic analysis showed that the encapsulation with gum Arabic resulted in particles with spherical shape and rugous surface, with concavities and with adherence of smaller particles in those of bigger size, while the encapsulation with the polydextrose resulted in larger particles in globular shape with spherical tendency, overlapping and attracted to each other. The powder with most retention of anthocyanins was produced with 15% of gum Arabic at 140°C, and this treatment was chosen as the most recommended. The sorption isotherms of the red cabbages extract, obtained through extraction in water with 2% citric acid and encapsulated through spray drying with gum Arabic (15%) were determined by the gravimetric method at 15°C, 25°C and 35°C for water activity between 0,1 and 0,9. The GAB model was the one that best related the equilibrium moisture content and the water activity for all the temperatures. The differential enthalpy and entropy for moisture of up to 2g of water/g in dry matter decreased to a minimum value of 4.36 kJ/mol and 0.019

kJ/molK, respectively, and then went up with the increase of moisture to values close to free moisture. From the values obtained for differential enthalpy and entropy, it was verified that the compensation theory may be applied, with process governed by the entropy (isokinetic temperature lower than harmonic temperature) and spontaneous ($\Delta G < 0$), and with values of Gibbs free energy of -0.48 kJ/mol. As for the integrated properties, *spreading pressure* increased with increment of water activity for all temperatures and the net integral enthalpy and entropy reduced with the rise in the moisture content to amounts close to 10 kJ/mol and 0.025 kJ/molK, respectively.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1	16
Figura 1 Repolho roxo	17
Figura 2 Estrutura da antocianina do repolho roxo.....	20
Figura 3 Coordenadas do <i>sistema CIEL*a*b*</i>	33
Figura 4 Representação dos 5 tipos de isotermas de sorção para alimentos descritos por BET	36
CAPÍTULO 2	41
Figura 1 Perda de atividade das enzimas polifenoxidase (a), peroxidase (b) e mirosinase (c) no repolho roxo durante o branqueamento. (▼) água 80°C; (■) água 90°C; (●) vapor 100°C; (—) modelo bifásico para PPO e mirosinase ou combinado de primeira ordem para POD	73
Figura 2 Perda do teor de antocianinas (a) e percentual de atividade antioxidante (b) no repolho roxo durante o branqueamento. (▼) água 80°C; (■) água 90°C; (●) vapor 100°C; (—) modelo combinado de primeira ordem	74
Figura 3 Análise de componentes principais do repolho roxo submetido a diferentes tratamentos de branqueamento: parâmetros de cor (<i>L*</i> , <i>IE</i> e <i>Hue</i>), parâmetros enzimáticos (PPO, POD e mirosinase/MIR), antocianinas e atividade antioxidante.....	75
Figura 4 Análise de componentes principais para o repolho roxo submetido a diferentes tratamentos de branqueamento. A = água a 80°C; B = água a 90°C; C = vapor a 100°C. 1, 2, 4, 6, 8 e 10 correspondem aos tempos de branqueamento em minutos. ST = repolho roxo fresco	75
CAPÍTULO 3	79
Figura 1 Percentual de retenção de antocianinas para os diferentes tratamentos utilizados	102
Figura 2 Percentual de atividade antioxidante para os diferentes tratamentos utilizados	102

Figura 3 Teor de umidade (g água/100g matéria seca) para os tratamentos estudados	103
Figura 4 Valores de atividade de água para os tratamentos estudados	103
Figura 5 Percentual de solubilidade para os diferentes tratamentos utilizados ..	104
Figura 6 Imagens microscópicas do extrato de repolho roxo atomizado com 10% de goma arábica a 140°C (a), 160°C (b); 15% de goma arábica a 140°C (c), 160°C (d); 10% de povidexrose a 140°C (e), 160°C (f); 15% de povidexrose a 140°C (g), 160°C (h). Aumento de 3000x.....	105
Figura 7 Análise de componentes principais dos pós com extrato de repolho roxo	106
Figura 8 Análise de componentes principais dos pós com extrato de repolho roxo atomizados com goma arábica (A10140 = 10% de goma e atomizado a 140°C; A10160 = 10% e 160°C; A15140 = 15% e 140°C e A15160 = 15% e 160°C) e com povidexrose (PA10140 = 10% e 140°C; P10160 = 10% e 160°C; P15140 = 15% e 140°C e P15160 = 15% e 160°C)	106
CAPÍTULO 4	108
Figura 1 Valores experimentais da umidade de equilíbrio em função da atividade de água e isothermas de sorção para as diferentes temperaturas estudadas. (▼) 15°C; (■) 25°C; (●) 35°C; (—) modelo de GAB 15°C; (— —) modelo de GAB 25°C; (.....) modelo de GAB 35°C	130
Figura 2 Entalpia e entropia diferenciais em função da umidade de equilíbrio. (●) entalpia; (▼) entropia	130
Figura 3 <i>Spreading pressure</i> em função da atividade de água para as diferentes temperaturas. (▼) 15°C; (■) 25°C; (●) 35°C	131
Figura 4 Entalpia e entropia integrais em função da umidade de equilíbrio. (●) entalpia; (▼) entropia	131

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1	16
Tabela 1 Composição química e conteúdo de vitaminas e minerais do repolho roxo	18
Tabela 2 Materiais encapsulantes utilizados pela indústria de alimentos	28
Tabela 3 Modelos de isotermas de sorção utilizados para o ajuste dos dados experimentais	36
CAPÍTULO 2	41
Tabela 1 Mudanças nos parâmetros de cor do repolho roxo em função do tempo, para diferentes condições de branqueamento	76
Tabela 2 Parâmetros cinéticos de inativação das enzimas polifenoloxidase, peroxidase e mirosinase sob diferentes condições de branqueamento	77
Tabela 3 Parâmetros cinéticos de degradação de antocianinas e atividade antioxidante frente aos diferentes tratamentos de branqueamento	77
Tabela 4 Parâmetros cinéticos de degradação de cor frente aos diferentes tratamentos de branqueamento	78
CAPÍTULO 3	79
Tabela 1 Parâmetros de cor do repolho roxo em pó obtido por atomização a 140 e 160°C e concentrações de goma arábica e polidextrose de 10 e 15%.	107
CAPÍTULO 4	108
Tabela 1 Modelos de isotermas de sorção utilizados para o ajuste dos dados experimentais	132
Tabela 2 Valores estimados dos coeficientes obtidos através do ajuste aos modelos de sorção	133

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	16
INTRODUÇÃO	16
1.1 Repolho roxo	17
1.2 Compostos bioativos	18
1.2.1 Antocianinas	19
1.2.2 Glicosinolatos	21
1.3 Atividade antioxidante	22
1.4 Inativação enzimática	23
1.5 Modelagem cinética	24
1.6 Encapsulação por atomização	26
1.7 Material encapsulante	30
1.7.1 Goma arábica	30
1.7.2 Polidextrose	31
1.8 Cor	32
1.9 Microestrutura	34
1.10 Isotermas de sorção	35
1.11 Objetivo geral	41
1.12 Objetivos específicos	41
 CAPÍTULO 2	 42
Cinética de inativação enzimática e de degradação de antocianinas, atividade antioxidante e cor no repolho roxo (<i>Brassica oleracea</i> L. var. <i>capitata</i> L. f. <i>rubra</i>) branqueado sob diferentes condições	42
 CAPÍTULO 3	 79
Encapsulação de antocianinas do repolho roxo (<i>Brassica oleracea</i> L. var. <i>capitata</i> L. f. <i>rubra</i>) por atomização utilizando diferentes agentes encapsulantes.....	79
 CAPÍTULO 4	 108
Isotermas de sorção do extrato de repolho roxo (<i>Brassica oleracea</i> L. var. <i>capitata</i> L. f. <i>rubra</i>) encapsulado por atomização	108

CAPÍTULO 5	133
Discussão geral.....	133
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145
APÊNDICE A	171
APÊNDICE B	182
APÊNDICE C	183

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 Repolho roxo

O repolho roxo (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L. f. *rubra*) (Figura 1) pertence à família Brassicaceae, e é um vegetal nativo da região do Mediterrâneo e do sudoeste da Europa, mas cresce em diversas regiões do mundo (Arapitsas e Turner, 2008). No Brasil, a produção está localizada predominantemente em pequenas áreas do Sul e Sudeste (Junior *et al.*, 2012).



Figura 1 - Repolho roxo

Fonte: Oliveira e Biscaro (2007)

É uma cultura que pode ser plantada o ano todo, com várias folhas que formam uma “cabeça”. O repolho deve ser semeado em bandejas e transplantado para o campo por volta de 40 dias, sendo que a colheita é feita de 3 a 5 meses após o transplante. A firmeza da cabeça é a característica usual para determinar o ponto de colheita e, neste ponto, as folhas da cobertura começam a se enrolar levemente para trás, expondo as internas, mais claras. O repolho produz normalmente de 30 a 60 toneladas de cabeças por hectare (Oliveira e Biscaro, 2007); apresenta alto percentual de água, potássio, cálcio e vitamina C (Tabela 1).

Tabela 1 – Composição química e conteúdo de vitaminas e minerais do repolho roxo

Componente	Composição
	g/100g
Energia (kcal)	31
Umidade	90,1
Proteína	1,9
Lipídeos	0,1
Carboidratos	7,2
Fibra alimentar	2,0
Cinzas	0,7
	mg/100g
Cálcio	44
Magnésio	18
Manganês	0,25
Fósforo	58
Ferro	0,5
Sódio	2
Potássio	328
Cobre	0,9
Zinco	0,3
Tiamina	0,07
Vitamina C	43,2

Fonte: Unicamp (2011)

Estudos relativos à influência de espécies de *Brassica* na saúde humana têm verificado sua atividade na prevenção de doenças cardiovasculares assim como seu efeito contra alguns tipos de câncer (Charron *et al.*, 2007; Dyrby *et al.*, 2001; Wu *et al.*, 2004). Entre as substâncias responsáveis por estas propriedades estão os glicosinolatos (van Poppel *et al.*, 1999) e os polifenóis (Cooke *et al.*, 2005; Singh *et al.*, 2006; Charron *et al.*, 2007), além das antocianinas, a classe de compostos fenólicos em maior abundância (Charron *et al.*, 2007; Dyrby *et al.*, 2001; Wu *et al.*, 2004; Wu e Prior, 2005).

1.2 Compostos bioativos

Compostos bioativos são componentes de origem animal ou vegetal que podem ser adicionados aos alimentos, como forma de suplementação visando melhorar a saúde e bem-estar dos consumidores. A indústria de alimentos tem

grande interesse nestes compostos, no entanto, como são propensos à degradação, existe a necessidade de métodos que venham a proteger os compostos ao longo do processamento e da vida de prateleira do alimento, sem alterar as propriedades sensoriais do alimento (Augustin e Sanguansri, 2008).

Diversos componentes alimentares são considerados bioativos, dentre eles as vitaminas, minerais, lipídios funcionais, probióticos, aminoácidos, peptídeos e proteínas, fitosteróis, antioxidantes e prebióticos (Wildman, 2001). São compostos muito instáveis e, independentemente da forma em que são adicionados ao alimento, é essencial que se mantenham estáveis durante o processo (Augustin e Sanguansri, 2008).

Ao escolher o alimento veículo ao qual será adicionado o composto bioativo é necessário levar em conta a solubilidade do composto no alimento, bem como a interação com os demais componentes do produto, além do fato de que sua adição pode alterar o odor, sabor e textura do alimento (Augustin e Sanguansri, 2008).

O desenvolvimento de corantes alimentares a partir de fontes naturais tem sido globalmente estudado e vem aumentando ao longo dos anos devido à busca crescente pela substituição de compostos sintéticos (Bridle e Timberlake, 1997). Os compostos fenólicos derivados de frutos e vegetais vêm sendo mais utilizados devido às suas funções bioativas (Pellegrina *et al.*, 2005; Petti e Scully, 2009).

1.2.1 Antocianinas

Antocianinas (do grego *anthos* = flor e *kyanos* = azul) são um grupo de pigmentos distribuídos amplamente na natureza, em flores, frutas e vegetais, que são responsáveis pelas suas cores brilhantes (Kong *et al.*, 2003; Dyrby *et al.*, 2001).

Em frutas e verduras, a coloração vermelho-violeta é devida principalmente à presença de antocianinas, que pertencem a classe dos flavonóides (Castañeda-Ovando *et al.*, 2009). Além da cor, que é uma característica de qualidade de grande influência para o consumidor, também há o interesse devido a suas propriedades benéficas à saúde (Rossetto *et al.*, 2002; Saint-Cricq de Gaulejac *et al.*, 1999). Estas

propriedades incluem a inibição de enzimas digestivas, indução da produção de insulina pelas células pancreáticas (Jayaprakasam *et al.*, 2005), redução de processos inflamatórios (Tall *et al.*, 2004) e proteção contra o declínio das funções cerebrais relacionado à idade (Lau *et al.*, 2006). Outra propriedade significativa é a sua capacidade antioxidante, que exerce papel muito importante na proteção contra radicais livres (Rossetto *et al.*, 2002; Saint-Cricq de Gaulejac *et al.*, 1999), doenças neurais e cardiovasculares, câncer e diabetes (Konczak e Zhang, 2004). Através do consumo de frutas vermelhas, vegetais como o repolho roxo e vinho tinto, a ingestão de antocianinas pode chegar a até 200 mg/dia (Wu *et al.*, 2006).

No repolho roxo, as principais antocianinas são baseadas em um núcleo de cianidina-3-O-diglicosídeo-5-O-glicosídeo (Fig. 2), que pode ser não-acilado, mono-acilado ou di-acilado, com ácido p-cumárico, caféico, ferúlico e sinápico (Tanchev e Timbarlake, 1969; McDougall *et al.*, 2007; Giusti *et al.*, 1999; Wu e Prior, 2005). Estas antocianinas são estáveis em uma ampla faixa de pH, sendo, portanto, muito utilizadas como corantes em alimentos (McDougall *et al.*, 2007; Giusti e Wrolstad, 2003; Stintzing e Carle, 2004). McDougall *et al.* (2007) encontraram alto conteúdo de antocianinas em extrato de repolho roxo, em torno de 137,5mg/100g de produto.

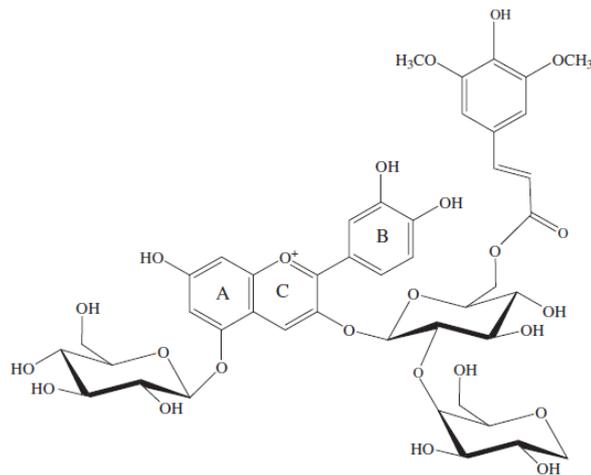


Figura 2 - Estrutura da antocianina do repolho roxo

Fonte: McDougall *et al.* (2007)

Processos térmicos em alimentos envolvem temperaturas entre 50 e 150°C, dependendo do pH do produto e da vida útil desejada. A estabilidade química das antocianinas vem sendo foco de inúmeros estudos, devido às suas abundantes aplicações, seus efeitos benéficos e seu uso como alternativa aos corantes artificiais em alimentos (Patras *et al.*, 2010). Muitos estudos revelam que a estabilidade das antocianinas não é somente função da temperatura final de processamento, mas também de fatores intrínsecos do produto e do processo como a estrutura e concentração, pH, temperatura, luz, presença de co-pigmentos, livre associação, íons metálicos, enzimas, oxigênio, ácido ascórbico, açúcares e seus produtos de degradação, proteínas e dióxido de enxofre (Francis, 1992; Rodriguez-Saona *et al.*, 1999).

A magnitude e a duração do aquecimento tem forte influência na estabilidade das antocianinas (Patras *et al.*, 2010). Sadilova *et al.* (2006) observaram que os teores de antocianinas de sabugueiro foram muito sensíveis ao tratamento térmico, pois após 3 horas de aquecimento, apenas 50% dos pigmentos ficaram retidos a 95°C. Segundo García-Viguera *et al.* (1999), a temperatura de armazenamento é um ponto crítico na perda de antocianinas durante a estocagem, pois foi observada uma degradação muito menor a 20°C se comparada a 37°C.

Assim como outros polifenóis, as antocianinas são degradadas enzimaticamente na presença da polifenoloxidase. Esta enzima pode ser inativada por suave aquecimento, sendo que diversos autores já reportaram a inclusão de uma etapa de branqueamento com aquecimento a aproximadamente 50°C como tendo efeito positivo na retenção de antocianinas (Patras *et al.*, 2010).

1.2.2 Glicosinolatos

Glicosinolatos são um grupo de glicosídeos sulfurados e são os principais metabólitos secundários promotores da saúde encontrados nos *Brassica*, como repolho roxo, brócolis, couve-flor, couve de Bruxelas e nabo, e em condimentos como a mostarda (Fahey *et al.*, 2001), que recentemente tem recebido muita atenção devido à notável atividade anticarcinogênica de seus produtos de hidrólise

majoritários, os isotiocianatos. Os glicosinolatos são quimicamente estáveis até entrar em contato com a enzima mirosinase (β -tioglucosídeo glucohidrolase, EC 3.2.1.147), que está localizada em idioblastos celulares, separada dos glicosinolatos (Andreasson *et al.*, 2001). Mirosinases são isoenzimas presentes na família *Brassicaceae*, e são glicoproteínas com diferentes graus de glicoacilação e pontos isoelétricos específicos de cada espécie (Bellostas 2008).

Durante o processamento e ingestão de *Brassicas* ocorre a ruptura das membranas celulares provocando o contato entre os glicosinolatos e a mirosinase. A mirosinase promove a hidrólise dos glicosinolatos, gerando uma aglicona intermediária instável, tioroxamato-O-sulfonato, que imediatamente é convertida em uma vasta gama de metabólitos bioativos, incluindo isotiocianatos, tiocianatos, nitrilas e cianoepitioalcanos, sendo os metabólitos voláteis associados com o sabor amargo típico dos *Brassicas* (Fenwick *et al.*, 1983).

A formação dos produtos específicos da hidrólise depende de vários fatores como o pH, íons metálicos e a presença de cofatores proteicos (Rangkadilok *et al.*, 2002). Getahun e Chung (1999) indicaram que, independentemente da ação da mirosinase, os glicosinolatos podem ser convertidos em seus compostos biologicamente ativos no trato gastrointestinal, pela ação da microflora. Estudos têm demonstrado que os isotiocianatos apresentam efeito protetor contra câncer, particularmente de bexiga, cólon e pulmão (Cartea e Velasco, 2008).

1.3 Atividade antioxidante

Estudos epidemiológicos têm indicado que o consumo frequente de frutas e vegetais reduz significativamente a incidência de doenças crônicas, devida à sua alta atividade antioxidante (He *et al.*, 2007; Cao *et al.*, 1996; Kaur e Kapoor, 2001; Kaur e Kapoor, 2002; Sánchez-Moreno *et al.*, 1998; Amin *et al.*, 2006; Cabello-Hurtado *et al.*, 2012; Deng *et al.*, 2013). Antioxidantes naturalmente presentes em frutas e vegetais, como vitaminas e compostos fenólicos, são considerados responsáveis por esses efeitos quimiopreventivos, auxiliando nos mecanismos de

defesa através da remoção de potenciais radicais livres (Saura-Calixto e Goñi, 2006).

Segundo Chaudhary *et al.*, 2014, estudos tem demonstrado que dietas ricas em vegetais crucíferos, tais como brócolis, couve de Bruxelas, repolho e couve-flor contém fitoquímicos biologicamente ativos, que podem reduzir significativamente o risco de certos tipos de câncer.

A maioria dos vegetais crucíferos é submetida a processos de cozimento ao invés de ser consumido cru, sendo o branqueamento por imersão em água fervente ou a vapor os processos mais utilizados (Maté *et al.*, 1998; Amin e Lee, 2005). A atividade antioxidante é potencialmente afetada pelas mudanças causadas durante o processamento dos alimentos e, por isso, muitos estudos têm sido focados na perda de atividade antioxidante durante o processamento e estocagem (Jiménez-Escrig *et al.*, 2001; Talcott *et al.*, 2000; Gawlik-Dziki, 2008; Korus, 2011; Mazzeo *et al.*, 2011).

1.4 Inativação enzimática

No repolho roxo a principal enzima encontrada é a mirosinase, que atua hidrolisando os glicosinolatos em metabólitos secundários responsáveis pelo seu típico sabor amargo. Durante o processamento e ingestão do repolho roxo ocorre a ruptura das membranas celulares, provocando o contato entre os glicosinolatos e esta enzima (Fenwick *et al.*, 1983). Outra enzima é a polifenoloxidase, a qual é responsável pelo aparecimento de compostos escuros, devido à polimerização oxidativa das quinonas, o que pode ser evitado utilizando métodos como tratamento térmico e alterações de pH (Schweiggert *et al.*, 2005).

A inativação enzimática de alimentos pode ser realizada através da adição de sulfito ou dióxido de enxofre, mudanças de pH (acima de 8 e/ou abaixo de 5) e tratamento pelo calor (branqueamento, acima de 45°C)(Fennema, 1996).

O branqueamento é um tratamento térmico essencial antes do processamento de qualquer vegetal por inativar principalmente enzimas, além de

ajudar na qualidade, principalmente como tratamento prévio à secagem, congelamento, fritura ou armazenamento. Esse tratamento deve ser rápido, de preferência em meio úmido (vapor ou água quente) o qual proporciona aquecimento uniforme e altas taxas de transferência de calor (Cruz *et al.*, 2006).

Segundo Fennema (1996), o branqueamento pode ser realizado em água quente, fluxo de vapor, ar quente ou com micro-ondas. O uso de água quente para a realização do branqueamento é o mais popular processo adotado comercialmente, por ser simples e econômico, porém um branqueamento prolongado resulta em perda considerável de nutrientes, como carboidratos, proteínas, minerais, vitaminas e açúcares solúveis em água, causadas principalmente por difusão ou lixiviação (Lee, 1958). Esses nutrientes são principalmente solúveis em água, resultando em maior perda no branqueamento em água quente do que no vapor. A enzima mirosinase pode ser inativada com o uso desses tratamentos, através do controle de tempo e temperatura (Schweiggert *et al.*, 2005).

1.5 Modelagem cinética

Em alimentos, a maioria das reações responsáveis pela perda da qualidade obedece à leis de cinéticas bem estabelecidas, geralmente sendo de ordem zero ou primeira ordem (Labuza, 1982; Corradini e Peleg, 2006). Oxidação de lipídeos em alimentos desidratados e escurecimento não-enzimático em cereais e produtos desidratados são exemplos de reações de ordem zero (Lopes, 2005). Degradação de cor, escurecimento enzimático em frutas e hortaliças, destruição térmica dos microrganismos e reações de oxidação de lipídeos são exemplos de reações de primeira ordem (Ahmed *et al.*, 2004; Chutintrasri e Noomhorm, 2007; Labuza, 1982).

As reações de ordem zero são aquelas em que a velocidade de conversão é independente da concentração do reagente. Dessa forma, mantendo-se as demais variáveis constantes, a velocidade de degradação de um dado produto não varia com o tempo. Para reações de ordem zero, tem-se (Chutintrasri e Noomhorn, 2007):

$$y = y_o + kt \tag{1}$$

onde y é concentração em um determinado tempo; y_0 é a concentração no tempo inicial ($t=0$); k é a constante de velocidade da reação; t é o tempo.

Para as reações que seguem o modelo cinético de primeira ordem, cuja velocidade depende da concentração do reagente, a taxa de perda da qualidade do alimento diminui de forma exponencial durante o período de armazenamento (Palazón *et al.*, 2009; Labuza, 1982). A velocidade da perda de qualidade para reações de primeira ordem é dada pela seguinte equação (Stamp e Labuza, 1983):

$$y = y_0 e^{kt} \quad (2)$$

onde y é a concentração em um determinado tempo; y_0 é a concentração no tempo inicial ($t=0$); k é a constante de velocidade da reação (min^{-1}); t é o tempo.

O desvio mais comum em relação à cinética de primeira ordem é a inativação bifásica, na qual ocorrem duas inativações de primeira ordem, explicadas pela presença de duas isoenzimas, uma mais termolábil e outra mais termoestável (Polakovic e Vrábel, 1996; Bobrovník, 2000). Neste modelo, primeiramente há um rápido decréscimo na atividade devido à inativação da enzima termolábil, seguido de um decréscimo menos acentuado correspondente à inativação da enzima mais termoestável (Ling e Lund, 1978):

$$y = a_L e^{-k_L t} + a_R e^{-k_R t} \quad (3)$$

onde y é a concentração em um determinado tempo, k_L e k_R são as constantes de velocidade das componentes termolábil e termorresistente, respectivamente, a_L e a_R são as concentrações iniciais dos componentes lábil e resistente, respectivamente, t é o tempo de branqueamento

A inativação de enzimas e microrganismos pode muitas vezes ser descrita por cinéticas de primeira ordem, na qual se assume que a inativação ocorra pela ruptura de apenas uma ligação ou estrutura. No entanto, essa hipótese é muito simples considerando que as enzimas possuem estruturas complexas e que a inativação enzimática é um processo complexo que envolve várias etapas (Shalini *et al.*, 2008).

Em alguns casos, a atividade enzimática após longo período de branqueamento, tende para uma assíntota com valor diferente de zero, e neste caso pode ser descrita satisfatoriamente pelo modelo combinado de primeira ordem (Rizvi e Tong, 1997):

$$y = b - e^{-kt} \quad (4)$$

onde y é a concentração em um determinado tempo, k é a constante de velocidade de reação, b é uma constante, t é o tempo de branqueamento.

Dados sobre o efeito do branqueamento nas propriedades físico-químicas do repolho roxo são escassos e observa-se falta de informações sobre a avaliação cinética tanto em termos de modelos empíricos como de modelos estruturados (Amin e Lee 2005; Volden *et al.*, 2008). O conhecimento sobre a cinética das propriedades físico-químicas é essencial para prever a perda de qualidade durante o processo de branqueamento e auxiliar na avaliação de condições ótimas de processamento (Jaiswal *et al.*, 2012).

No presente trabalho, foram testados os 4 modelos: de ordem zero, primeira ordem, bifásico e combinado de primeira ordem, e o melhor modelo, para cada variável, foi utilizado para o cálculo dos parâmetros cinéticos.

1.6 Encapsulação por atomização

A microencapsulação é definida como uma técnica de acondicionamento de sólidos, líquidos ou gases em cápsulas, que irão liberar seus compostos ativos em determinadas condições específicas (Fang e Bhandari, 2010). O material encapsulado ou de núcleo pode ser puro ou uma mistura de componentes. O material de encapsulamento, de revestimento, barreira ou de parede pode ser feito de açúcares, gomas, proteínas, polissacarídeos naturais ou modificados, lipídios e polímeros sintéticos (Mozafari, 2006). O principal objetivo do encapsulamento é proteger o material de núcleo de condições ambientais adversas, tais como os efeitos indesejáveis da luz, umidade e oxigênio, contribuindo assim para o aumento

da vida útil do produto, além de promover uma liberação controlada do componente ativo encapsulado (Shahidi e Han, 1993).

Várias técnicas são usadas para encapsulamento, e em geral, depende de três passos: (1) assegurar a formação da parede em torno do material a ser encapsulado, (2) assegurar que o vazamento indesejado não ocorra, (3) assegurar que materiais indesejáveis sejam mantidos de fora (Mozafari *et al.*, 2008). Algumas das técnicas atualmente utilizadas são: secagem por atomização (pulverização), extrusão, revestimento em leito fluidizado, coacervação, separação centrífuga de suspensão, liofilização, entre outras (Augustin e Hemar, 2009; Champagne e Fustier, 2007). Na indústria de alimentos, o processo mais utilizado é a encapsulação por *spray dryer* (atomização), que é um método econômico de preservação de corantes naturais por aprisionamento em um material de parede (Cai e Corke, 2000).

Na indústria de alimentos, as principais aplicações do encapsulamento são para proteger o material de núcleo da degradação, reduzindo sua reatividade no meio exterior, reduzir a taxa de evaporação ou de transferência do material de núcleo para o exterior, modificar as características do material original a fim de facilitar a manipulação, adaptar a liberação do material de núcleo em um determinado tempo, mascarar um sabor ou *flavor* indesejável do material de núcleo, facilitar a diluição do material de núcleo quando são requeridas pequenas quantidades, e auxiliar na separação dos componentes da mistura de modo que um não reaja com o outro. Os ingredientes alimentares mais comumente encapsulados são compostos antioxidantes, acidulantes, aromatizantes, edulcorantes, corantes, lipídios, vitaminas, minerais, enzimas e microrganismos (Shu *et al.*, 2006; Shahidi e Han, 1993).

Um fator importante para o bom desenvolvimento das microcápsulas é a escolha do material de barreira, que deve satisfazer critérios necessários tais como resistência mecânica, compatibilidade com o alimento, liberação térmica ou dissolução apropriada e tamanho de partícula desejado (Gharsallaoui *et al.*, 2007).

Gomas são muito utilizadas como material de parede para microencapsulação devido a sua capacidade de formar película e de estabilização de emulsões. Uma das mais utilizadas é a goma arábica, que é um polímero formado por

aproximadamente 2% de proteína, o que confere boas propriedades emulsificantes (Schmitt *et al.*, 1999). Carboidratos como amidos, xarope de milho e maltodextrinas também tem sido amplamente utilizados (Gharsallaoui *et al.*, 2007); são considerados bons agentes de encapsulação, pois apresentam baixa viscosidade e boa solubilidade (Yoshii *et al.*, 2001). Na Tabela 2, encontram-se diferentes materiais utilizados como agentes encapsulantes pela indústria de alimentos.

Tabela 2 – Materiais encapsulantes utilizados pela indústria de alimentos

Classe	Tipos de materiais
Proteínas	Proteínas do leite (caseína, soro)
	Proteínas da soja
	Proteínas do trigo
	Proteínas do ovo
	Proteínas hidrolisadas
Carboidratos	Açúcares (glicose, frutose, galactose, maltose, sacarose, sólidos de xarope de milho)
	Amido e produtos do amido (maltodextrinas, dextrinas, amido resistente, amido modificado)
	Gomas (ágar, alginato, carragena, acácia, arábica, pectina, guar)
	Carboximetilcelulose
	Quitosana
	Ciclodextrinas
Lipídeos	Gorduras e óleos naturais
	Gorduras fracionadas
	Mono e diglicerídeos
	Fosfolipídeos
	Ceras (abelha, carnaúba)

Fonte: Augustin e Sanguansri (2008)

O encapsulamento por *spray dryer* tem sido utilizado em alimentos desde a década de 50, sendo uma técnica econômica, flexível, de operação contínua e que produz partículas de alta qualidade, além de ser o método de microencapsulação

mais amplamente utilizado para preparação de produtos desidratados e produção de aditivos e sabores estáveis (Gharsallaoui *et al.*, 2007). Se comparada à liofilização, a secagem por atomização é de 30 a 50 vezes mais barata (Desobry *et al.*, 1997).

A secagem por atomização ocorre em três etapas básicas: preparação da dispersão ou emulsão a ser processada, homogeneização da dispersão e atomização da massa dentro da câmara de secagem. Materiais de parede como amido modificado, maltodextrina, gomas ou outras substâncias são hidratados e homogeneizados juntamente com o material de núcleo. A mistura então é colocada em atomizador, no qual é pulverizada através de um bico, formando partículas esféricas que variam de 10 a 100 μ m (Gharsallaoui *et al.*, 2007).

Os principais fatores a serem observados a fim de obter uma maior eficiência durante a secagem por atomização são a temperatura de alimentação e a temperatura de entrada e saída do ar. A temperatura de alimentação pode modificar a viscosidade da solução, alterando sua fluidez e a capacidade de ser homogeneamente pulverizada. Quando a temperatura de operação é aumentada, a viscosidade e o tamanho das partículas diminuem, no entanto, temperaturas elevadas podem causar volatilização ou degradação de compostos sensíveis ao calor (Liu *et al.*, 2004).

Além disso, também é importante regular adequadamente a temperatura e o fluxo de entrada de ar, pois este é diretamente proporcional à taxa de secagem da microcápsula e ao teor final de água (Zbicinski *et al.*, 2002). Se a temperatura de entrada de ar for baixa, pode ocorrer a formação de microcápsulas com membranas de alta densidade, alto conteúdo de água, baixa fluidez e tendência à aglomeração. No entanto, uma temperatura elevada pode provocar uma evaporação excessiva, resultando em fissuras na membrana, que promovem a liberação prematura e degradação do material encapsulado, além da perda de compostos voláteis (Zakarian e King, 1982).

A temperatura de saída de ar é muito difícil de ser prevista com antecedência para um determinado produto, pois depende das características de secagem do material. Também não pode ser diretamente controlada uma vez que depende da temperatura de entrada de ar. No entanto, estima-se que a temperatura ideal de

saída de ar para a microencapsulação de ingredientes alimentares seja entre 50 e 80°C (Gharsallaoui *et al.*, 2007).

Uma desvantagem da secagem por atomização é o limitado número de materiais de parede disponíveis, uma vez que o material de envolvimento deve ser solúvel em água a um nível aceitável. Maltodextrinas são amplamente utilizadas para encapsulação de sabores e polifenóis, podendo também ser efetivamente misturadas com goma arábica para uso como material de parede (Bhandari, 2007). Outra desvantagem é a formação de um pó muito fino ao final do processo, sendo que, às vezes, torna-se necessária a realização de outro processamento, tal como a aglomeração, que consiste em criar pontes sólidas entre as partículas individuais, aumentando o seu diâmetro e formando estruturas com mais poros (Gharsallaoui *et al.*, 2007; Turchiuli *et al.*, 2005).

A escolha do material de parede para a microencapsulação por atomização é muito importante, pois influencia na eficiência do processo e define a estabilidade da microcápsula. Os critérios para a seleção do material de revestimento são baseados nas propriedades físico-químicas tais como solubilidade, massa molar, transição vítrea, cristalinidade, difusividade, capacidade de formação de película e propriedades emulsificantes. Além disso, os custos também devem ser considerados. Muitos materiais possuem estas propriedades, porém, o número de materiais aprovados para a utilização em alimentos ainda é limitado (Gharsallaoui *et al.*, 2007).

1.7 Material encapsulante

1.7.1 Goma arábica

A goma arábica ou goma acácia é um exsudado vegetal natural de acácias e compreende um complexo de heteropolissacarídeos com uma estrutura complexa altamente ramificada. Sua cadeia principal é composta por unidades D-galactopiranosose, unidas através de ligações β -D-glicosídicas (1 \rightarrow 3). As cadeias laterais com estruturas químicas diferentes estão ligadas à cadeia principal por ligações β -(1 \rightarrow 6) (Verbeken *et al.*, 2003).

É uma fonte nativa de fibra solúvel e apresenta propriedades nutricionais com grandes benefícios à saúde, como seu efeito prebiótico, sua alta tolerância digestiva e seu impacto benéfico no índice glicêmico do produto final. Possui baixo valor calórico e, por ser não-cariogênica, é considerada adequada para diversas formulações de alimentos funcionais (bebidas, barras de cereais, produtos extrusados, etc.) (Badreldin *et al.*, 2009).

A goma arábica é considerada tecnologicamente como um material encapsulante por excelência, sendo que entre suas propriedades destacam-se a capacidade de formação de emulsões, a formação de filmes nas interfaces, a baixa higroscopicidade, a baixa viscosidade e as propriedades sensoriais pouco marcadas (Madene *et al.*, 2006).

De acordo com Krishnan *et al.* (2005), a goma arábica foi o melhor material de parede para o encapsulamento de oleorresina de cardamomo quando comparada a maltodextrinas e amido modificado. Também foi relatado que a goma arábica é um bom material de parede para encapsulamento de oleorresina de cominho através de *spray drying* (Kanakdande *et al.*, 2007).

1.7.2 Polidextrose

A polidextrose é um polímero solúvel em água, formado por unidades de glicose, unidas por ligações $\alpha(1\rightarrow6)$, contendo como grupo terminal o sorbitol e/ou ligações monoésteres de ácido cítrico (Gomes *et al.*, 2007). É produto da condensação da dextrose, obtido a vácuo e em altas temperaturas, com ácido cítrico (catalisador) e sorbitol (agente plastificante) (Pinheiro e Penna, 2004).

É uma fibra alimentar altamente solúvel, com alta higroscopicidade, resistente a altas temperaturas e bem tolerada pelo organismo (Rosenthal, 1995). É incolor e não apresenta sabor residual, sendo também altamente estável dentro de uma ampla faixa de pH, temperatura, condições de processamento e estocagem (Jie *et al.*, 2000).

Atua em alimentos melhorando a textura, como estabilizante e espessante, além de umectante. Como qualquer outra fibra solúvel, atua diminuindo o nível de colesterol e de glicose no sangue, sendo muito usada para produzir dietas de baixas calorias (Montenegro *et al.*, 2008).

Uma grande vantagem é seu baixo valor calórico em relação aos carboidratos, apenas 1 kcal/g. Além disso, oferece os benefícios fisiológicos característicos de fibras dietéticas solúveis, como a produção de ácidos graxos de cadeia curta, redução do tempo de trânsito intestinal, diminuição da produção de substâncias carcinogênicas, assim como manutenção da microbiota intestinal (Gomes, 2007; Pronczuk e Hayes, 2006). Pode ser considerada prebiótica, pois estimula o crescimento de lactobacilos e bifidobactérias e a fermentação contínua ao longo do cólon, promovendo a redução do pH fecal e a produção de ácidos graxos de cadeia curta, como o butirato, que pode reduzir riscos de câncer (Jie *et al.*, 2000).

É parcialmente metabolizada no organismo e no máximo 1% da quantidade ingerida passa através da membrana intestinal; sendo que aproximadamente 50% é eliminada com as fezes e 30% é metabolizada em ácidos voláteis e dióxido de carbono (Pinheiro e Penna, 2004).

1.8 Cor

O processamento térmico é um dos mais importantes métodos de conservação de alimentos, no entanto, durante o processo, o alimento exposto a altas temperaturas pode ter sua qualidade afetada, sendo suscetível à degradação de cor. A cor é considerada um dos mais importantes atributos do alimento, porque é o primeiro julgamento de qualidade feito pelo consumidor no local de venda e influencia diretamente na aceitabilidade do produto (Maskan, 2001). Durante o processamento térmico, muitas reações podem afetar a cor, sendo as mais comuns a degradação de pigmentos, especialmente carotenóides e clorofilas, e reações de escurecimento enzimático e não-enzimático (Barreiro *et. al.*, 1997). Outros fatores que afetam a cor incluem o pH, a acidez, o tempo e a temperatura do processo. A fim de minimizar a deterioração da cor, tem-se utilizado pré-tratamentos como o

branqueamento, que atua inativando enzimas de escurecimento, além de enzimas responsáveis pela alteração do sabor e amolecimento dos tecidos (Rejano et. al, 1997).

Uma das técnicas usadas para observar as mudanças de cor nos alimentos é a sua medição através de aparelhos específicos que iluminam a amostra e medem a energia luminosa refletida ou transmitida pela superfície (Lozano e Ibarz, 1996).

O sistema tridimensional CIEL*a*b* fornece três coordenadas retangulares que permitem ao observador determinar com exatidão a cor da amostra. Na Fig. 3 pode-se observar as coordenadas do sistema CIEL*a*b*, no qual o eixo x corresponde às cores que variam do verde (-a*=-60) ao vermelho (+a*=+60), o eixo y corresponde às cores que variam do azul (-b*=-60) ao amarelo (+b*=+60) e o eixo z corresponde à luminosidade (L*) que varia de 0 (preto absoluto) a 100 (branco total) (Wendt, 2006).

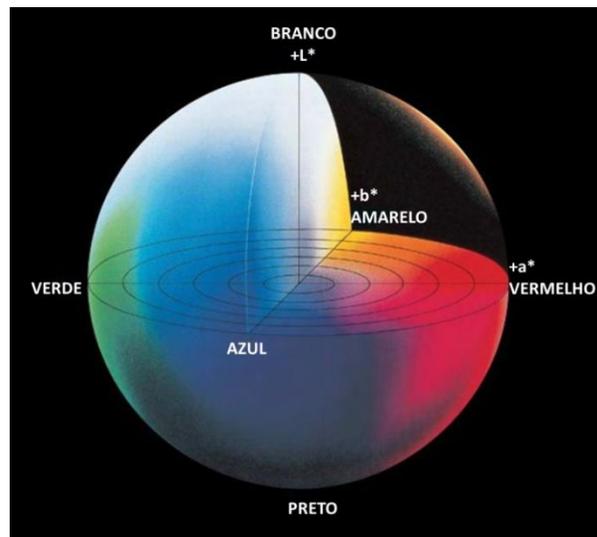


Figura 3 - Coordenadas do sistema CIEL*a*b*

Fonte: Konica Minolta (1998)

Os parâmetros $L^*a^*b^*$ podem ser utilizados para calcular *Chroma* (Equação 5), ângulo *Hue* (Equação 6) e índice de escurecimento (*IE*) (Equação 7) durante o branqueamento (Palou et al., 1999).

$$Chroma = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (5)$$

$$Hue = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (6)$$

$$IE = \frac{[100(x - 0,31)]}{0,17} \quad (7)$$

onde

$$x = \frac{(a^* + 1,75L^*)}{5,645L^* + a^* - 3,012b^*}$$

1.9 Microestrutura

O conhecimento da microestrutura dos alimentos é fundamental para se entender as suas propriedades, podendo-se desta forma descrever, prever e controlar seu comportamento e a organização de seus componentes. Os métodos para o processamento de alimentos podem ser baseados no conceito de que mudanças na microestrutura afetam as propriedades do produto. Desse modo, para entender essas relações estrutura-propriedade são utilizadas técnicas de análise de microestrutura como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Aguilera, 2005).

Na MEV, um feixe de elétrons é disparado na superfície da amostra e a imagem obtida é baseada nos elétrons que são dispersos de volta a partir da superfície (El-Bakry e Sheehan, 2014). É muito útil na investigação da estrutura de amostras orgânicas, porém, estas amostras não condutoras devem ser previamente metalizadas para poderem ser visualizados por esta técnica (Ogura, 2008). A metalização consiste na precipitação a vácuo de uma película micrométrica de material condutor (ouro) sobre a superfície do material, possibilitando a condução da corrente elétrica (Duarte *et al.*, 2003). As imagens geradas pela técnica de MEV possuem bom foco e intensidade e são relativamente fáceis de serem entendidas (Danilatos, 1993).

A MEV destina-se basicamente ao exame de superfície das amostras, sendo que as superfícies internas das amostras também podem ser visualizadas, desde que estejam previamente fraturadas e expostas. Uma ampla faixa de aumento pode ser usada (20x-100.000x) e a MEV pode alcançar uma profundidade de campo aproximadamente 500 vezes maior que a microscopia ótica.

1.10 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção relacionam atividade de água com a umidade de equilíbrio dos alimentos à temperatura constante (Lomauro *et al.*, 1985). São de extrema importância na área de alimentos, pois podem ser utilizadas para prever mudanças na estabilidade dos alimentos, determinar métodos de estocagem, selecionar embalagens e ingredientes e otimizar equipamentos de secagem (Stencl, 2004).

As isotermas são úteis para determinar propriedades termodinâmicas, que relacionam a interação entre os componentes do alimento e a água, tais como calor total de sorção (Δh), entropia diferencial (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) (Pedro *et al.*, 2010).

De acordo com Brunauer, Emmett e Teller (BET)(Brunauer *et al.*, 1938), existem basicamente 5 tipos de isotermas, mostradas na Figura 4, e descritas a seguir conforme Mathlouthi e Rogé (2003).

Tipo I – isoterma de Langmuir, obtida pela adsorção de gás na camada monomolecular em sólidos porosos.

Tipo II – isoterma sigmóide, obtida por produtos solúveis e representada por uma curva assintótica.

Tipo III – isoterma de Flory-Huggins, ocorre pela adsorção de um solvente ou substâncias como glicerol, abaixo da temperatura de transição vítrea.

Tipo IV – descreve a adsorção gerada por um sólido hidrofílico até máxima hidratação dos sítios de adsorção.

Tipo V – isoterma de adsorção multicamada de BET, observada pela adsorção de vapor de água, relacionada aos Tipos II e III.

Sendo que as isotermas mais encontradas em alimentos são as do Tipo II e III.

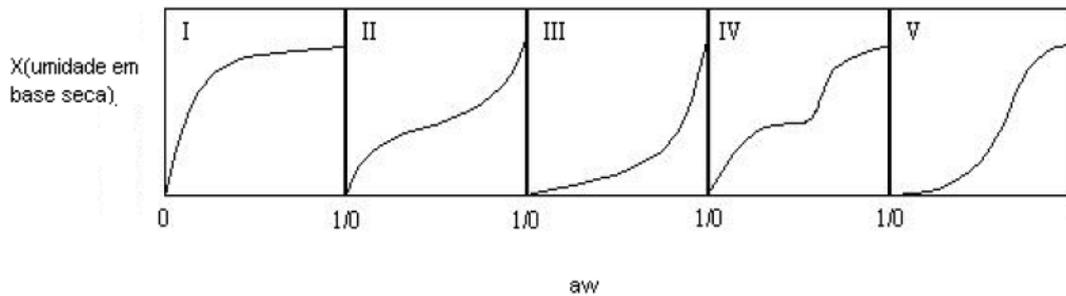


Figura 4 - Representação dos 5 tipos de isotermas de sorção para alimentos descritos por BET

Fonte: Mathlouthi e Rogé (2003)

Para estimar as condições de equilíbrio de sorção para materiais biológicos são utilizadas equações teóricas, empíricas e semi-empíricas. A Tabela 3 apresenta os modelos utilizados no presente trabalho.

Tabela 3 – Modelos de isotermas de sorção utilizados para o ajuste dos dados experimentais

Nome da equação	Equação
GAB (Van der Berg, 1985)	$X = \frac{Xm \cdot C \cdot K \cdot aw}{(1 - K \cdot aw)(1 - K \cdot aw + C \cdot K \cdot aw)} \quad (8)$
Oswin (Lomauro <i>et al.</i> , 1985)	$X = A \left(\frac{aw}{1 - aw} \right)^B \quad (9)$
Chung & Pfof (1967)	$\ln(aw) = -A \exp(-B \cdot X) \quad (10)$
Henderson (1952)	$(1 - aw) = \exp(-A \cdot X^B) \quad (11)$
Smith (1947)	$X = A + [B \cdot \log(1 - aw)] \quad (12)$
Halsey (1948)	$aw = \exp\left(-\frac{A}{X^B}\right) \quad (13)$

X – umidade de equilíbrio (g água/g de sólidos secos); aw – atividade de água; Xm – umidade de monocamada; A, B, C, K – constantes das equações

O conhecimento dos dados de sorção é importante para muitos aspectos relacionados à tecnologia de alimentos como a previsão da estabilidade microbiológica, enzimática e química, seleção de materiais de embalagem, design de processos de secagem e concentração, assim como auxiliar na escolha das melhores condições para armazenamento (Mrad *et al.*, 2012).

As propriedades de sorção de umidade em alimentos são influenciadas pela composição, processamento, temperatura e umidade relativa (Iglesias e Chirife, 1976). O efeito da temperatura nas isotermas de sorção tem grande importância uma vez que os alimentos são expostos a várias temperaturas durante o processamento e armazenamento, o que pode afetar a mobilidade da molécula de água e o equilíbrio dinâmico entre vapor e fase adsorvida (Al-Muhtaseb *et al.*, 2004).

As propriedades termodinâmicas dos alimentos relacionam a concentração de água no alimento com sua pressão parcial em equilíbrio, que é fundamental na análise dos fenômenos de transporte de calor e massa durante a desidratação (Aviara *et al.*, 2002); determinam o ponto final até o qual o alimento pode ser desidratado de forma a obter um produto estável, com uma umidade ótima e a quantidade mínima de energia requerida para remover uma determinada quantidade de água do alimento (Arslan e Togrul, 2005).

Alguns parâmetros termodinâmicos podem ser estimados a partir das isotermas de sorção, e esta informação é útil para entender a ligação físico-química da água quando o produto é submetido a diferentes temperaturas e umidades relativas (Azuara e Beristain, 2006). Propriedades como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs são úteis para explicar as reações e fenômenos a nível molecular nos materiais. Estas propriedades representam a quantidade de energia, a ordem ou estado de excitação e o equilíbrio químico das moléculas dentro do material, respectivamente (Brovchenko e Oleinikowa, 2008).

A entalpia diferencial ou calor de sorção (Δh) fornece a energia requerida para remover a umidade de um alimento (força da ligação água-sólido) (Aviara *et al.*, 2004). A entropia diferencial (ΔS) de um material está relacionada com o número de sítios de sorção disponíveis a um nível específico de energia (Madamba *et al.*, 1996). Além disso, o conceito de ordem/desordem, útil para a interpretação de

processos que ocorrem durante a sorção de umidade, tais como dissolução, cristalização e inchaço, está relacionada com a entropia (Aviara *et al.*, 2002). A energia livre de Gibbs (ΔG) indica a afinidade dos adsorventes pela água e se a adsorção ocorre como um processo espontâneo (Telis *et al.*, 2000).

A entalpia diferencial Δh (J/mol) e a entropia diferencial ΔS (J/mol.K) podem ser determinados utilizando a equação de Clausius-Clapeyron (Tsami, 1991):

$$\Delta h = -R \left[\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial (1/T)} \right]_x \quad (14)$$

Após integração, a Eq. (15) relaciona a entalpia diferencial e a entropia com o teor de umidade de equilíbrio constante.

$$\ln(a_w)_x = - \frac{\Delta h}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (15)$$

onde R representa a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K), T é a temperatura absoluta (K), a_w e atividade de água e X a umidade de equilíbrio (g água/g sólidos secos).

A partir da análise de regressão de $\ln(a_w)$ em função de $1/T$, à umidade constante, são obtidos os coeficientes angular e linear representados por $-\Delta h/R$ e $\Delta S/R$, respectivamente, a partir dos quais são determinadas a entalpia diferencial (Δh) e a entropia diferencial (ΔS), respectivamente (McMinn e Magee, 2003).

A teoria da compensação entalpia-entropia (ou teoria isocinética) é usada para avaliar fenômenos físicos e químicos como as reações de sorção, e propõe uma relação linear entre Δh e ΔS (McMinn *et al.*, 2005). A partir desta relação pode ser obtida a energia livre de Gibbs (Beristain *et al.*, 1996; Telis *et al.*, 2000):

$$\Delta h = T_\beta \cdot \Delta S + G_\beta \quad (16)$$

onde T_β é a temperatura isocinética (K), que representa a temperatura na qual todas as reações ocorrem na mesma velocidade, e ΔG é a energia livre de Gibbs (J/mol). Ambas as funções são calculadas por análise de regressão linear.

Krug *et al.* (1976) recomendaram um teste para validar a teoria da compensação que consiste em comparar a temperatura harmônica média (T_{hm}) com a temperatura isocinética, sendo que se $T_{\beta} \neq T_{hm}$ a teoria pode ser aplicada. A T_{hm} é definida como:

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_1^n \left(\frac{1}{T}\right)} \quad (17)$$

As propriedades integrais permitem a interpretação qualitativa do fenômeno de sorção. Descrevem o grau de desordem e o movimento desordenado das moléculas de água, além da energia envolvida nos processos de sorção. Estas funções derivam-se da primeira lei da termodinâmica, aplicada para o material adsorvente puro (Rizvi, 1986).

A entalpia integral (Δh_{int}) indica a força da ligação das moléculas de água com as partículas do alimento e pode ser uma medida da afinidade água-alimento (Aviara *et al.*, 2004). Variações na entalpia integral também podem fornecer informações da medida da mudança de energia após a mistura das moléculas de água com o adsorvente durante o processo de sorção (Telis *et al.*, 2000). Por outro lado, a entropia integral (ΔS_{int}) descreve o grau de desordem ou aleatoriedade do movimento das moléculas de água, além de quantificar a mobilidade das moléculas de água adsorvidas (Mazza e LeMaguer, 1978).

A entalpia integral (Δh_{int}) pode ser obtida de forma semelhante ao cálculo da entalpia diferencial, porém mediante o emprego da propriedade denominada *spreading pressure* (φ) ao invés do teor de água de equilíbrio (X). O *spreading pressure* (φ) representa a energia livre na superfície de adsorção e pode ser considerado como a diferença na tensão superficial entre os sítios de sorção disponíveis no sólido e as moléculas adsorvidas (Al-Muhtaseb *et al.*, 2004b).

O cálculo do *spreading pressure* (φ , em KJ/m²) pode ser determinado de acordo com o procedimento analítico descrito por Iglesias e Chirife (1976) e Fasina *et. al* (1999):

$$\varphi = \frac{K_B \cdot T}{A_m} \cdot \int_0^{a_w} \frac{X}{X_m \cdot a_w} \cdot d(a_w) \quad (18)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K); A_m é a área superficial de uma molécula de água ($1,06 \times 10^{-19}$ m²); X_m é a umidade de monocamada e X é a umidade de equilíbrio (Mazza, 1980).

O valor de $a_w=0$ torna a integral da Eq. (18) indeterminada. Dessa forma, o limite inferior deve ser considerado como $a_w=0,05$ (Iglesias *et al.*, 1976). Após a substituição da equação de GAB (Eq. 8) na Eq. (18) e integrando, o *spreading pressure* pode ser calculado por:

$$\varphi = \frac{K_B T}{A_m} \cdot \ln \left[\frac{1 + C \cdot k \cdot a_w - k \cdot a_w}{1 - k \cdot a_w} \right]_{0,05}^{a_w} \quad (19)$$

Para cada isoterma, com os valores de φ obtidos na Eq. (19) em função da a_w , os dados foram ajustados à seguinte equação:

$$\varphi = \frac{d \cdot e \cdot f \cdot a_w}{(1 - f \cdot a_w)(1 - f \cdot a_w + e \cdot f \cdot a_w)} \quad (20)$$

onde d , e e f são as constantes do modelo.

A seguir, a Eq. (21) foi usada para obter os valores de a_w na condição de *spreading pressure* constante (Aviara *et al.*, 2004):

$$a_w = \frac{2 + e(d/\varphi - 1) - \left[\left(2 + e(d/\varphi - 1) \right)^2 - 4(1 - e) \right]^{1/2}}{2 f (1 - e)} \quad (21)$$

Os valores de entalpia e entropia integrais foram calculados pela equação (Hill e Rizvi, 1982):

$$\ln(a_w)_\varphi = -\frac{\Delta S_{int}}{R} - \frac{\Delta h_{int}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (22)$$

1.11 Objetivo geral

Separar os compostos bioativos do repolho roxo e encapsulá-los por atomização usando material prebiótico.

1.12 Objetivos específicos

- Estudar a cinética de inativação das enzimas peroxidase, polifenoloxidase e mirosinase, de degradação de antocianinas e atividade antioxidante e de cor no repolho roxo durante o branqueamento em água a 80 e 90°C e vapor a 100°C.
- Extrair antocianinas do repolho roxo e encapsular com goma arábica e povidexose, nas concentrações de 10 e 15%.
- Caracterizar os produtos desidratados por atomização por meio de análises físico-químicas e microscópicas.
- Elaborar as isotermas de sorção do extrato de repolho roxo encapsulado por atomização e calcular as propriedades termodinâmicas diferenciais e integrais.

CAPÍTULO 2

Cinética de inativação enzimática e de degradação de antocianinas, atividade antioxidante e cor no repolho roxo (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L. f. *rubra*) branqueado sob diferentes condições

Artigo a ser submetido para publicação na revista *Food and Bioprocess Technology*.

Cinética de inativação enzimática e de degradação de antocianinas, atividade antioxidante e cor no repolho roxo (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L. f. *rubra*) branqueado sob diferentes condições

Anahi Bernstein & Caciano Pelayo Zapata Noreña*

Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil, Av. Bento Gonçalves, n° 9500, CEP 91501-70.

** Correspondente: Fax: +55-51-33087048; e-mail: czapatan@ufrgs.br*

Resumo

A cinética de inativação das enzimas polifenoloxidase, peroxidase e mirosinase, a degradação de antocianinas e atividade antioxidante e as mudanças nos parâmetros de cor do repolho roxo foram estudadas durante o branqueamento em vapor a 100°C e em água a 80 e 90°C, em tempos de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 minutos. Os resultados indicaram que a melhor condição de branqueamento foi obtida no vapor por 4 minutos, com redução de 97,96%, 64,22% e 47,59% na atividade enzimática da peroxidase, mirosinase e polifenoloxidase respectivamente, sendo que nesta condição as perdas de antocianinas e atividade antioxidante foram de 37,87% e 6,72%, respectivamente, e o aumento na luminosidade de 10,7%. As constantes de velocidade de reação aumentaram para todas as enzimas com o aumento da temperatura de branqueamento, sendo que para as antocianinas, atividade antioxidante, índice de escurecimento e *Hue* a constante de velocidade de reação foi menor para o vapor. A medida que diminuiu o teor de antocianinas, as amostras se tornaram menos avermelhadas, menos azuis e mais claras, com perda da atividade antioxidante. A análise multivariada mostrou uma forte correlação entre o teor de antocianinas e a atividade antioxidante, bem como das enzimas com os parâmetros de cor.

Palavras-chave repolho roxo, inativação enzimática, antocianinas, atividade antioxidante, cor

Introdução

Estudos relativos à influência de vegetais crucíferos, como o repolho roxo, na saúde humana têm verificado sua atividade na prevenção de doenças cardiovasculares assim como seu efeito contra alguns tipos de câncer (Charron et al. 2007; Dyrby et al. 2001; Wu et al. 2004).

Entre as substâncias presentes no repolho roxo responsáveis por estas propriedades estão os glicosinolatos (van Poppel et al. 1999) e os polifenóis (Cooke et al. 2005; Singh et al. 2006; Charron et al. 2007), além das antocianinas, a classe de compostos fenólicos em maior abundância (Charron et al. 2007; Dyrby et al. 2001; Wu et al. 2004; Wu e Prior 2005).

A maioria dos vegetais crucíferos é submetida a processos de cozimento ao invés de ser consumido cru, sendo o branqueamento por imersão em água fervente ou a vapor os mais utilizados (Maté et al. 1998; Amin e Lee 2005). O branqueamento é um tratamento térmico essencial a ser aplicado em frutas e vegetais, previamente à secagem, congelamento, fritura ou armazenamento, com o intuito de inativar enzimas e auxiliar na qualidade organoléptica final (Cruz et al. 2006).

Entretanto, o branqueamento prolongado resulta em perda considerável de nutrientes, como carboidratos, proteínas, minerais, vitaminas e açúcares solúveis em água, causadas principalmente pelo calor e, no caso de emprego de água quente, também pela difusão ou lixiviação (Lee 1958). A atividade antioxidante é potencialmente afetada e, por isso, muitos estudos têm sido focados na perda de atividade antioxidante durante o processamento e estocagem (Jiménez-Escrig et al. 2001; Talcott et al. 2000; Gawlik-Dziki 2008; Korus 2011; Mazzeo et al. 2011).

No repolho roxo a principal enzima encontrada é a mirosinase, que atua hidrolisando os glicosinolatos em metabólitos secundários responsáveis pelo seu típico sabor amargo. Durante o processamento e ingestão do repolho roxo ocorre a ruptura das membranas celulares, provocando o contato entre os glicosinolatos e esta enzima (Fenwick et al. 1983). Outra enzima é a polifenoloxidase, a qual é responsável pelo aparecimento de compostos escuros, devido à polimerização oxidativa das quinonas, o que pode ser evitado utilizando métodos como tratamento térmico e alterações de pH (Schweiggert et al. 2005).

Dados sobre o efeito do branqueamento nas propriedades físico-químicas do repolho roxo são escassos e observa-se falta de informações sobre a avaliação cinética tanto em termos de modelos empíricos como de modelos estruturados (Amin e Lee 2005; Volden et al. 2008). O conhecimento sobre a cinética das propriedades físico-químicas é essencial para prever a perda de qualidade durante o processo de branqueamento e auxiliar na avaliação de condições ótimas de processamento (Jaiswal et al. 2012).

O objetivo do presente trabalho foi estudar a cinética de inativação das enzimas polifenoloxidase (PPO), peroxidase (POD) e mirosinase, nas fatias de repolho roxo durante branqueamento em água a 80 e 90°C e em vapor a 100°C, em diferentes tempos. As alterações no teor de antocianinas e na atividade antioxidante e a variação de cor, durante o branqueamento, também foram investigadas.

Material e Métodos

Material

O repolho roxo foi adquirido na Central de Abastecimento do Rio Grande do Sul (CEASA) em Porto Alegre. As cabeças de repolho foram selecionadas considerando a

ausência de injúrias visuais e infecções, lavadas, secas e armazenadas em sacos perfurados de polietileno à temperatura de refrigeração (7°C) até o momento do processamento.

Procedimento experimental

Para a inativação enzimática, o repolho roxo foi ralado em fatias de aproximadamente 0,5 cm de espessura e submetido ao processo de branqueamento em água e a vapor, conforme descrito por Volden et al. (2008), Teisson (1979) e Hultin et al. (1966). O branqueamento em água consistiu em colocar 20g de repolho ralado em um cesto dentro de um banho com 1 litro de água previamente aquecido a 80 e 90°C. Para o branqueamento a vapor, o repolho ralado foi distribuído uniformemente sobre uma cesta de metal e colocado dentro de uma autoclave gerando vapor a 100°C à pressão atmosférica. Foram empregados os tempos de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 minutos para ambos os casos. Após o branqueamento, as amostras foram rapidamente acondicionadas em sacos plásticos e resfriadas em banho de gelo. Nesta etapa foi avaliado o efeito do tempo e da temperatura de branqueamento na inativação enzimática da PPO, POD e mirosinase, bem como a degradação de antocianinas e da cor, e a perda de atividade antioxidante.

Preparação dos extratos enzimáticos

O extrato das enzimas PPO e POD foi preparado seguindo a metodologia descrita por Fante e Noreña (2012), que consistiu em triturar as amostras em processador de alimentos juntamente com solução tampão fosfato 0,05M (pH 7,0), em temperatura máxima de 4°C, na proporção de 1:5 para a PPO e 1:12 para a POD. Posteriormente, a suspensão foi filtrada a vácuo para retirada de partículas grossas e o filtrado foi centrifugado a 1680g por 10 minutos a 4°C (Centrífuga, Sigma 4K15, Alemanha). O sobrenadante foi novamente filtrado a vácuo em papel filtro Whatman n°01, obtendo-se assim o extrato enzimático.

Para a enzima mirosinase, o repolho branqueado foi triturado em um processador de alimentos e a suspensão foi filtrada a vácuo em papel filtro Whatman nº01. O filtrado foi dividido em duas partes: (1) o extrato bruto e (2) o extrato inativado, que foi submetido a aquecimento em banho a 100°C por 15 minutos, para inativação da enzima, a fim de ser usado na diluição do extrato bruto (Oerlemans et al. 2006). 20µL do extrato bruto foi diluído em 1mL do extrato inativado, obtendo-se o extrato enzimático final utilizado nas análises.

Atividade da enzima peroxidase

A atividade da POD foi determinada pelo método descrito por Hultin et al. (1966), que consistiu na mistura de 3mL de extrato enzimático com 5mL de tampão fosfato 0,1M (pH 5,0), 0,5mL de peróxido de hidrogênio 3% (v/v) e 0,5mL de guaiacol. Essa mistura foi incubada a 30°C por 5 minutos. Após esse período, foi adicionado 1mL de bissulfito de sódio 30% (p/v) para interromper a reação enzimática e a leitura foi feita em espectrofotômetro UV-Visível (modelo UV-1800, Shimadzu, Kyoto, Japão) a 470nm.

Atividade da enzima polifenoloxidase

A atividade da PPO foi determinada pelo método descrito por Teisson (1979), o qual consistiu em misturar 0,5mL do extrato enzimático com 1,8mL de tampão fosfato 0,05M (pH 7,0) e 0,05mL de catecol a 10mM, e incubar em banho a 30°C por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 0,8mL de ácido perclórico 2N para interromper a reação enzimática, e a absorbância foi medida a 395nm, em espectrofotômetro UV-Visível (modelo UV-1800, Shimadzu, Kyoto, Japão).

Atividade da enzima mirosinase

A atividade da enzima mirosinase foi determinada medindo a decomposição de substrato seguindo a diminuição da absorbância a 225 nm, pelo método descrito por Bellostas et al. (2008).

Foi utilizado 1,5 mL da solução de reação contendo tampão fosfato 50 mM (pH 6,5), ácido ascórbico 0,25 mM e sinigrina 0,2 mM como substrato. Após a estabilização dessa solução a 225 nm, a reação foi iniciada pela adição da enzima (20 µL do extrato enzimático final descrito anteriormente). As leituras foram feitas a 0 e 30 minutos de reação, e a atividade da enzima foi calculada pela Eq. 1 (Piekarska 2013):

$$atividade = \frac{1000V_r}{V_a} \cdot \frac{2(A_0 - A_t)}{E \cdot t} \quad (1)$$

onde V_r é o volume da solução de reação (µL), V_a é o volume da amostra (µL), A_0 é a absorbância inicial no tempo zero, A_t é a absorbância após o tempo t (30 minutos), E é o coeficiente molar de extinção da sinigrina ($8000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Degradação de antocianinas

A quantificação das antocianinas foi feita através do método espectrofotométrico do pH diferencial conforme descrito por Xu et al. (2010). Para cada amostra foram preparadas soluções de 0,025M de cloreto de potássio e 0,4M de acetato de sódio ajustadas a pH 1,0 e 4,5 com ácido clorídrico, respectivamente. A absorbância de cada solução foi medida a 530 e 700nm em espectrofotômetro UV-Visível contra um branco de água destilada. O conteúdo de antocianinas foi calculado pela Equação 2:

$$teor \ de \ antocianinas = \frac{A \cdot Mw \cdot DF \cdot 1000}{\epsilon \cdot L} \quad (2)$$

onde $A = [A_{530}(pH_{1,0}) - A_{700}(pH_{1,0})] - [A_{530}(pH_{4,5}) - A_{700}(pH_{4,5})]$; Mw é o peso molecular da antocianina (433,2 g/mol); DF é o fator de diluição; ϵ é o coeficiente de extinção (31.600 L/cm.mol) e L é comprimento do caminho óptico (1 cm).

Atividade antioxidante

A atividade antioxidante no repolho roxo foi determinada pelo método do radical DPPH de Brand-Williams et al. (1995) com algumas modificações. Dez gramas de repolho roxo foram misturadas em 40mL de metanol 50%, triturados em processador de alimentos (Philips Walita, Brasil) e deixados a temperatura ambiente, no escuro, por 1h. Após o extrato foi filtrado a vácuo. 0,1mL do extrato foram adicionados a 3,9mL de solução de 0,06mM DPPH e deixados reagindo até atingir o equilíbrio, a temperatura ambiente e no escuro. Também foi preparada uma amostra controle, substituindo-se o extrato por 0,1mL de solução de água acidificada 2%:metanol 50% (10:40 v/v). As leituras foram feitas a 515nm, contra um branco de metanol. O cálculo da porcentagem de atividade antioxidante foi feito pela Equação 3:

$$\% \text{ atividade antioxidante} = \left[1 - \frac{A_{amostra}}{A_{controle}} \right] \times 100 \quad (3)$$

onde $A_{amostra}$ e $A_{controle}$ representam as absorbâncias da amostra e do controle, respectivamente.

Análise colorimétrica

O repolho branqueado foi colocada em placas de Petri de 5cm de diâmetro e 1cm de altura e cheias até o topo (Ancos et al. 1999). A cor foi medida por leitura direta em colorímetro Minolta (CR400/410, Minolta Sensing Inc., Osaka, Japão) através do sistema tridimensional CIEL*a*b*, onde L^* indica a luminosidade (variando de 0 – preto a 100 – branco total), a^* é uma medida que varia do verde (-60) ao vermelho (+60), e b^* varia do azul (-60) ao amarelo (+60). O instrumento foi padronizado com uma placa de cerâmica branca

($L^*=97,47$; $a^*=0,08$; $b^*=1,76$). Os parâmetros $L^*a^*b^*$ foram utilizados para calcular *Chroma* (Equação 4), ângulo *Hue* (Equação 5) e índice de escurecimento (*IE*) (Equação 6) durante o branqueamento (Palou et al. 1999).

$$Chroma = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (4)$$

$$Hue = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (5)$$

$$IE = \frac{[100(x - 0,31)]}{0,17} \quad (6)$$

onde

$$x = \frac{(a^* + 1,75L^*)}{5,645L^* + a^* - 3,012b^*}$$

Cinética de inativação enzimática e de degradação de antocianinas, atividade antioxidante e cor

A inativação de enzimas e microrganismos pode muitas vezes ser descrita por cinéticas de primeira ordem, na qual se assume que a inativação ocorra pela ruptura de apenas uma ligação ou estrutura. No entanto, essa hipótese é muito simples considerando que as enzimas possuem estruturas complexas e que a inativação enzimática é um processo complexo que envolve várias etapas (Shalini et al. 2008).

Em alguns casos, a atividade enzimática após longo período de branqueamento, tende para uma assíntota com valor diferente de zero, e neste caso pode ser descrita satisfatoriamente pelo modelo combinado de primeira ordem (Rizvi e Tong 1997). O desvio mais comum em relação à cinética de primeira ordem é a inativação bifásica, na qual ocorrem duas inativações de primeira ordem, explicadas pela presença de duas isoenzimas, uma mais termolábil e outra mais termoestável (Polakovic e Vrábel 1996; Bobrovnik 2000). Neste modelo, primeiramente há um rápido decréscimo na atividade devido à inativação da enzima

termolábil, seguido de um decréscimo menos acentuado correspondente à inativação da enzima mais termoestável (Polakovic e Vrabel 1996).

Diversos modelos cinéticos têm sido utilizados para descrever o conteúdo de fitoquímicos, atividade antioxidante, textura e degradação de cor para uma variedade de frutas e vegetais (Jaiswal et al. 2012). No presente trabalho, foram testados os modelos de ordem zero, primeira ordem, bifásico e combinado de primeira ordem, e o melhor modelo, para cada variável, foi utilizado para o cálculo dos parâmetros cinéticos.

Foi utilizado o modelo bifásico (Equação 7) (Cruz et al. 2006; Shalini et al. 2008; Neves et al. 2012) para descrever a cinética de inativação das enzimas PPO e mirosinase:

$$y = a_L e^{-k_L t} + a_R e^{-k_R t} \quad (7)$$

onde y representa o valor de atividade residual das enzimas, k_L e k_R são as constantes de velocidade das componentes termolábil e termorresistente, respectivamente, a_L e a_R são as concentrações iniciais dos componentes lábil e resistente, respectivamente, t é o tempo de branqueamento.

O modelo combinado de primeira ordem (Equação 8) (Rattanathanalerk et al. 2005; Shalini et al. 2008; Rudra et al. 2008) foi usado para descrever a cinética de inativação da enzima POD, a degradação de antocianinas, a perda de atividade antioxidante e os parâmetros de cor.

$$y = b - e^{-kt} \quad (8)$$

onde y representa o teor de antocianinas, ou atividade antioxidante, ou os parâmetros de cor, ou a perda de atividade da POD, k é a constante de velocidade de reação, b é uma constante, t é o tempo de branqueamento.

As constantes de velocidade de reação foram obtidas a partir de análise de regressão dos valores de y em função do tempo.

Análise estatística

A análise estatística foi feita utilizando análise de variância ANOVA (Apêndice A), e teste de Tukey para a comparação entre as médias dos tratamentos, utilizando o programa SAS 9.3. A estimativa dos parâmetros dos modelos cinéticos (Apêndice B) foi feita através da análise de regressão não linear, utilizando o programa Sigma Plot 8.0. Para a análise dos componentes principais (PCA), que consiste em reduzir o número de variáveis e estabelecer correlações entre os dados para possíveis agrupamentos, foi utilizado o software estatístico SAS 9.3. As análises foram feitas em triplicata.

Resultados e Discussão

Inativação enzimática

A atividade inicial das enzimas polifenoloxidase, peroxidase e mirosinase no repolho roxo fresco foi de $158,34 \pm 0,084$, $5362,87 \pm 0,100$ e $0,280 \pm 0,003$ U/g de matéria fresca, respectivamente. Durante o branqueamento em água a 80°C e 90°C e a vapor, a atividade destas enzimas diminuiu com o tempo (Figura 1).

Os resultados indicaram que a atividade residual da POD não apresentou diferença significativa ($p > 0,05$) após o primeiro minuto de branqueamento em água a 90°C e no vapor, e após 2 minutos a 80°C . Para a enzima PPO não houve diferença significativa ($p > 0,05$) a partir de 6 minutos a 80°C , 4 minutos a 90°C e 1 minuto em vapor.

Após os 10 minutos de branqueamento a atividade da POD decresceu para $125,33 \pm 0,023$, $116,62 \pm 0,006$ e $104,71 \pm 0,018$ U/g de matéria fresca a 80°C , 90°C e vapor, respectivamente, correspondendo a perdas de atividade de 97,66%, 97,83% e 98,05%. Para a PPO, os valores decresceram para $87,71 \pm 0,012$, $72,38 \pm 0,002$ e $70,94 \pm 0,052$ U/g de matéria

fresca após 10 minutos de branqueamento em água a 80°C, água a 90°C e vapor, respectivamente, correspondendo a perdas de 47,77%, 54,29% e 55,19%.

De acordo com Shivhare et al. (2009), a perda da atividade da POD em temperaturas elevadas está relacionada com a separação da estrutura terciária da enzima para formação da estrutura secundária.

Em estudo com banana, Cano et al. (1997) concluíram que o branqueamento a vapor afeta fortemente a atividade das enzimas PPO e POD, sendo que ao final do tratamento as amostras apresentaram atividade da POD muito baixa ou praticamente zero.

Vásquez-Caicedo et al. (2007), em estudo com manga, observaram que após 4 minutos a 93°C a atividade residual da POD foi de apenas 4,4%. Ndiaye et al. (2009), também em estudo com manga, observaram que após 5 minutos de branqueamento em vapor a POD foi inativada completamente, enquanto que a atividade da PPO manteve-se em 1,71%. Segundo Tomás-Barberán e Espín (2001), a PPO é a principal enzima responsável pela reação de escurecimento em frutas e vegetais, porém uma possível sinergia com a POD não deve ser excluída.

Cheng et al. (2013) observaram que a atividade da PPO em extrato de cogumelo decresce rapidamente em temperaturas acima de 55°C, no entanto, para a inativação de 90% da enzima, foram necessários 30 minutos de tratamento. De Leonardis et al. (2010) avaliaram a inativação da PPO durante branqueamento em água a 80° por 15 minutos, e observaram que a atividade só começou a diminuir após 6 minutos, sendo que ao final dos 15 minutos ainda havia 17% de atividade. Estes dados sugerem que a inativação da PPO depende da fonte, do tipo e das condições ambientais e físico-químicas, tais como pH e temperatura.

Ciou et al. (2011) observaram, em estudo com uma planta aquática, que a atividade da PPO foi quase completamente inativada quando aquecida a 100°C por 50 minutos, confirmando a necessidade de temperatura e tempo de aquecimento longos para diminuir

significativamente a atividade da enzima PPO, enquanto que a POD foi quase inativada totalmente em 10 minutos a 100°C, indicando que diferentes fontes de PPO e POD podem apresentar diferente resistência ao calor.

Quanto à atividade da mirosinase, esta também diminuiu com o tempo, com taxas menores, porém significativamente ($p > 0,05$), até o final do branqueamento, para todos os tratamentos. Os valores finais de atividade foram de $0,18 \pm 0,001$, $0,09 \pm 0,001$ e $0,04 \pm 0,003$ U/g de matéria fresca para o tratamento em água a 80°C, água a 90°C e vapor, respectivamente, que correspondem a perdas de 36,40%, 68,20% e 84,10%.

Em estudo com couve-de-Bruxelas, Wathelet et al. (1996) observaram que a 90°C durante 2 minutos, a destruição da enzima mirosinase foi em torno de 74%. Van Eylen et al. (2008) observaram que após 10 minutos de branqueamento a 70°C, a atividade da mirosinase em brócolis decresceu mais de 95%. Ghawi et al. (2012), analisando repolho verde, observaram perda de mais de 90% da atividade da mirosinase após 5 minutos de tratamento a 60°C, nota-se um decréscimo bem mais acentuado em relação ao presente estudo com repolho roxo, possivelmente porque os autores utilizaram o extrato de repolho verde liofilizado nas análises, o que favorece a maior inativação enzimática.

Ghawi et al. (2013) no estudo da perda de atividade da mirosinase em brócolis e sementes de mostarda submetidas a branqueamento, observaram mais de 80% de perda na atividade da mirosinase em brócolis tratado a 90°C por 4 minutos, e após 8 minutos a 80°C houve apenas 6% de atividade residual. Nas sementes de mostarda os autores observaram uma estabilidade térmica muito maior, com redução de apenas 9% da atividade após 5 minutos a 90°C. Dados da literatura mostram que a atividade da mirosinase em brócolis é menos termoestável que em suco de repolho roxo e repolho branco (Ghawi et al. 2012).

Quando se compara o comportamento das três enzimas em relação ao tempo e temperatura, pode-se recomendar o uso do branqueamento em vapor por 4 minutos, o que

resulta em perdas de 97,96%, 64,22% e 47,59% na atividade da POD, mirosinase e PPO, respectivamente.

Efeito do branqueamento no teor de antocianinas e na atividade antioxidante

O teor inicial de antocianinas no repolho roxo fresco foi $58,23 \pm 0,131$ mg/100g de matéria fresca. Lo Scalzo et al. (2008) encontraram valores de 75,6mg/100g de peso fresco. Estas diferenças podem ser explicadas pelo fato de que muitos fatores podem influenciar o conteúdo intrínseco de antocianinas, incluindo espécie, variação genética, condições ambientais e fatores agrônômicos e geográficos, e, além disso, o uso de diferentes métodos para quantificação também é responsável pelas variações encontradas (Patras et al. 2010; Roy et al. 2009).

A Figura 2a mostra a perda de antocianinas em função do tempo de branqueamento, onde pode-se observar o decréscimo nos teores de antocianinas durante todo o tempo de branqueamento para as três temperaturas. Para os tratamentos em água a 80 e 90°C não houve diferença significativa ($p > 0,05$) nos teores a partir dos 2 minutos de branqueamento, enquanto que para o tratamento em vapor, já a partir do primeiro minuto não houve mais diferença significativa ($p > 0,05$).

No final do branqueamento, os teores de antocianinas em água a 80°C e a 90°C e com vapor foram $21,60 \pm 0,051$, $15,47 \pm 0,062$ e $29,99 \pm 0,079$ mg/100g de matéria fresca, respectivamente, o que corresponde a perdas de 62,90%, 73,43% e 48,50%. Volden et al. (2008), em trabalho com repolho roxo, observaram perdas significativas de aproximadamente 59% no branqueamento em água a 94-96°C por 3 minutos, e de 29% para o tratamento a vapor por 10 minutos. Esta diferença nos percentuais para o presente trabalho se deve possivelmente à diferença na proporção repolho:água utilizada nos experimentos, pois como observado por Volden et al. (2008), a quantidade de água desempenha um papel importante

nas perdas. Dessa forma, somada à sensibilidade das antocianinas ao calor, a lixiviação explica as diferentes perdas do conteúdo de antocianinas entre os tratamentos, uma vez que as antocianinas são pigmentos solúveis em água (Iborra-Bernard et al. 2014; Nayak et al. 2011).

Jiménez et al. (2010) afirmam que as antocianinas rapidamente se degradam durante o processamento térmico, provocando um impacto dramático sobre a cor e afetando as propriedades nutricionais. Relativamente pouco se sabe sobre os mecanismos de degradação térmica das antocianinas, exceto que a degradação é causada principalmente por oxidação e clivagem de ligações covalentes (Patras et al. 2010). Adams (1973) propôs que a hidrólise da porção açúcar e formação de aglicona é o passo inicial para a degradação da cianidina 3-glicosídeo em solução aquosa acidificada a 100°C.

Quanto à atividade antioxidante, esta também diminuiu com o tempo (Figura 2b), mas de forma menos acentuada para o tratamento a vapor. Este tratamento foi o que apresentou menor variação na atividade antioxidante, sendo que não apresentou diferenças significativas ($p > 0,05$) durante todo o branqueamento. Os tratamentos em água apresentaram maiores perdas na atividade antioxidante nos primeiros 2 minutos de branqueamento ($p < 0,05$), sendo que após os 4 minutos não houve mais perda significativa ($p > 0,05$) nos percentuais de atividade antioxidante.

No repolho roxo fresco a atividade antioxidante inicial foi de 69,35%, e após o branqueamento os valores diminuíram para 23,70%, 17,41% e 60,69%, para água a 80°C e a 90°C e vapor, respectivamente. Volden et al. (2008), em estudo com repolho roxo, obtiveram perdas na atividade antioxidante de aproximadamente 46% no tratamento em água a 94-96°C por 3 minutos, e em torno de 7% para o tratamento a vapor por 10 minutos, diferença possivelmente devida ao diferente método de análise, uma vez que os autores utilizaram os métodos de redução do íon férrico (FRAP) e capacidade de absorção de radical oxigênio (ORAC).

Jaiswal et al. (2012) avaliaram o efeito do branqueamento em repolho Irish York e os resultados mostraram uma redução na atividade antioxidante, avaliada pelo método do radical DPPH, com perdas significativas de 60 a 65% para os tratamentos em água a 80 e 90°C por 6 minutos, sendo que as taxas de perda reduziram-se gradualmente com o aumento do tempo de branqueamento até valor constante.

Em estudo com branqueamento de couve-flor, Puupponen-Pimia et al. (2003) também avaliaram a atividade antioxidante pelo método de DPPH, porém relataram perdas menores, em torno de 20-30%.

Nas Figuras 2a e 2b, se observa que no caso do branqueamento com água, as perdas de antocianinas e de atividade antioxidante foram maiores a 90 que a 80°C, e menor quando usado vapor. De acordo com Lin e Chang (2005), as perdas no teor de antocianinas e, conseqüentemente, na atividade antioxidante, são devidas ao dano provocado no tecido da planta pelo aquecimento, com a conseqüente exposição dos compostos antioxidantes. Além disso, também a lixiviação com a água pode trazer prejuízos aos compostos antioxidantes (Nicoli et al. 1999).

Análise colorimétrica

Para o repolho roxo as coordenadas L_o^* , a_o^* e b_o^* foram $24,68 \pm 2,78$, $27,44 \pm 3,28$ e $-12,38 \pm 1,66$, respectivamente. Li et al. (2012) reportaram valores de $47,34 \pm 0,35$, $18,98 \pm 0,10$ e $-16,23 \pm 0,03$. Estas diferenças em relação ao presente trabalho podem ser devidas à diferença no conteúdo de antocianinas nas amostras estudadas, responsáveis pela coloração característica, já que muitos fatores podem influenciar o conteúdo intrínseco de antocianinas, incluindo espécie, variação genética, condições ambientais e fatores agronômicos e geográficos (Patras et al. 2010; Roy et al. 2009).

A Tabela 1 apresenta os diferentes valores obtidos para estes parâmetros de cor durante o branqueamento. Nela pode-se observar que o parâmetro L^* aumenta com o tempo de branqueamento para todos os tratamentos, não mostrando diferença significativa ($p>0,05$) a partir de 6 minutos a 80°C , 8 minutos a 90°C e durante todo o tratamento a vapor. Para os tratamentos em água não houve diferença significativa ($p>0,05$) em relação à temperatura, enquanto que para o tratamento a vapor, a partir dos 6 minutos, houve diferença ($p<0,05$) em relação aos tratamentos com água. Após o branqueamento os valores foram $40,96\pm 4,18$, $42,03\pm 4,42$ e $28,81\pm 2,33$ para água a 80°C , 90°C e vapor, respectivamente. As amostras ficaram mais claras com o decorrer do branqueamento, devido à maior lixiviação de compostos antocianínicos para a água com o maior tempo de contato (Fischer et al. 2013), sendo que para o vapor os valores foram maiores, assim como observado por Iborra-Bernard et al. (2014), também para repolho roxo.

O parâmetro a^* diminuiu com o tempo para todos os tratamentos, tornando as amostras menos vermelhas. Para os tratamentos em água o parâmetro a^* apresentou diferença significativa ($p<0,05$) durante todo o tempo de branqueamento, enquanto que para o vapor não houve mais diferença significativa ($p>0,05$) a partir de 4 minutos. O parâmetro b^* aumentou para as amostras tratadas em água, tornando-as menos azuladas, e diminuiu para as amostras em vapor, mantendo-as mais azuladas, evidenciando a maior manutenção de cor no tratamento a vapor. O decréscimo no teor de antocianinas ao longo do tratamento térmico esteve associado com o decréscimo de a^* e com o aumento de b^* , assim como com o aumento de L^* , que indicou a perda de pureza da cor e mudanças de tonalidades amarelas, o mesmo que pôde ser visto por Fischer et al. (2013) para extrato e suco de romã.

Os valores da coordenada cilíndrica *Hue*, no repolho fresco foram $335,59\pm 3,35$, valor próximo ao reportado por Li et al. (2012) que foi de $319,48\pm 0,10$. Na Tabela 1, se observa que os valores de *Hue* decresceram para as três temperaturas, tornando as amostras menos

roxas, porém sem diferença significativa ($p>0,05$) com o tempo quando usado água quente, e no vapor, sem diferença significativa ($p>0,05$) a partir dos 4 minutos.

O valor do *Chroma* do repolho roxo fresco foi $30,15\pm 3,25$, próximo ao encontrado por Li et al. (2012), também para repolho roxo, que foi de $24,97\pm 0,10$. Na Tabela 1, se observa o decréscimo do *Chroma* com o tempo de branqueamento, porém, a partir de 4 minutos o *Chroma* não mostrou diferença significativa ($p>0,05$) para todas as temperaturas. Segundo Reyes e Cisneros-Zevallos (2007), o decréscimo no valor de *Chroma* estaria relacionado com a degradação de antocianinas monoméricas. Em um processo degradativo, as antocianinas podem sofrer duas mudanças básicas quanto à sua coloração, tornando-se gradativamente menos intensas pela perda da saturação (*Chroma*) e/ou mudando de tonalidade (*Hue*) pela formação de compostos de degradação, resultando em cores diferentes do original (Silva et al. 2010).

Iborra-Bernard et al. (2014) também observaram no repolho roxo, que o aumento do tempo de branqueamento causou perdas no parâmetro a^* , diminuição no ângulo *Hue* e aumento na luminosidade (L^*). Os autores atribuem estas mudanças ao tempo de contato, principalmente com a água, que aumenta a lixiviação de antocianinas para o meio, além do fato de estes compostos serem muito sensíveis ao calor.

O índice de escurecimento (*IE*) para o repolho fresco foi $21,73\pm 7,72$, e diminuiu bruscamente ($p<0,05$) no primeiro minuto de branqueamento em todas as temperaturas, entretanto, após este tempo, a sua diminuição não foi mais significativa ($p>0,05$) em água quente, e no vapor a partir dos 4 minutos.

Cinética de inativação enzimática

A Tabela 2 mostra a estimativa dos parâmetros cinéticos das enzimas PPO, POD e mirosinase. As enzimas PPO e mirosinase seguiram o modelo bifásico, enquanto que a enzima POD seguiu o modelo combinado de primeira ordem.

Na tabela pode-se observar que as constantes de velocidade de reação para PPO e mirosinase aumentaram com a temperatura, tanto na parte lábil como na parte resistente, indicando que estas enzimas vão perdendo sua estabilidade térmica com o aumento da temperatura (Gouzi et al. 2012), assim como o observado por Zhu et al. (2010) no estudo de cinética de inativação da PPO em fatias de maçã branqueadas nas temperaturas de 70-80°C. Também se verifica que as constantes de velocidade da fração termorresistente foram menores que a componente termolábil, confirmando que a maior inativação se deu na parte lábil, nos primeiros minutos de branqueamento (Jaiswal et al. 2012). O mesmo foi observado por Fante e Noreña (2012) em estudo da cinética de inativação da PPO em alho, a 80 e 90°C.

Para a enzima peroxidase, a respeito da cinética descrita pelo modelo combinado de primeira ordem, Agüero et al. (2008) afirma que este comportamento monofásico de inativação pode ser devido à rápida inativação da fração termolábil durante os primeiros segundos de branqueamento, de modo que a cinética observada corresponderia somente à inativação da fração resistente ao calor. Na Tabela 2, se mostra que o parâmetro cinético k desta enzima, a temperatura constante, foi maior que os obtidos para a PPO e a mirosinase, indicando que a POD foi mais termolábil quando comparada às outras enzimas. Resultado similar foi reportado por Galdino e Clemente (2008) em estudo de cinética de inativação da PPO e POD em palmito de pupunha branqueado em água a 65-80°C por 10 minutos.

Cinética de degradação de antocianinas, atividade antioxidante e de cor

A Tabela 3 mostra para as antocianinas, que a menor constante de velocidade de reação foi a 100°C, seguida de 80°C e de 90°C, dessa forma, como foi mostrado na Figura 2a, o emprego de vapor causou menores perdas das antocianinas, seguido de 80 e 90°C. O fato da constante de velocidade de reação ser menor a 100°C indica que no branqueamento com água existe solubilização das antocianinas. Esse mesmo comportamento foi observado para a atividade antioxidante.

A Tabela 4 apresenta os valores dos parâmetros obtidos para o ajuste dos dados experimentais de colorimetria ao modelo combinado de primeira ordem. Nela se observa, para todos os parâmetros de cor, que quando se emprega água as constantes de velocidade de reação diminuem com o aumento da temperatura. Assim, no nosso caso, não foi possível separar o efeito da temperatura e da lixiviação nas antocianinas, uma vez que estas são solúveis em água e degradam facilmente com o calor (Iborra-Bernard et al. 2014; Nayak et al. 2011). No caso do vapor, os valores indicam maiores perdas de luminosidade, entretanto, no índice de escurecimento e tonalidade, as perdas foram menores.

Análise multivariada

A análise de componentes principais (PCA) foi usada para calcular a correlação entre a atividade enzimática (PPO, POD e mirosinase), as mudanças de cor (L^* , IE e Hue) e a variação nos teores de antocianinas e atividade antioxidante durante os diferentes tratamentos de branqueamento utilizados.

Os resultados obtidos na PCA (Figura 3) mostram que as variáveis podem ser reduzidas a dois componentes principais que representam 94,06% da variabilidade total dos resultados. O primeiro componente principal (PC1) representou 72,22% da variabilidade total dos resultados e o segundo componente principal (PC2) foi responsável por 21,84% da

variação dos dados. Estes resultados confirmam que os dois componentes principais são altamente significativos na classificação dos tratamentos de branqueamento.

PC1 esteve fortemente correlacionado com as antocianinas ($r = 0,92$), PPO ($r = 0,98$), POD ($r = 0,90$), mirosinase ($r = 0,86$), *IE* ($r = 0,88$) e *Hue* ($r = 0,88$), como pode ser visto na Figura 3, onde, de acordo com Kilimann et al. (2006), as medidas mais distantes de zero e os menores ângulos entre o componente principal e as variáveis, correspondem à forte associação entre eles. PC2 mostrou correlação com a atividade antioxidante ($r = 0,77$) e com a luminosidade ($r = 0,70$).

A Figura 3 também mostra a existência de forte correlação entre os parâmetros teor de antocianinas e atividade antioxidante ($r = 0,87$), o que é esperado, visto que as antocianinas são os principais compostos responsáveis pela atividade antioxidante no repolho roxo (Rossetto et al. 2002). Os parâmetros de cor *IE* e *Hue* também apresentaram forte correlação ($r = 0,97$), uma vez que ambos são função do parâmetro a^* , principal parâmetro responsável pela cor roxa do repolho. As enzimas PPO, POD e mirosinase apresentaram correlação com os parâmetros de cor *IE* e *Hue* ($r > 0,88$), visto que as enzimas são as principais responsáveis pelas reações de escurecimento e degradação de cor nos vegetais, como o repolho roxo (Ndiaye et al. 2009).

A Figura 4 mostra que todos os tratamentos de branqueamento diferiram fortemente do repolho roxo fresco (ST). Além disso, as amostras submetidas aos diferentes tratamentos de branqueamento podem ser divididas em 3 grupos: o primeiro mostra a forte correlação entre os tratamentos em vapor por 4, 6, 8 e 10 minutos; o segundo com o branqueamento em água a 80° e 90°C de 1 a 4 minutos e em vapor por 1 e 2 minutos; e o terceiro mostra a forte correlação entre o branqueamento com água a 80°C e 90°C por 6, 8 e 10 minutos.

Quando comparados os resultados obtidos para o teor de antocianinas, atividade antioxidante, cor e atividade enzimática, assim como as constantes cinéticas e a análise de

componentes principais, pode-se recomendar o branqueamento com vapor por 4 minutos, cujas perdas de antocianinas e atividade antioxidante foram de 37,87% e 6,72%, respectivamente, e o aumento na luminosidade de 10,7%.

Conclusão

As enzimas peroxidase, polifenoloxidase e mirosinase apresentaram aumento da inativação e das constantes de velocidade com o aumento da temperatura de branqueamento. A melhor condição de branqueamento foi obtida no vapor por 4 minutos, com redução de 97,96%, 64,22% e 47,59% na atividade enzimática da peroxidase, mirosinase e polifenoloxidase respectivamente, sendo que nesta condição as perdas de antocianinas e atividade antioxidante foram de 37,87% e 6,72%, respectivamente, e o aumento na luminosidade de 10,7%.

As menores constantes de velocidade de reação foram obtidas com vapor para antocianinas ($k = 0,471 \pm 0,080 \text{ min}^{-1}$), atividade antioxidante ($k = 0,064 \pm 0,006 \text{ min}^{-1}$), índice de escurecimento ($k = 0,745 \pm 0,066 \text{ min}^{-1}$) e *Hue* ($k = 0,569 \pm 0,055 \text{ min}^{-1}$).

A análise dos componentes principais confirmou a forte correlação entre o teor de antocianinas e a atividade antioxidante e das enzimas PPO, POD e mirosinase com os parâmetros de cor.

Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado por FAPERGS e CNPq, Brasil.

Referências

- Adams, J.B. (1973) Thermal degradation of anthocyanins with particular reference to the 3-glycosides of cyanidin. I. In acidified aqueous solution at 100°C. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 24 (7), 747-762.
- Aguero, M.V., Ansorena, M.R., Roura, S.I., & Del Valle, C.E. (2008) Thermal inactivation of peroxidase during blanching of butternut squash. *LWT – Food Science and Technology*, 41, 401-407.
- Amin, I., & Lee, W.Y. (2005) Effect of different blanching times on antioxidant properties in selected cruciferous vegetables. *Journal of the Science of Food and Agricultural*, 85, 2314-2320.
- Ancos, B., Cano, P.M., Hernandez, A., & Monreal, M. (1999) Effects of microwave heating on pigment composition and colour of fruit purees. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79, 663-670.
- Bellostas, N., Petersen, I.L., Sorensen, J.C., & Sorensen, H. (2008) A fast and gentle method for the isolation of myrosinase complexes from Brassicaceous seeds. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 70, 918-925.
- Bobrovník, S.A. (2000) Determination the rate constants of some biexponential reactions. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 42, 49-63.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M.E., & Berset, C. (1995) Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT – Food Science and Technology*, 28, 25-30.
- Cano, M.P., Ancos, B., Lobo, M.G., & Santos, M. (1997) Improvement of frozen banana (*Musa cavendishii*, cv. Enana) colour by blanching: relationship between browning, phenols and polyphenol oxidase and peroxidase activities. *Zeitschrift fuer Lebensmittel-Untersuchung und –Forschung A*, 204, 60-65.

- Charron, C.S., Clevidence, B.A., Britz, S.J., & Novotny, J.A. (2007) Effect of dose size on bioavailability of acylated and nonacylated anthocyanins from Red Cabbage (*Brassica oleracea* L. Var. *capitata*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *55*, 5354-5362.
- Cheng, X.F., Zhang, M., & Adhikari, B. (2013) The inactivation kinetics of polyphenol oxidase in mushroom (*Agarius bisporus*) during thermal and thermosonic treatments. *Ultrasonic Sonochemistry*, *20*, 674-679.
- Ciou, J.Y., Lin, H.H., Chiang, P.Y., Wang, C.C., & Charles, A.L. (2011) The role of polyphenol oxidase and peroxidase in the browning of water caltrop pericarp during heat treatment. *Food Chemistry*, *127*, 523-527.
- Cooke, D., Steward, W.P., Gescher, A.J., & Marczylo, T. (2005) Anthocyanins from fruits and vegetables – Does bright colour signal cancer chemopreventive activity? *European Journal of Cancer*, *41* (13), 1931-1940.
- Cruz, R.M.S., Vieira, M.C., & Silva, C.L.M. (2006) Effect of heat and thermosonication treatments on peroxidase inactivation kinetics in watercress (*Nasturtium officinale*). *Journal of Food Engineering*, *72*, 8-15.
- De Leonardis, A., Lustrato, G., Macciola, V., & Ranalli, G. (2010) Application of chemical and physical agents in model systems to controlling phenoloxidase enzymes. *European Food Research and Technology*, *231*, 603-610.
- Dyrby, M., Westergaard, N., & Stapelfeldt, H. (2001) Light and heat sensitivity of red cabbage extract in soft drink model systems. *Food Chemistry*, *72* (4), 431-437.
- Fante, L., & Noreña, C.P.Z. (2012) Enzyme inactivation kinetics and colour changes in Garlic (*Allium sativum* L.) blanched under different conditions. *Journal of Food Engineering*, *108*, 436-443.

- Fenwick, G.R., Heaney, R.K., & Mullin, W.J. (1983) Glucosinolates and their breakdown products in food and food plants. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 18, 123-201.
- Fischer, U.A., Carle, R., & Kammerer, D.R. (2013) Thermal stability of anthocyanins and colourless phenolics in pomegranate (*Punica granatum* L.) juices and model solutions. *Food Chemistry*, 138, 1800-1809.
- Galdino, N.O., & Clemente, E. (2008) Heart of palm (*Bactris gasipaes* Kunth): mineral composition and kinetics of oxidative enzymes. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28 (3), 540-544.
- Gawlik-Dziki, U. (2008) Effect of hydrothermal treatment on the antioxidant properties of broccoli (*Brassica olerace* var. *botrytis italica*) florets. *Food Chemistry*, 109, 393-401.
- Ghawi, S.K., Methven, L., & Niranjana, K. (2013) The potential to intensify sulforaphane formation in cooked broccoli (*Brassica oleracea* var. *italica*) using mustard seeds (*Sinapis alba*). *Food Chemistry*, 138, 1734-1741.
- Ghawi, S.K., Methven, L., Rastall, R.S., & Niranjana, K. (2012) Thermal and high hydrostatic pressure inactivation of myrosinase from green cabbage: A kinetic study. *Food Chemistry*, 131, 1240-1247.
- Gouzi, H., Depagne, C., & Coradin, T. (2012) Kinetics and thermodynamic of the thermal inactivation of polyphenol oxidase in an aqueous extract from *Agaricus bisporus*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 500-506.
- Hultin, H.O., & Sun, B.; Bulger, J. (1966) Pectin methyl esterases of the banana: purification and properties. *Journal of Food Science*, 31 (3), 320-327.
- Iborra-Bernard, C., Tárrega, A., García-Segovia, P., & Martínez-Monzó, J. (2014) Advantages of sous-vide cooked red cabbage: Structural, nutritional and sensory aspects. *LWT – Food Science and Technology*, 56 (2), 451-460.

- Jaiswal, A.K., Gupta, S., & Abu-Ghannam, N. (2012) Kinetic evaluation of colour, texture, polyphenols and antioxidant capacity of Irish York cabbage after blanching treatment. *Food Chemistry*, *131*, 63-72.
- Jiménez, N., Bohuon, P., Lima, J., Dornier, M., Vaillant, F., & Pérez, A.M. (2010) Kinetics of anthocyanin degradation and browning in reconstituted blackberry juice treated at high temperatures (100-180°C). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *58*, 2314-2322.
- Jiménez-Escrig, A., Jiménez-Jiménez, I., Pulido, R., & Saura-Calixto, F. (2001) Antioxidant activity of fresh and processed edible seaweeds. *Journal of the Science of Food and Agricultural*, *81*, 530-534.
- Kilimann, K.V., Hartmann, C., Delgado, A., Vogel, R.F., & Ganzle, M.G. (2006) Combined high pressure and temperature induced lethal and sublethal injury of *Lactococcus lactis* – Application of multivariate statistical analysis. *International Journal of Food Microbiology*, *109*, 25-33.
- Korus, A. (2011) Effect of preliminar processing, method of drying and storage temperature on the level of antioxidants in kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) leaves. *LWT – Food Science and Technology*, *44*, 1711-1716.
- Lee, F.A. (1958) The blanching process. *Advances in Food Research*, *7*, 63-106.
- Li, H., Deng, Z., Zhu, H., Hu, C., Liu, R., Young, J.C., Tsao, R. (2012) Highly pigmented vegetables: Anthocyanins compositions and their role in antioxidant activities. *Food Research International*, *46*, 250-259.
- Lin, C.H., & Chang, C.Y. (2005) Textural changes and antioxidant properties of broccoli under different cooking treatments. *Food Chemistry*, *90*, 9-15.
- Lo Scalzo, R., Genna, A., Branca, F., Chedin, M., & Chassaingne, H. (2008) Anthocyanin composition of cauliflower (*Brassica oleracea* L. var. *botrytis*) and cabbage (*B. oleracea* L. var. *capitata*) and its stability in relation to thermal treatments. *Food Chemistry*, *107*, 136-144.

- Maté, J.I., Quartaert, C., Meerdnk, G., & Van't Riet, K. (1998) Effect of blanching on structural quality of dried potato slices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *46*, 676-681.
- Mazzeo, T., N'Dri, D., Chiavaro, E., Visconti, A., Fogliano, V., & Pellegrini, N. (2011) Effect of two cooking procedures on phytochemical compounds, total antioxidant capacity and colour of selected frozen vegetables. *Food Chemistry*, *128*, 627-633.
- Nayak, B., Berrios, J.J., Powers, J.R., & Tang, J. (2011) Thermal degradation of anthocyanins from purple potato (cv. Purple Majesty) and impact on antioxidant capacity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *59*, 11040-11049.
- Ndiaye, C., Xu, S.Y., & Wang, Z. (2009) Steam blanching effect on polyphenoloxidase, peroxidase and colour of mango (*Mangifera indica* L.) slices. *Food Chemistry*, *113*, 92-95.
- Neves, F.I.G., Vieira, M.C., & Silva, C.L.M. (2012) Inactivation kinetics of peroxidase in zucchini (*Cucurbita pepo* L.) by heat and UV-C radiation. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, *13*, 158-162.
- Nicoli, M.C., Anese, M., & Parpinel, M. (1999) Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. *Trends in Food Science & Technology*, *10*, 94-100.
- Oerlemans, K., Barrett, D.M., Suades, C.B., Verkerk, R., & Dekker, M. (2006) Thermal degradation of glucosinolates in red cabbage. *Food Chemistry*, *95*, 19-29.
- Palou, A., López-Malo, A., Barbosa-Cánovas, G.V., Welti-Chanes, J., & Swanson, B.G. (1999) Polyphenoloxidase activity and color of blanched and high hydrostatic pressure treated banana puree. *Journal of Food Science*, *64* (1), 42-45.
- Patras, A., Brunton, N.P., O'Donnell, C., & Tiwari, B.K. (2010) Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. *Trends in Food Science & Technology*, *21*, 3-11.

- Piekarska, A., Kuszniereicz, B., Meller, M., Dziedziul, K., Namiesnik, J., & Bartoszek, A. (2013) Myrosinase activity in different plant samples; optimization of measurement conditions for spectrophotometric and pH-stat methods. *Industrial Crops and Products*, *50*, 58-67.
- Polakovic, M., & Vrabel, P. (1996) Analysis of the mechanism and kinetics of thermal inactivation of enzymes: Critical assessment of isothermal inactivation experiments. *Process Biochemistry*, *31*, (8), 787-800.
- Puupponen-Pimia, R., Häkkinen, S., Aarni, M., Suortti, T., Lampi, A.M., Euroola, M., Piironen, V., Nuutila, A.M., & Oksman-Caldentey, K.M. (2003) Blanching and long-term freezing affect various bioactive compounds of vegetables in different ways. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *83*, 1389-1402.
- Rattanathanalerk, M., Chiewchan, N., & Srichumpoung, W. (2005) Effect of thermal processing on the quality loss of pineapple juice. *Journal of Food Engineering*, *66*, 259-265.
- Reyes, L.F., & Cisneros-Zevallos, L. (2007) Degradation kinetics and colour of anthocyanins in aqueous extracts of purple- and red-flesh potatoes (*Solanum tuberosum* L.). *Food Chemistry*, *100*, 885-894.
- Rizvi, A.F., & Tong, C.H. (1997) Fractional conversion for determining texture degradation kinetics of vegetables. *Journal of Food Science*, *62* (1), 1-7.
- Rossetto, M., Vanzani, P., Mattivi, F., Lunelli, M., Scarpa, M., & Rigo, A. (2002) Synergistic antioxidant effect of catequin and malvidin 3-glucoside on free radical-initiated peroxidation of linoleic acid in micelles. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, *408* (2), 239-245.
- Roy, M.K., Juneja, L.R., Isobe, S., & Tsushida, T. (2009) Steam processed broccoli (*Brassica oleracea*) has higher antioxidant activity in chemical and cellular assay systems. *Food Chemistry*, *114*, 263-269.

- Rudra, S.G., Shivhare, U.S., Basu, S., & Sarkar, B.C. (2008) Thermal inactivation kinetics of peroxidase in coriander leaves. *Food and Bioprocess Technology*, 1, 187-195.
- Schweiggert, U., Schieber, A., & Carle, R. (2005) Inactivation of peroxidase, polyphenoloxidase, and lipoxigenase in paprika and chili powder after immediate thermal treatment of plant material. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 6, 403-411.
- Shalini, G.R., Shivhare, U.S., & Basu, S. (2008) Thermal inactivation kinetics of peroxidase in mint leaves. *Journal of Food Engineering*, 85, 147-153.
- Shivhare, U.S., Gupta, M., Basu, S., & Raghavan, G.S.V. (2009) Optimization of blanching process for carrots. *Journal of Food Process Engineering*, 32, 587-605.
- Silva, G.J.F., Constant, P.B.L., Figueiredo, R.W., & Moura, S.M. (2010) Formulação e estabilidade de corantes de antocianinas extraídas das cascas de jabuticaba (*Myrciaria* spp.). *Alimentos e Nutrição*, 21 (3), 429-436.
- Singh, J., Upadhyay, A.K., Bahadur, A., Singh, B., Singh, K.P., & Rai, M. (2006) Antioxidant phytochemicals in cabbage (*Brassica oleracea* L. var. capitata). *Scientia Horticulturae*, 108 (3), 233-237.
- Talcott, S.T., Howard, L.R., & Brenes, C.H. (2000) Antioxidant changes and sensory properties of carrot puree processed with and without periderm tissue. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 1315-1321.
- Teisson, C. (1979) Le brunissement interne de l ananás. I-Historique. II-Material et méthodes. *Fruit*, 34 (4), 245-281.
- Tomás-Barberán, F.A., & Espín, J.C. (2001) Phenolic compounds and related enzymes as determinants of quality in fruits and vegetables. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81, 853-876.

- Van Eylen, D., Oey, I., Hendrickx, M., & Van Loey, A. (2008) Effects of pressure/temperature on stability and activity of endogenous broccoli (*Brassica oleracea* L. cv. *Italica*) myrosinase and on cell permeability. *Journal of Food Engineering*, 89, 178-186.
- Van Poppel, G., Verhoeven, D.T.H., Verhagen, H., & Goldbohm, R.A. (1999) Brassica vegetables and cancer prevention – Epidemiology and mechanisms. *Advances in Experimental Medicine*, 472, 159-168.
- Vásquez-Caicedo, A.L., Schilling, S., Carle, R., & Neidhart, S. (2007) Effects of thermal processing and fruit matrix on β -carotene stability and enzyme inactivation during transformation of mangoes into purée and nectar. *Food Chemistry*, 102, 1172-1186.
- Volden, J., Borge, G.I.A., Bengtsson, G.B., Hansen, M., Thygesen, I.E., & Wicklund, T. (2008) Effect of thermal treatment on glucosinolates and antioxidant-related parameters in red cabbage (*Brassica oleracea* L. ssp. *Capitata* f. *rubra*). *Food Chemistry*, 109, 595-605.
- Wathelet, J.P., Mabon, N., Foucart, M., & Marlier, M. (1996) Influence of blanching on the quality of Brussels sprout (*Brassica oleracea* L. cv. *gemmifera*). *Sciences des Aliments*, 16, 393-402.
- Wu, X., & Prior, R.L. (2005) Identification and characterization of anthocyanins by high-performance liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry in common foods in the United States: Vegetables, nuts, and grains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (8), 3101-3113.
- Wu, X., Beecher, G.R., Holden, J.M, Haytowitz, D.B., Gebhardt, S.E., & Prior, R.L. (2004) Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 (12), 4026-4037.
- Xu, Z., Wu, J., Zhang, Y., Hu, X., Liao, X., & Wang, Z. (2010) Extraction of anthocyanins from red cabbage using high pressure CO₂. *Bioresource Technology*, 101, 7151-7157.

Zhu, Y., Pan, Z., McHugh, T.H., & Barrett, D.M. (2010) Processing and quality characteristics of apple slices processed under simultaneous infrared dry-blanching and dehydration with intermittent heating. *Journal of Food Engineering*, 97, 8-16.

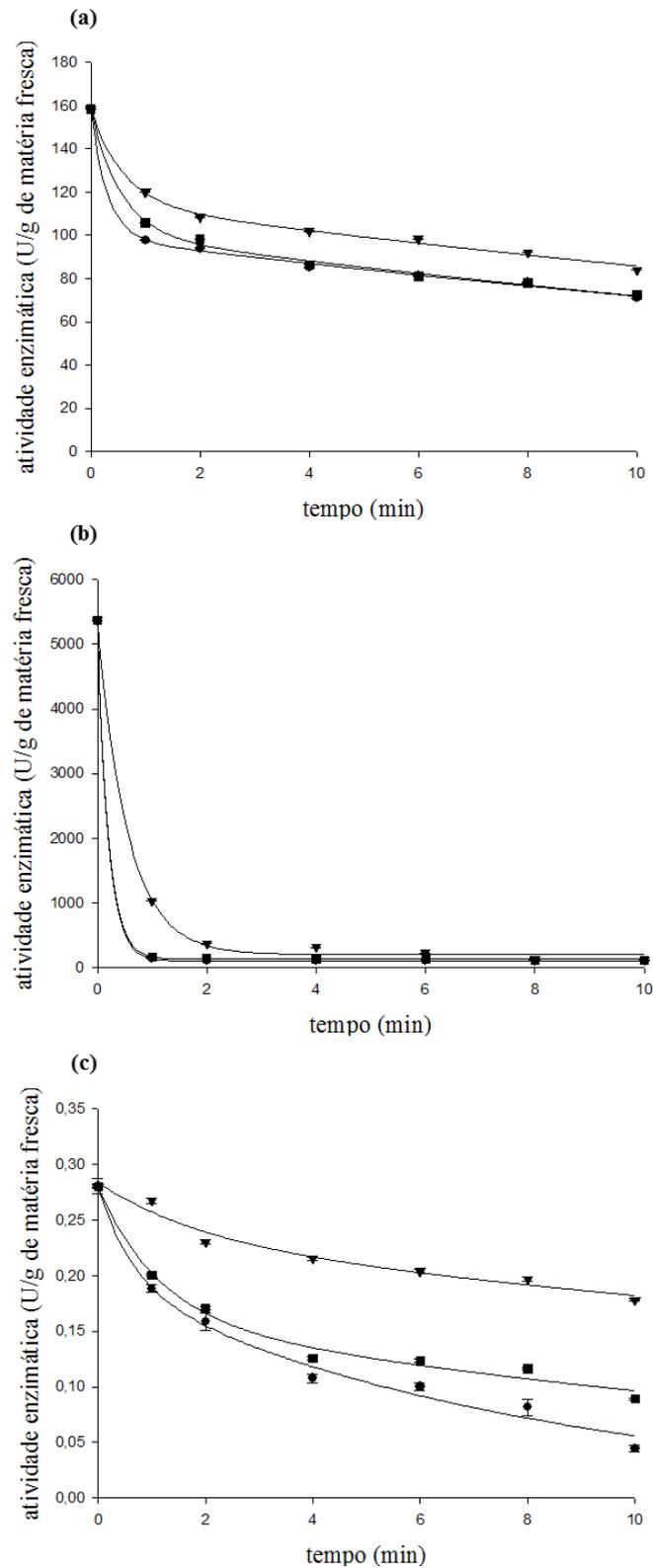


Figura 1: Perda de atividade das enzimas polifenoloxidase (a), peroxidase (b) e mirosinase (c) no repolho roxo durante o branqueamento. (▼) água 80°C; (■) água 90°C; (●) vapor 100°C; (—) modelo bifásico para PPO e mirosinase ou combinado de primeira ordem para POD.

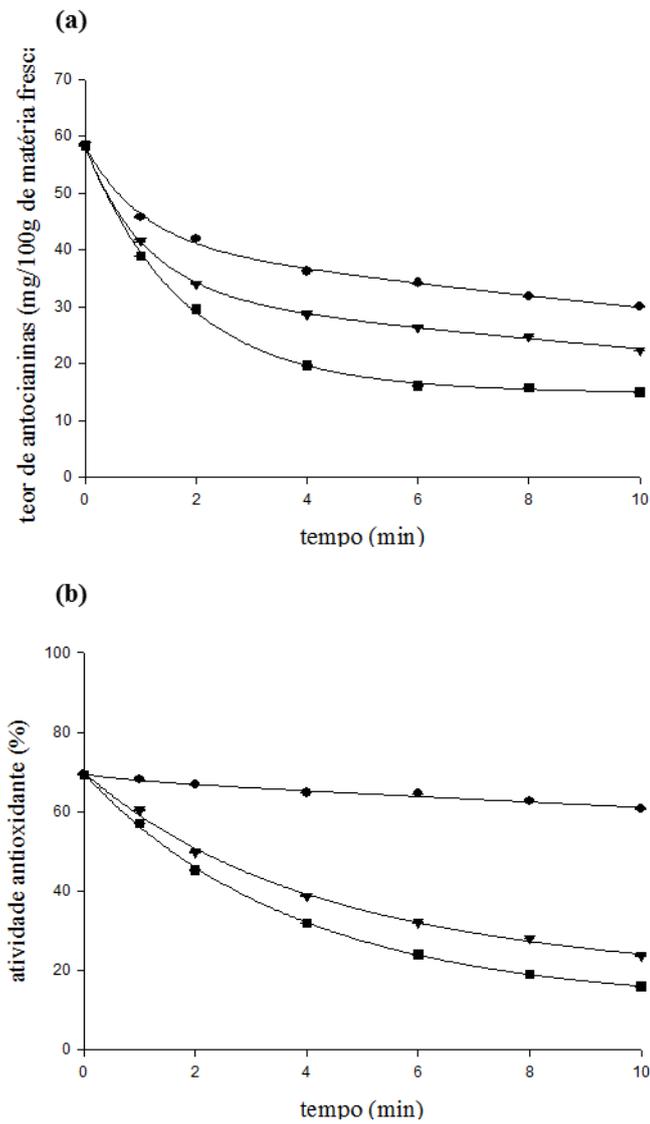


Figura 2: Perda do teor de antocianinas (a) e percentual de atividade antioxidante (b) no repolho roxo durante o branqueamento. (▼) água 80°C; (■) água 90°C; (●) vapor 100°C; (—) modelo combinado de primeira ordem.

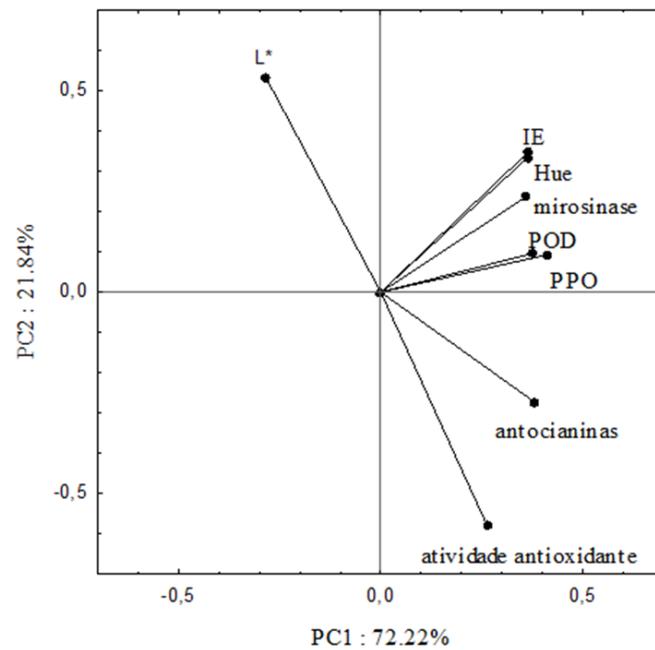


Figura 3: Análise de componentes principais do repolho roxo submetido a diferentes tratamentos de branqueamento: parâmetros de cor (L^* , IE e Hue), parâmetros enzimáticos (PPO, POD e mirosinase), antocianinas e atividade antioxidante.

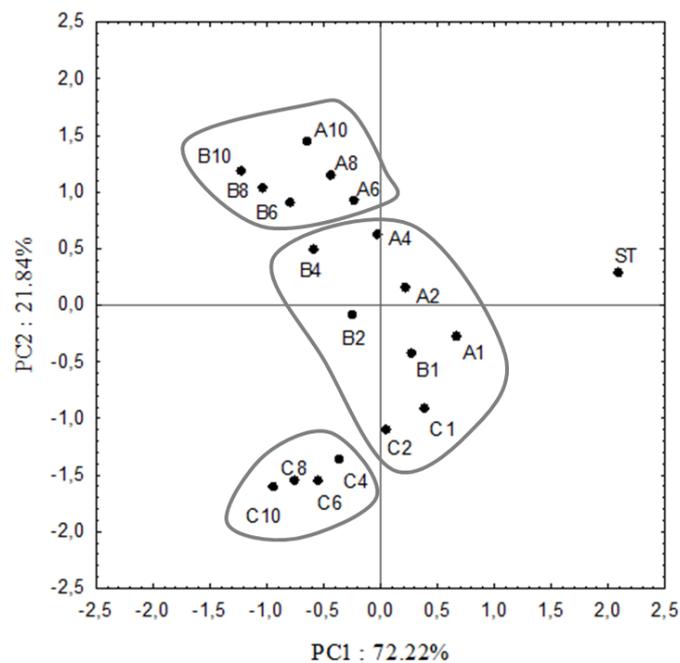


Figura 4: Análise de componentes principais para o repolho roxo submetido a diferentes tratamentos de branqueamento. A = água a 80°C; B = água a 90°C; C = vapor a 100°C. 1, 2, 4, 6, 8 e 10 correspondem aos tempos de branqueamento em minutos. ST = repolho roxo fresco.

Tabela 1 – Mudanças nos parâmetros de cor do repolho roxo em função do tempo, para diferentes condições de branqueamento.

	L^*	a^*	b^*	Chroma	IE	Hue
0 min	24,68 ± 2,78 ^a	27,44 ± 3,28 ^a	-12,38 ± 1,66 ^a	30,15 ± 3,25 ^a	21,73 ± 7,72 ^a	335,59 ± 3,35 ^a
<i>Branqueamento em água 80°C</i>						
1 min	26,36 ± 2,02 ^{abA}	18,97 ± 1,81 ^{bA}	-15,80 ± 1,78 ^{dA}	24,71 ± 2,32 ^{abA}	-4,55 ± 3,43 ^{bA}	320,24 ± 2,38 ^{bA}
2 min	29,91 ± 2,37 ^{abcA}	18,22 ± 2,29 ^{bA}	-15,81 ± 1,94 ^{dA}	24,13 ± 2,95 ^{abA}	-5,29 ± 1,49 ^{bA}	319,04 ± 1,25 ^{bA}
4 min	32,59 ± 3,32 ^{bcdA}	16,88 ± 2,08 ^{bcA}	-15,04 ± 1,32 ^{cdA}	22,61 ± 2,40 ^{bcA}	-5,43 ± 1,10 ^{bA}	318,21 ± 1,41 ^{bA}
6 min	34,96 ± 3,31 ^{cdeA}	15,36 ± 1,26 ^{cdA}	-13,23 ± 1,69 ^{bcdA}	20,30 ± 1,79 ^{bcA}	-5,64 ± 2,34 ^{bA}	318,05 ± 3,11 ^{bA}
8 min	38,49 ± 4,43 ^{deA}	13,53 ± 1,42 ^{dA}	-12,91 ± 1,88 ^{bcA}	18,71 ± 2,26 ^{bcA}	-6,01 ± 2,31 ^{bA}	316,47 ± 2,09 ^{bA}
10 min	40,96 ± 4,18 ^{eA}	11,21 ± 2,26 ^{eA}	-10,30 ± 3,61 ^{bA}	15,44 ± 3,86 ^{cA}	-6,14 ± 2,39 ^{bA}	316,21 ± 3,00 ^{bA}
<i>Branqueamento em água 90°C</i>						
1 min	27,07 ± 2,04 ^{abA}	18,45 ± 2,38 ^{bA}	-16,62 ± 1,42 ^{cA}	24,87 ± 2,42 ^{abA}	-7,45 ± 3,89 ^{bA}	319,53 ± 4,49 ^{bA}
2 min	30,57 ± 2,29 ^{bA}	16,37 ± 2,14 ^{bA}	-16,57 ± 1,97 ^{cA}	22,51 ± 4,52 ^{bcA}	-10,22 ± 3,42 ^{bA}	312,40 ± 3,22 ^{bcB}
4 min	31,95 ± 2,18 ^{bcA}	14,59 ± 2,17 ^{bcAB}	-16,04 ± 1,40 ^{bcA}	21,71 ± 2,35 ^{bcdA}	-11,09 ± 2,25 ^{bA}	312,09 ± 2,91 ^{bcAB}
6 min	36,39 ± 2,71 ^{cdA}	13,43 ± 1,69 ^{cdAB}	-15,29 ± 1,28 ^{abcA}	20,38 ± 1,82 ^{bcdA}	-11,14 ± 3,22 ^{bA}	311,18 ± 3,16 ^{bcAB}
8 min	38,45 ± 4,32 ^{deA}	10,33 ± 1,40 ^{dB}	-13,13 ± 1,40 ^{abB}	16,73 ± 1,71 ^{cdA}	-11,48 ± 3,44 ^{bA}	308,12 ± 3,39 ^{bcB}
10 min	42,03 ± 4,42 ^{eA}	9,75 ± 2,66 ^{eB}	-12,99 ± 1,89 ^{abAB}	16,29 ± 2,99 ^{dA}	-11,66 ± 2,48 ^{bA}	306,33 ± 4,59 ^{cAB}
<i>Branqueamento a vapor 100°C</i>						
1 min	25,53 ± 1,48 ^{abA}	18,55 ± 1,90 ^{bA}	-15,90 ± 2,35 ^{bA}	24,51 ± 2,35 ^{bA}	-5,51 ± 6,25 ^{bA}	316,53 ± 4,49 ^{bA}
2 min	26,89 ± 1,77 ^{abA}	15,26 ± 2,14 ^{cA}	-16,65 ± 1,81 ^{bA}	22,62 ± 2,49 ^{bA}	-13,50 ± 3,42 ^{cb}	312,40 ± 3,22 ^{bb}
4 min	27,31 ± 2,25 ^{abA}	10,18 ± 2,20 ^{dB}	-16,01 ± 1,53 ^{bA}	19,13 ± 2,23 ^{cA}	-21,99 ± 2,25 ^{db}	301,90 ± 3,76 ^{cb}
6 min	27,48 ± 2,39 ^{abB}	8,52 ± 2,12 ^{dB}	-16,11 ± 1,75 ^{bb}	18,95 ± 2,34 ^{cA}	-25,40 ± 3,22 ^{db}	297,89 ± 4,83 ^{cb}
8 min	28,66 ± 0,90 ^{bb}	8,45 ± 1,54 ^{dB}	-16,83 ± 0,95 ^{bb}	18,91 ± 1,15 ^{cb}	-26,09 ± 3,44 ^{db}	296,83 ± 4,40 ^{cb}
10 min	28,81 ± 2,33 ^{bb}	8,35 ± 1,12 ^{dB}	-16,85 ± 0,81 ^{bb}	18,84 ± 0,80 ^{cb}	-26,43 ± 2,35 ^{db}	292,33 ± 3,45 ^{cb}

Letras minúsculas iguais na mesma coluna e, na mesma temperatura, indicam que não há diferença significativa entre os tempos ($p \leq 0,05$).

Letras maiúsculas iguais no mesmo tempo e, na mesma linha, indicam que não há diferença significativa entre as temperaturas ($p \leq 0,05$).

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos de inativação das enzimas polifenoloxidase, peroxidase e mirosinase sob diferentes condições de branqueamento. Modelo bifásico para as enzimas polifenoloxidase e mirosinase e modelo combinado de primeira ordem para a enzima peroxidase.

Tratamento	k_L (min ⁻¹)	k_R (min ⁻¹)	R ²
<i>Polifenoloxidase</i>			
água 80°C	1,701 ± 0,366	0,026 ± 0,004	0,9972
água 90°C	1,842 ± 0,358	0,034 ± 0,005	0,9975
vapor 100°C	3,365 ± 1,268	0,032 ± 0,006	0,9981
<i>Mirosinase</i>			
água 80°C	0,508 ± 0,614	0,024 ± 0,023	0,9710
água 90°C	0,892 ± 0,366	0,055 ± 0,021	0,9892
vapor 100°C	1,548 ± 0,126	0,124 ± 0,028	0,9888
	k (min ⁻¹)		R ²
<i>Peroxidase</i>			
água 80°C	1,814 ± 0,105		0,9988
água 90°C	5,005 ± 0,430		0,9999
vapor 100°C	5,043 ± 0,085		0,9999

Valores expressos como média ± desvio padrão

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos de degradação de antocianinas e atividade antioxidante frente aos diferentes tratamentos de branqueamento. Modelo combinado de primeira ordem.

Tratamento	k (min ⁻¹)	R ²
<i>Antocianinas</i>		
água 80°C	0,570 ± 0,018	0,9905
água 90°C	0,612 ± 0,074	0,9993
vapor 100°C	0,471 ± 0,080	0,9840
<i>Atividade antioxidante</i>		
água 80°C	0,243 ± 0,034	0,9944
água 90°C	0,300 ± 0,039	0,9939
vapor 100°C	0,064 ± 0,006	0,9712

Valores expressos como média ± desvio padrão

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos de degradação de cor frente aos diferentes tratamentos de branqueamento. Modelo combinado de primeira ordem.

Tratamento	k (min^{-1})	R^2
<i>L*</i>		
água 80°C	$0,068 \pm 0,035$	0,9916
água 90°C	$0,054 \pm 0,046$	0,9852
vapor 100°C	$0,227 \pm 0,101$	0,9517
<i>IE</i>		
água 80°C	$3,128 \pm 0,322$	0,9992
água 90°C	$2,130 \pm 0,107$	0,9993
vapor 100°C	$0,745 \pm 0,066$	0,9946
<i>Hue</i>		
água 80°C	$1,727 \pm 0,361$	0,9833
água 90°C	$0,919 \pm 0,199$	0,9686
vapor 100°C	$0,569 \pm 0,055$	0,9941

Valores expressos como média \pm desvio padrão

CAPÍTULO 3

Encapsulação de antocianinas do repolho roxo (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L. f. *rubra*) por atomização utilizando diferentes agentes encapsulantes

Artigo a ser submetido para publicação na revista *Food and Bioprocess Technology*.

Encapsulação de antocianinas do repolho roxo (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L. f. *rubra*) por atomização utilizando diferentes agentes encapsulantes

Anahi Bernstein & Caciano Pelayo Zapata Noreña

Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil, Av. Bento Gonçalves, n° 9500, CEP 91501-70.

* *Correspondente: Fax: +55-51-33087048; e-mail: czapatan@ufrgs.br*

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da temperatura do ar de secagem (140 ou 160°C) e da concentração dos agentes encapsulantes goma arábica e polidextrose (10 e 15%) sobre as características físico-químicas do extrato de repolho roxo obtido através de maceração em água acidulada e atomizado em *spray dryer*. O produto final foi analisado quanto à retenção de antocianinas, atividade antioxidante, teor de umidade, atividade de água, solubilidade, cor e microestrutura. É possível observar que o aumento da temperatura não provocou alterações significativas nos teores de antocianinas e atividade antioxidante, indicando que os agentes encapsulantes foram eficientes na proteção destes compostos. O aumento da concentração de encapsulante, em geral, promoveu o aumento no parâmetro L^* e a diminuição nos parâmetros a^* e b^* , tornando as amostras mais claras e reduzindo as tonalidades vermelha e amarela, devido à diluição da cor em decorrência da adição de maior quantidade de encapsulante. Ambos os agentes encapsulante produziram pós com alta solubilidade em água. A análise microscópica permitiu observar que o encapsulamento com goma arábica resultou em partículas com formato esférico e superfície rugosa, com concavidades e com adesão de partículas menores nas de maior magnitude, enquanto que com a polidextrose obteve-se partículas maiores, amorfas com tendência esférica, empilhadas

umas sobre as outras e com forte atração entre si. A análise de componentes principais mostrou forte correlação do teor de antocianinas com a atividade antioxidante ($r = 0,82$) e a luminosidade ($r = 0,81$).

Palavras-chave atomização, repolho roxo, antocianinas, goma arábica, polidextrose.

Introdução

O repolho roxo pertence a família Brassicaceae e é um vegetal nativo da região do Mediterrâneo e do sudoeste da Europa, mas cresce em diversas regiões do mundo (Arapitsas e Turner, 2008). Estudos relativos à influência de espécies de *Brassica* na saúde humana têm verificado sua atividade na prevenção de doenças cardiovasculares assim como seu efeito contra alguns tipos de câncer (Charron et al., 2007; Dyrby et al., 2001; Wu et al., 2004).

Entre as substâncias presentes no repolho roxo responsáveis por estas propriedades estão os glicosinolatos (van Poppel et al., 1999) e os polifenóis (Cooke et al., 2005; Singh et al., 2006; Charron et al., 2007), além das antocianinas, a classe de compostos fenólicos em maior abundância no repolho roxo (Charron et al., 2007; Dyrby et al., 2001; Wu et al., 2004; Wu e Prior, 2005). Os pigmentos antociânicos do repolho roxo são constituídos principalmente por cianidina 3-sulforosídeo-5-glicosídeo e cianidina 3-sulforosídeo-5-glicosídeo acilada com ácido sinápico, ferúlico, p-cumárico e malônico (Tanchev e Timberlake, 1969; Hrazdina et al., 1977).

Muitos estudos revelam que a estabilidade das antocianinas não é somente função da temperatura, mas também da estrutura, concentração, pH, luz, presença de co-pigmentos, livre associação, íons metálicos, enzimas, oxigênio, ácido ascórbico, açúcares e seus produtos de degradação, proteínas e dióxido de enxofre (Francis, 1992; Rodriguez-Saona et al., 1999).

A goma arábica é uma fibra solúvel, que apresenta propriedades nutricionais com grandes benefícios à saúde como seu efeito prebiótico, sua alta tolerância digestiva e seu impacto benéfico no índice glicêmico do produto final. Possui baixo valor calórico e por ser não-cariogênica é considerada adequada para diversas formulações de alimentos funcionais (Badreldin et al., 2009). A goma arábica é considerada um material encapsulante por excelência, sendo que entre suas propriedades destacam-se a capacidade de formação de emulsões, a baixa higroscopicidade, a baixa viscosidade e as propriedades sensoriais pouco marcadas (Madene et al., 2006).

A polidextrose é também uma fibra alimentar altamente solúvel, com alta higroscopicidade, resistente a altas temperaturas e bem tolerada pelo organismo (Rosenthal, 1995). É extremamente estável, incolor e não apresenta sabor residual, sendo também altamente estável dentro de uma ampla faixa de pH e temperatura (Jie et al., 2000). Uma grande vantagem é seu baixo valor calórico em relação aos carboidratos, apenas 1kcal/g. Além disso, oferece os benefícios fisiológicos característicos de fibras dietéticas solúveis, como a produção de ácidos graxos de cadeia curta, redução do tempo de trânsito intestinal, diminuição da produção de substâncias carcinogênicas, assim como manutenção da microbiota intestinal (Gomes et al., 2007; Pronczuk e Hayes, 2006). Pode ser considerada como prébiótico, pois estimula o crescimento de lactobacilos e bifidobactérias, sendo que a sua fermentação continua ao longo do cólon, promovendo a redução do pH fecal e a produção de ácidos graxos de cadeia curta, como o butirato, que pode reduzir riscos de câncer (Jie et al., 2000).

O objetivo deste trabalho foi estudar a encapsulação do extrato de repolho roxo, através de secagem por atomização, empregando goma arábica e polidextrose como material encapsulante. Foi avaliada a influência do percentual de material encapsulante e da

temperatura de secagem na umidade, atividade de água, retenção de antocianinas, atividade antioxidante, microestrutura, cor e solubilidade dos pós.

Materiais e Métodos

Material

O repolho roxo foi adquirido na Central de Abastecimento do Rio Grande do Sul (CEASA) em Porto Alegre. As cabeças de repolho foram selecionadas considerando a ausência de injúrias visuais e infecções, lavadas, secas e armazenadas em sacos perfurados de polietileno à temperatura de refrigeração ($7\pm 2^{\circ}\text{C}$) até o momento do processamento.

Procedimento experimental

O repolho roxo foi ralado em fatias de aproximadamente 0,5cm de espessura e submetido a branqueamento a vapor por 4 min, seguido por banho de gelo, pois como observado em estudos prévios, esta foi a melhor condição de branqueamento para o produto analisado.

A extração das antocianinas seguiu o método descrito por Chandrasekhar et al. (2012), com algumas modificações. 500 g de repolho branqueado foram deixados macerando em 1000 mL de água acidificada com ácido cítrico a 2% (m/v), por 16 horas, em ausência de luz, e após esse tempo, o extrato foi filtrado a vácuo utilizando papel filtro Whatman nº01. O extrato filtrado foi mantido em recipiente protegido da luz e imediatamente utilizado para a produção do pó.

Para a microencapsulação foram empregados: goma arábica e polidextrose, que foram adicionados ao extrato nas concentrações de 10 e 15% (m/v), e esta mistura foi agitada usando

um homogeneizador (Ultra Turrax IKA T25, Alemanha) por 5 min a 4000 rpm (Saézn et al., 2009).

A seguir, a solução extrato-encapsulante foi atomizada em *spray dryer* de duplo fluido (MDS 1.0, Labmaq, Ribeirão Preto, Brasil), com bico de alimentação de 1,0mm de diâmetro. Foram avaliadas a temperatura do ar de secagem (140 e 160°C) e a concentração de encapsulante. As demais condições operacionais de atomização foram mantidas constantes: pressão de atomização (2 a 4 kgf/cm²), vazão do ar de secagem (1,0 m³/min) e vazão média de alimentação (0,6 L/h). O produto em pó coletado foi acondicionado em envelopes de papel alumínio dentro de sacos plásticos selados e armazenado em um dessecador contendo sílica.

Teor de antocianinas

A quantificação das antocianinas no extrato e nos pós atomizados, seguiu o método espectrofotométrico do pH diferencial conforme descrito por Xu et al. (2010), que consiste em diluir a amostra em duas soluções: uma solução de 0,025M de cloreto de potássio e uma solução de 0,4M de acetato de sódio ajustadas a pH 1,0 e 4,5 com ácido clorídrico, respectivamente. Em seguida, a absorbância de cada solução foi medida a 530 e 700nm em espectrofotômetro UV-Visível contra um branco de água destilada. O conteúdo de antocianinas foi calculado pela diferença de absorbâncias, utilizando a Equação 1:

$$\text{teor de antocianinas (mg/L)} = \frac{A \cdot M_w \cdot DF \cdot 1000}{\varepsilon \cdot L} \quad (1)$$

onde $A = [A_{530}(pH_{1,0}) - A_{700}(pH_{1,0})] - [A_{530}(pH_{4,5}) - A_{700}(pH_{4,5})]$; M_w é a massa molar média das antocianinas (433,2g/mol); DF é o fator de diluição; ε é o coeficiente de extinção (31.600L/cm.mol) e L é comprimento do caminho óptico (1cm).

A representação do conteúdo de antocianinas foi feita em termos da retenção observada nos pós em relação à quantidade presente no extrato utilizado na atomização.

Atividade antioxidante

A atividade antioxidante do extrato e dos pós foi determinada pelo método do radical DPPH de Brand-Williams et al. (1995) com algumas modificações. 1mL do extrato foi adicionado a 4mL de metanol 50% e 0,2g de pó a 6,4mL de metanol 50%, e foram deixados a temperatura ambiente, no escuro, por 1h. Após, os extratos resultantes foram filtrados a vácuo.

0,1mL do extrato foram adicionados a 3,9mL de solução de DPPH 0,06mM e deixados reagindo até atingir o equilíbrio, a temperatura ambiente e no escuro. Também foi preparada uma amostra controle com 0,1mL de uma solução contendo 10 mL de água acidificada 2% (m/v) e 40 mL de metanol 50% (v/v). As leituras foram feitas a 515nm, contra um branco de metanol puro. O cálculo da porcentagem de atividade antioxidante foi calculado pela Equação 2:

$$\% \text{ atividade antioxidante} = \left[1 - \frac{A_{\text{amostra}}}{A_{\text{controle}}} \right] \times 100 \quad (2)$$

onde A_{amostra} e A_{controle} representam as absorbâncias da amostra e do controle, respectivamente.

Análise colorimétrica

Os pós atomizados foram colocados em placas de vidro de 3 cm de diâmetro e 1 cm de altura e cheias até o topo (Ancos et al., 1999). A cor foi medida por leitura direta em colorímetro Minolta (CR400/410, Minolta Sensing Inc., Osaka, Japão) através do sistema tridimensional CIEL*a*b*, onde L^* indica a luminosidade (variando de 0 – preto a 100 – branco total), a^* é uma medida que varia do verde (-60) ao vermelho (+60), e b^* varia do azul (-60) ao amarelo (+60). O instrumento foi padronizado com uma placa de cerâmica branca ($L^*=97,47$; $a^*=0,08$; $b^*=1,76$). Os parâmetros $L^*a^*b^*$ foram utilizados para calcular *Chroma* (Equação 3) e índice de escurecimento (*IE*) (Equação 4) (Palou et al., 1999).

$$Chroma = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (3)$$

$$IE = \frac{[100(x - 0,31)]}{0,17} \quad (4)$$

onde

$$x = \frac{(a^* + 1,75L^*)}{5,645L^* + a^* - 3,012b^*}$$

Umidade

Os valores experimentais de umidade dos pós foram determinados através de secagem em estufa a 105°C, conforme o método n° 984.25 da AOAC (1984).

Atividade de água

Os valores experimentais de atividade de água dos pós foram obtidos através de leitura direta em medidor eletrônico (Aqualab 3TE, Decagon, Pullman, EUA) conforme método n° 978.18 da AOAC (1990).

Solubilidade

Para determinar a solubilidade dos pós atomizados em água a 25°C foi utilizado o método de Eastman e Moore (1984) citado por Cano-Chauca et al. (2005). Um grama do pó foi misturado em 100 mL de água e agitado em agitador magnético (IKA lab disc, IKA® Werke Staufen, Alemanha) por 30 min. Logo após, uma alíquota de 30 mL da solução foi centrifugada (Centrífuga, Sigma 4K15, Alemanha) a 2600rpm por 5 min, e 10 mL do sobrenadante foram evaporados em estufa a 105°C por 20 horas. O percentual de solubilidade foi calculado pela diferença de peso do pó, antes e depois da secagem em estufa.

Análise microscópica

A microestrutura das amostras em pó foi observada por microscopia eletrônica de varredura, conforme método recomendado por Tonelli et al. (2008). Este método consiste em aderir aproximadamente um grama de amostra com fita adesiva dupla face em suportes metálicos (*stubs*) e revestir a amostra com uma fina camada de metal (SCD050, Bal-Tec, Nova York, EUA). As amostras foram visualizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV)(JSM 6060, Jeol, Tóquio, Japão) operando a uma tensão de 5kV.

Análise estatística

A análise estatística foi feita através da análise de variância ANOVA (Apêndice C) e, para a comparação das médias entre os tratamentos foi utilizado o teste de Tukey, para o qual foi utilizado o programa SAS 9.3. As similaridades e dissimilaridades entre os parâmetros de cor, teor de antocianinas, atividade antioxidante, umidade, atividade de água e solubilidade foram estudados através da análise de componentes principais (PCA). Para a PCA, que consiste em reduzir o número de variáveis e estabelecer correlações entre elas para possíveis agrupamentos, também foi utilizado o software estatístico SAS 9.3. As análises foram feitas em triplicata.

Resultados e Discussão

Retenção de antocianinas

A concentração de antocianinas resultante da extração com água acidificada foi de $261,02 \pm 14,48$ mg/100g de matéria seca. Bronnum-Hansen et al. (1985) concluíram que a adição de ácido ao meio de extração tem um grande efeito na estabilidade das antocianinas, e aumenta a eficiência da extração.

Nos pós atomizados, essa concentração variou de 193,82 a 251,13 mg/100g de matéria seca. Embora o processo de secagem em *spray dryer* exponha o produto por pouco tempo a uma alta temperatura, acarretando numa perda reduzida de compostos termosensíveis, a temperatura de saída do produto é um fator importante a se considerar na retenção destes compostos (Tonon et al., 2009).

As antocianinas são muito instáveis a fatores como temperatura, luz, pH e oxigênio, sendo que o objetivo do encapsulamento é proteger o material de núcleo destes fatores adversos, através da correta escolha do material de barreira, que deve ser compatível com o alimento, ter resistência mecânica, promover a dissolução apropriada e produzir o tamanho de partícula desejado. A secagem por *spray dryer* leva à formação de um sistema de matriz, no qual o polímero forma uma rede tridimensional ao redor do material encapsulado, protegendo-o destes fatores (Tonon et al., 2010).

Na Figura 1, se observa que as maiores retenções foram obtidas quando empregados 15% de agente encapsulante, sendo que para a goma arábica os valores foram maiores, porém sem diferença significativa ($p > 0,01$) para a povidona. Também o pó com 10% de goma arábica a 140°C apresentou alta retenção, sem diferença significativa para os pós com 15% da mesma goma. Foi possível observar que, à concentração constante, não houve efeito significativo do aumento da temperatura no teor de antocianinas, indicando que os agentes encapsulantes foram eficientes na proteção destes compostos.

Atividade antioxidante

A atividade antioxidante do extrato em água acidificada foi de aproximadamente 34,6% e, nos produtos desidratados, diminuiu para a faixa de 14 a 22,5%, o que, segundo Jiménez-Aguilar et al. (2011), se deve às altas temperaturas do ar de saída no atomizador, provocando a degradação dos compostos responsáveis pela atividade antioxidante.

Na Figura 2 se observa que quando se emprega 10% de encapsulante a atividade antioxidante foi maior significativamente ($p < 0,01$) do que com 15 %, este fato pode ser explicado pelo aumento da matéria seca causado pelo incremento da quantidade de encapsulante. Com o aumento da temperatura, não houve diferença significativa ($p > 0,01$) na atividade antioxidante, indicando que os agentes encapsulantes foram eficientes na proteção das antocianinas, principais compostos responsáveis pela atividade antioxidante, mantendo-as estáveis com o aumento da temperatura, na faixa estudada. O mesmo foi observado por Silva et al. (2013b), em estudo com microencapsulação de extrato de jabuticaba.

Umidade e atividade de água

Na Figura 3 se observa que os teores de umidade foram significativamente ($p < 0,01$) menores com goma arábica a 15%. Segundo Abadio et al. (2004) e Quek et al. (2007), a adição do agente encapsulante antes da secagem em *spray dryer* aumenta o conteúdo de sólidos totais da mistura a ser atomizada, reduzindo a quantidade de água a ser evaporada, o que acarreta na diminuição da umidade dos pós obtidos.

Com o aumento da temperatura para 160°C, se observou redução significativa ($p < 0,01$) nos valores de umidade dos pós, exceto para a povidona a 10%. Observações similares foram reportadas por Ersus e Yurdagel (2007), que encapsularam antocianinas de cenoura preta a 160, 180 e 200°C. O uso de temperaturas maiores promove uma maior taxa de transferência de calor para as partículas, o que leva a uma maior evaporação da água do produto, resultando em pós com umidade mais baixa. Quek et al. (2007) e Moreira et al. (2009) também obtiveram amostras menos úmidas com o aumento da temperatura em seus trabalhos de secagem por *spray drying* em suco de melancia e de acerola. O mesmo foi reportado para mirtilo (Jiménez-Aguilar et al., 2011), suco de amora (Fazaeli et al., 2012), uva bordô (Souza et al., 2013) e jabuticaba (Silva et al., 2013b).

Na Figura 4, se observa que os menores valores de atividade de água ($p < 0,01$) foram quando se empregou goma arábica. Entretanto, todos os pós apresentaram atividade de água abaixo de 0,2, o que indica que é um produto com alta estabilidade, uma vez que apresenta menos água livre disponível para o crescimento de microrganismos e desenvolvimento de reações bioquímicas, promovendo o aumento na vida útil do produto (Fennema, 1996).

Mudanças de cor

Na Tabela 1 se observa que o menor valor de L^* foi obtido com polidextrose a 10% e 160°C ($p < 0,01$). Com este encapsulante e com goma arábica a 15% verifica-se que com o aumento da temperatura, o valor de L^* diminuiu significativamente ($p < 0,01$), o que resultou em produtos mais escuros, devido à influência das reações de Maillard (Veja-Gálvez et al., 2009). Também o aumento da concentração de agente encapsulante resultou no aumento do parâmetro L^* , uma vez que ambos os materiais de parede apresentam cor branca ($L^* = 92,46$ – goma arábica; $L^* = 93,69$ – polidextrose) e, dessa forma, diluem a coloração roxa característica do repolho roxo (Quek et al., 2007; Caliskan e Dirim, 2013).

Quanto aos valores de a^* e b^* , em geral, diminuíram significativamente ($p < 0,01$) com o aumento da concentração de material encapsulante, provocando redução nas tonalidades vermelha e amarela, também associada à adição dos agentes encapsulantes. O *Chroma* apresentou o mesmo comportamento, uma vez que é diretamente proporcional aos parâmetros a^* e b^* .

O índice de escurecimento (*IE*) aumentou significativamente ($p < 0,01$) com o aumento da temperatura, e diminuiu com o aumento da concentração de agente encapsulante. Segundo Leeratanarak et al. (2006), o aumento do *IE* com o aumento da temperatura também se deve às reações de Maillard causadas pelo calor.

Solubilidade

Na Figura 5 se observa que todos os pós foram bastante solúveis em água, com valores de solubilidade acima de 98,85%, sendo a goma arábica ligeiramente mais solúvel que a polidextrose, e com a polidextrose a 15% e 140°C tendo apresentado o menor valor de solubilidade.

Tonon et al. (2009), em estudo com suco de açaí, menciona que o uso de goma arábica como material de parede na secagem por atomização resulta em produtos com alta solubilidade, tendo encontrado valores maiores que 94%. Em estudo com suco de manga atomizado com goma arábica, Cano-Chauca et al. (2005) também observaram valores de solubilidade em torno de 95%.

Microscopia

Na Figura 6 se observa a visível diferença de formas e tamanhos das microcápsulas atomizadas, assim como a diferença na estrutura entre os dois agentes encapsulantes. Segundo Alamilla-Beltrán et al. (2005) e Handscomb e Kraft (2010), a existência de diferentes morfologias e irregularidades na superfície é função da composição da alimentação, tamanho das gotas e temperatura durante o processo de secagem.

Nos pós com goma arábica é possível observar cápsulas globosas com superfícies rugosas, sendo este efeito na superfície provavelmente devido ao resfriamento após o intumescimento com a saída de vapor de água. Diversos estudos mostraram que as partículas formadas a partir de goma arábica tem formato esférico, com muitas concavidades (Fernandes et al., 2012; Krishnan et al., 2005; Kanakdande et al., 2007), sendo que, segundo Rodríguez-Huezo et al. (2007) estas concavidades na superfície dão aos pós obtidos características como resistência à fratura mecânica e à difusão no soluto. A formação de cavidades nos pós atomizados com goma arábica pode ser devida ao encolhimento das partículas devida à rápida

evaporação durante o processo de secagem (Rosenberg et al., 1990; Osorio et al., 2010), semelhante ao obtido por Silva et al. (2013a) para própolis encapsulado com goma arábica.

Com a goma arábica também é possível observar a adesão de partículas menores nas de maior tamanho, de forma similar ao observado por Cano-Chauca et al. (2005) para suco de manga atomizado com goma arábica.

Na microestrutura dos pós com polidextrose verificou-se que as partículas foram maiores, de formato globular com tendência a ser esférica, empilhadas umas sobre as outras e com forte atração entre si. Segundo Fazaeli et al. (2012), isto se deve possivelmente pela estrutura molecular do material encapsulante, que é um polímero de moléculas de glicose unidas por ligações α -1,6, contendo como grupo terminal o sorbitol e/ou ligações monoésteres de ácido cítrico (Gomes et al., 2007). Sendo que a superfície externa das partículas apresentou parede contínua, sem fissuras, rachaduras ou interrupções, fator essencial para garantir a menor permeabilidade do ar e melhor proteção do produto (Silva et al., 2013a).

Para ambos os agentes encapsulantes foi possível observar a ausência de fissuras ou porosidade na superfície das partículas, o que indica uma completa cobertura do agente encapsulante sobre o material de núcleo (Frascareli et al., 2012).

Análise multivariada

Os resultados obtidos na PCA (Figura 7) mostram que as variáveis podem ser reduzidas a dois componentes principais, que representam 89,69% da variabilidade total dos resultados. O primeiro componente principal (PC1) representou 72,27% da variabilidade total dos resultados e o segundo componente principal (PC2) foi responsável por 17,42% da variação dos dados. Estes resultados confirmam que os dois componentes principais são altamente significativos na classificação das características dos pós atomizados.

PC1 esteve fortemente correlacionado com o teor de antocianinas ($r = 0,84$), umidade ($r = 0,85$), atividade de água ($r = 0,89$), L^* ($r = 0,89$), IE ($r = 0,96$) e $Chroma$ ($r = 0,99$), como pode ser visto na Figura 8, onde, de acordo com Kilimann et al. (2006), as medidas mais distantes de zero e os menores ângulos entre o componente principal e as variáveis, correspondem à forte associação entre eles. PC2 mostrou correlação com a solubilidade ($r = 0,70$) e a atividade antioxidante ($r = 0,76$).

A Figura 7 também mostra a existência de forte correlação do teor de antocianinas com a luminosidade ($r = 0,81$) e com a atividade antioxidante ($r = 0,82$), pois como visto anteriormente, a cor roxa do extrato, e conseqüentemente dos pós, está relacionada com o teor de antocianinas, sendo que quanto maior este teor, mais escuro o pó e menor a sua luminosidade, além disso, as antocianinas são os principais compostos responsáveis pela atividade antioxidante no produto em estudo.

Também se observa a correlação da umidade com a atividade de água ($r = 0,85$) e com o $Chroma$ ($r = 0,83$), da atividade de água com os parâmetros de cor IE ($r = 0,83$) e $Chroma$ ($r = 0,89$). Os parâmetros de cor apresentaram correlação entre si, sendo $r = 0,91$ para L^* e $Chroma$, $r = 0,95$ para L^* e IE , e $r = 0,96$ para IE e $Chroma$.

A Figura 8 mostra que os tratamentos com goma arábica (A) diferiram dos tratamentos com polidextrose (P). Os tratamentos com o mesmo tipo e quantidade de agente encapsulante apresentaram correlação, e podem ser divididos em 3 grupos: o primeiro mostra a forte correlação entre os tratamentos com 15% de polidextrose a 140 e 160°C; o segundo mostra a correlação dos tratamentos com goma arábica; o terceiro mostra a correlação dos tratamentos com 10% de polidextrose.

Conclusão

É possível observar que o aumento da temperatura, de 140 para 160°C, não provocou alterações significativas nos teores de antocianinas e atividade antioxidante, indicando que os agentes encapsulantes foram eficientes na proteção destes compostos.

Os teores de umidade foram significativamente menores com goma arábica a 15%, sendo que com o aumento da temperatura houve redução significativa nos valores de umidade. Os menores valores de atividade de água foram obtidos com a goma arábica, no entanto, todos os pós apresentaram atividade de água abaixo de 0,2, o que indica que são produtos com alta estabilidade.

O aumento da concentração de encapsulante, em geral, promoveu o aumento no parâmetro L^* e a diminuição nos parâmetros a^* e b^* , tornando as amostras mais claras e reduzindo as tonalidades vermelha e amarela, devido à diluição da cor em decorrência da adição de maior quantidade de encapsulante.

Ambos os agentes encapsulante produziram pós com alta solubilidade em água, maiores que 98,85%, sendo a goma arábica ligeiramente mais solúvel que a polidextrose.

A análise microscópica permitiu observar que o encapsulamento com goma arábica resultou em partículas com formato esférico e superfície rugosa, com concavidades e com adesão de partículas menores nas de maior tamanho, enquanto que com a polidextrose obteve-se partículas maiores, de formato globular com tendência esférica, empilhadas umas sobre as outras e com forte atração entre si. Para ambos os agentes encapsulantes foi possível observar a ausência de fissuras ou porosidade na superfície das partículas, o que indica uma completa cobertura do agente encapsulante sobre o material de núcleo.

O pó que apresentou maior retenção de antocianinas foi o produzido com 15% de goma arábica a 140°C. Este tratamento foi escolhido como sendo o mais eficiente, pois o

principal fator considerado para a escolha do melhor pó foi a retenção de antocianinas, uma vez que estas são os componentes de interesse no presente estudo.

A análise de componentes principais mostrou forte correlação do teor de antocianinas com a atividade antioxidante ($r = 0,82$) e a luminosidade ($r = 0,81$), uma vez que a cor roxa do extrato, e conseqüentemente dos pós, está relacionada com o teor de antocianinas, sendo que quanto maior este teor, mais escuro o pó e menor a sua luminosidade, além disso, as antocianinas são os principais compostos responsáveis pela atividade antioxidante no produto em estudo.

Referências

- Abadio, F.D.B., Domingues, A.M., Borges, S.V., & Oliveira, V.M. (2004) Physical properties of powdered pineapple (*Ananas comosus*) juice – effect of malt dextrin concentration and atomization speed. *Journal of Food Engineering*, 64, 285-287.
- Alamilla-Beltrán, L., Chanona-Pérez, J.J., Jiménez-Aparicio, A.R., & Gutiérrez-López, G.F. (2005) Description of morphological changes of particles along spray drying. *Journal of Food Engineering*, 67, 179-184.
- Ancos, B., Cano, P.M., Hernandez, A., & Monreal, M. (1999) Effects of microwave heating on pigment composition and colour of fruit purees. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79, 663-670.
- AOAC, (1984) *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. Washington, DC.
- AOAC, (1990) *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. Washington, DC.
- Arapitsas, P., & Turner, C. (2008) Pressurized solvent extraction and monolithic column-HPLC/DAD analysis of anthocyanins in red cabbage. *Talanta*, 74, 1218-1223.

- Badreldin, A.H., Ziada, A., & Blunden, G. (2009) Biological effects of gum arabic: A review of some recent research. *Food and Chemical Toxicology*, 47, 1-8.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M.E., & Berset, C. (1995) Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT – Food Science and Technology*, 28, 25-30.
- Bronnum-Hansen, K., Jacobsen, F., & Flink, J.M. (1985) Anthocyanin colourants from elderberry (*Sambucus nigra* L.). 1. Process considerations for production of the liquid extract. *International Journal of Food Science & Technology*, 20 (6), 703-711.
- Caliskan, G., & Dirim, S.N. (2013) The effects of the different drying conditions and the amounts of maltodextrin addition during spray drying of sumac extract. *Food and Bioproducts Processing*, 91, 539-548.
- Cano-Chauca, M., Stringheta, P.C., Ramos, A.M., & Cal-Vidal, J. (2005) Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 6, 420-428.
- Chandrasekhar, J., Madhusudhan, M.C., & Raghavarao, K.S.M.S. (2012) Extraction of anthocyanins from red cabbage and purification using adsorption. *Food and Bioproducts Processing*, 90 (4), 615-623.
- Charron, C.S., Clevidence, B.A., Britz, S.J., & Novotny, J.A. (2007) Effect of dose size on bioavailability of acylated and nonacylated anthocyanins from Red Cabbage (*Brassica oleracea* L. Var. *capitata*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 5354-5362.
- Cooke, D., Steward, W.P., Gescher, A.J., & Marczyklo, T. (2005) Anthocyanins from fruits and vegetables – Does bright colour signal cancer chemopreventive activity? *European Journal of Cancer*, 41 (13), 1931-1940.
- Dyrby, M., Westergaard, N., & Stapelfeldt, H. (2001) Light and heat sensitivity of red cabbage extract in soft drink model systems. *Food Chemistry*, 72 (4), 431-437.

- Eastman, J.E., & Moore, C.O. (1984) Cold water soluble granular starch for gelled food composition. U.S. Patent 4465702.
- Ersus, S., & Yurdagel, U. (2007) Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucuscarota* L.) by spray drier. *Journal of Food Engineering*, 80, 805-812.
- Fazaeli, M., Emam-Djomeh, Z., Ashtari, A.K., & Omid, M. (2012) Effect of spray drying conditions and feed composition on the physical properties of black mulberry juice powder. *Food and Bioproducts Processing*, 90, 667-675.
- Fennema, O.R. (1996) Water and ice. *Food Chemistry*, 3^a ed., New York, USA: Marcel Dekker, 17-93.
- Fernandes, L.P., Candido, R.C., & Oliveira, W.P. (2012) Spray drying microencapsulation of *Lippia sidoides* extracts in carbohydrate blends. *Food and Bioproducts Processing*, 90, 425-432.
- Francis, F.J. (1992) A new group of food colorants. *Trends in Food Science & Technology*, 3, 27-30.
- Frascareli, E.C., Silva, V.M., Tonon, R.V., & Hubinger, M.D. (2012) Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. *Food and Bioproducts Processing*, 90, 413-424.
- Gomes, C.R., Vissotto, F.Z., Fadini, A.L., Faria, E.V., & Luiz, A.M. (2007) Influence of different bulk agents in the rheological and sensory characteristics of diet and light chocolate. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 27 (3), 614-623.
- Handscomb, C.S., & Kraft, M. (2010) Simulating the structural evolution of droplets following shell formation. *Chemical Engineering Science*, 65, 713-725.
- Hrazdina, G., Iradale, H., & Mattick, L. (1977) Anthocyanins composition of *Brassica oleracea* cv. Red Danish. *Phytochemistry*, 16, 297-299.

- Jie, Z., Bang-You, L., Ming-Jie, X., Hai-Wei, L., Zu-Kang, Z., Ting-Son, W., & Craig, S.A.S. (2000) Studies on the effects on the polydextrose intake on physiologic functions on Chinese people. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 72 (6), 1503-1509.
- Jiménez-Aguilar, D.M., Ortega-Regules, A.E., Lozada-Ramírez, J.D., Pérez-Pérez, M.C.I., Vernon-Carter, E.J., & Welti-Chanes, J. (2011) Color and chemical stability of spray-dried blueberry extract using mesquite gum as wall material. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24, 889-894.
- Kanakdande, D., Bhosale, R., & Singhal, R.S. (2007) Stability of cumin oleoresin microencapsulated in different combination of gum arabic, maltodextrin and modified starch. *Carbohydrate Polymers*, 67, 536-541.
- Kilimann, K.V., Hartmann, C., Delgado, A., Vogel, R.F., & Ganzle, M.G. (2006) Combined high pressure and temperature induced lethal and sublethal injury of *Lactococcus lactis* – Application of multivariate statistical analysis. *International Journal of Food Microbiology*, 109, 25-33.
- Krishnan, S., Kshirsagar, A.C., & Singhal, R.S. (2005) The use of gum arabic and modified starch in the microencapsulation of a food flavoring agent. *Carbohydrate Polymers*, 62, 309-315.
- Leeratanarak, N., Devahastin, S., & Chiewchan, N. (2006) Drying kinetics and quality of potato chips undergoing different drying techniques. *Journal of Food Engineering*, 77, 635-643.
- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., & Desobry, S. (2006) Flavour encapsulation and controlled release – a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 41, 1-21.

- Moreira, G.E.G., Costa, M.G.M., Souza, A.C.R., Brito, E.S., Medeiros, M.F.D., & Azeredo, H.M.C. (2009) Physical properties of spray dried acerola pomace extract as affected by temperature and drying aids. *LWT – Food Science and Technology*, 42, 641-645.
- Osorio, C., Acevedo, B., Hillebrand, S., Carriazo, J., Winterhalter, P., & Morales, A.L. (2010) Microencapsulation by spray-drying of anthocyanin pigments from corozo (*Bactris guineensis*) fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58 (11), 6977-6985.
- Palou, A., López-Malo, A., Barbosa-Cánovas, G.V., Welti-Chanes, J., & Swanson, B.G. (1999) Polyphenoloxidase activity and color of blanched and high hydrostatic pressure treated banana puree. *Journal of Food Science*, 64 (1), 42-45.
- Pronczuk, A., & Hayes, K.C. (2006) Hypocholesterolemic effect of dietary polydextrose in gerbils and humans. *Nutrition Research*, 26 (1), 27-31.
- Quek, S.Y., Chok, N.K., & Swedlund, P. (2007) The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders. *Chemical Engineering and Processing*, 46, 386-392.
- Rodríguez-Huezo, M.E., Durán-Lugo, R., Prado-Barragán, L.A., Cruz-Sosa, F., Lobato-Calleros, C., Alvarez-Ramírez, J., & Vernon-Carter, E.J. (2007) Pre-selection of protective colloids for enhanced viability of *Bifidobacterium bifidum* following spray-drying and storage, and evaluation of aguamiel as thermoprotective prebiotic. *Food Research International*, 40, 1299-1306.
- Rodriguez-Saona, L.E., Giusti, M.M., & Wrolstad, R.E. (1999) Color and pigment stability of red radish and red-fleshed potato anthocyanins in juice model systems. *Journal of Food Science*, 64 (3), 451-456.
- Rosenberg, M., Kopelman, I.J., & Talmon, Y. (1990) Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38, 1288-1294.

- Rosenthal, A.J. (1995) Application of aged egg in enabling increased substitution of sucrose by litesse (polydextrose) in high-ratio cakes. *Journal of Food Science and Agriculture*, 68, 127-131.
- Saéñz, C., Tapia, S., Chávez, J., & Robert, P. (2009) Microencapsulation by spray drying of bioactive compounds from cactus pear (*Opuntia ficus-indica*). *Food Chemistry*, 114, 616-622.
- Silva, F.C., Fonseca, C.R., Alencar, S.M., Thomazini, M., Balieiro, J.C., Pittia, P., & Favaro-Trindade, C.S. (2013a) Assessment of production efficiency, physicochemical properties and storage stability of spray-dried própolis, a natural food additive, using gum Arabic and OSA strach-based carrier systems. *Food and Bioproducts Processing*, 91, 28-36.
- Silva, P.I., Stringheta, P.C., Teófilo, R.F., & Oliveira, I.R.N. (2013b) Parameter optimization for spray-drying microencapsulation of jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) peel extracts using simultaneous analysis of responses. *Journal of Food Engineering*, 117, 538-544.
- Singh, J., Upadhyay, A.K., Bahadur, A., Singh, B., Singh, K.P., & Rai, M. (2006) Antioxidant phytochemicals in cabbage (*Brassica oleracea* L. var. capitata). *Scientia Horticulturae*, 108 (3), 233-237.
- Souza, V.B., Thomazini, M., Balieiro, J.C.C., & Favaro-Trindade, C.S. Effect of spray drying on the physicochemical properties and color stability of the powdered pigment obtained from vinification byproducts of the Bordo grape (*Vitis labrusca*). *Food and Bioproducts Processing*, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2013.11.001>.
- Tanchev, S.S., & Timberlake, C.F. (1969) The anthocyanins of red cabbage (*Brassica oleracea*). *Phytochemistry*, 8, 1825-1827.
- Tonelli, J., Park, K., Murr, F.E.X., & Negreiros, A.A. (2008) Effect of moisture on the microstructure of inulin powder. *Food Science and Technology*, 28 (1), 122-131.

Tonon, R.V., Brabet, C., & Hubinger, M.D. (2010) Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice produced with different carrier agents. *Food Research International*, *43*, 907-914.

Tonon, R.V., Brabet, C., Pallet, D., Brat, P., & Hubinger, M. (2009) Physicochemical and morphological characterization of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced with different carrier agents. *International Journal of Food Science and Technology*, *44*, 1950-1958.

Van Poppel, G., Verhoeven, D.T.H., Verhagen, H., & Goldbohm, R.A. (1999) Brassica vegetables and cancer prevention – Epidemiology and mechanisms. *Advances in Experimental Medicine*, *472*, 159-168.

Veja-Gálvez, A., Di Scala, K., Rodríguez, K., Lemus-Mondaca, R., Miranda, M., López, J., & Perez-Won, M. (2009) Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties, antioxidant capacity, colour and total phenolic content of red pepper (*Capsicum annuum*, L. var. Hungarian). *Food Chemistry*, *117*, 647-653.

Wu, X., Beecher, G.R., Holden, J.M., Haytowitz, D.B., Gebhardt, S.E., & Prior, R.L. (2004) Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *52* (12), 4026-4037.

Wu, X., & Prior, R.L. (2005) Identification and characterization of anthocyanins by high-performance liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry in common foods in the United States: Vegetables, nuts, and grains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *53* (8), 3101-3113.

Xu, Z., Wu, J., Zhang, Y., Hu, X., Liao, X., & Wang, Z. (2010) Extraction of anthocyanins from red cabbage using high pressure CO₂. *Bioresource Technology*, *101*, 7151-7157.

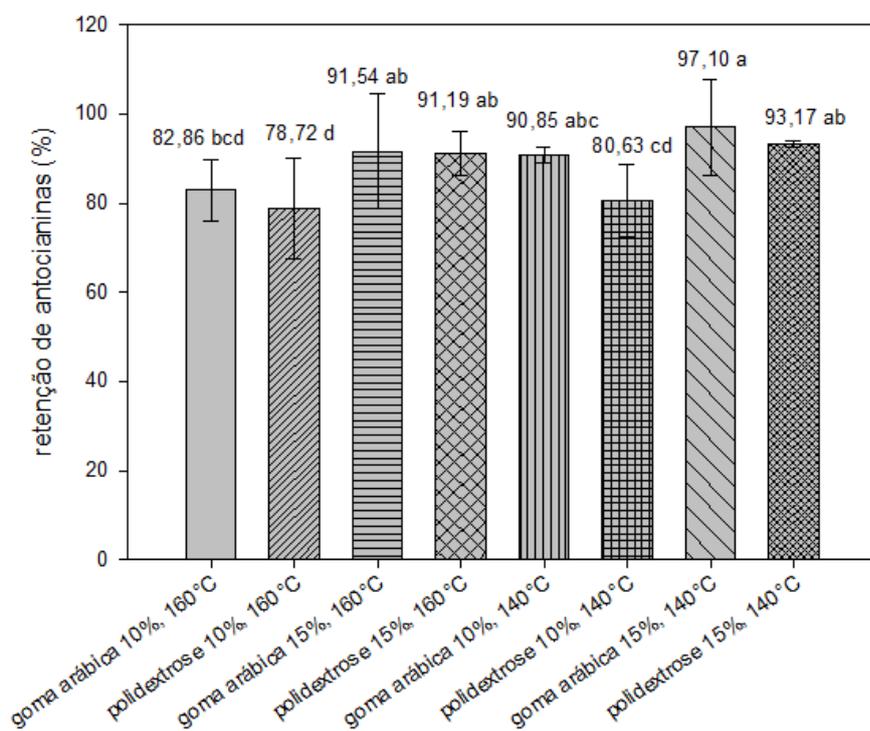


Figura 1: Percentual de retenção de antocianinas, em relação ao extrato, para os diferentes tratamentos utilizados.

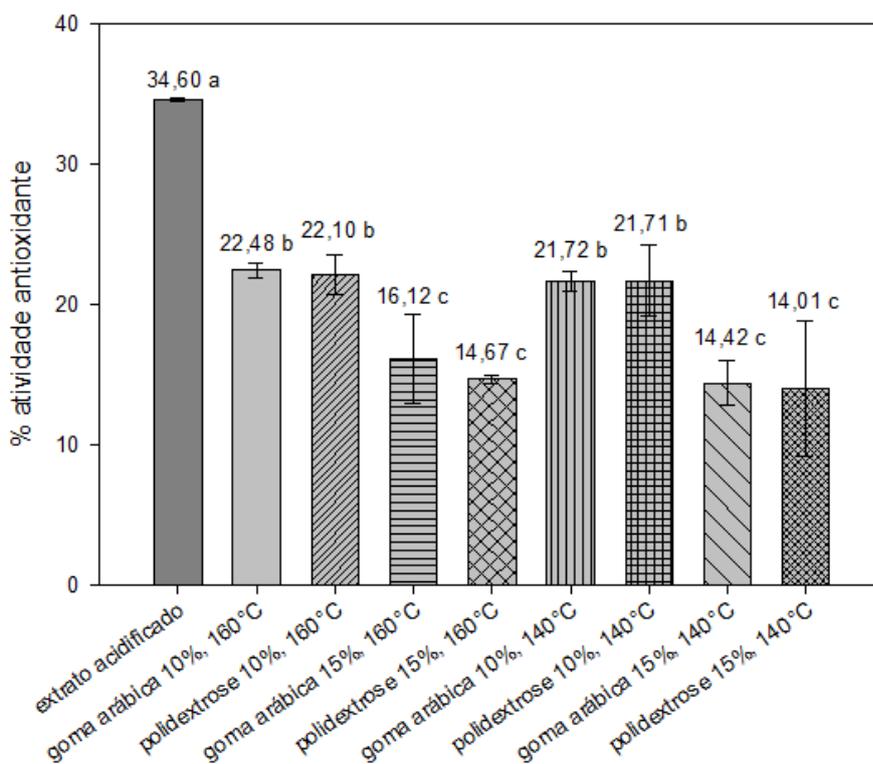


Figura 2: Percentual de atividade antioxidante para os diferentes tratamentos utilizados e para o extrato acidificado.

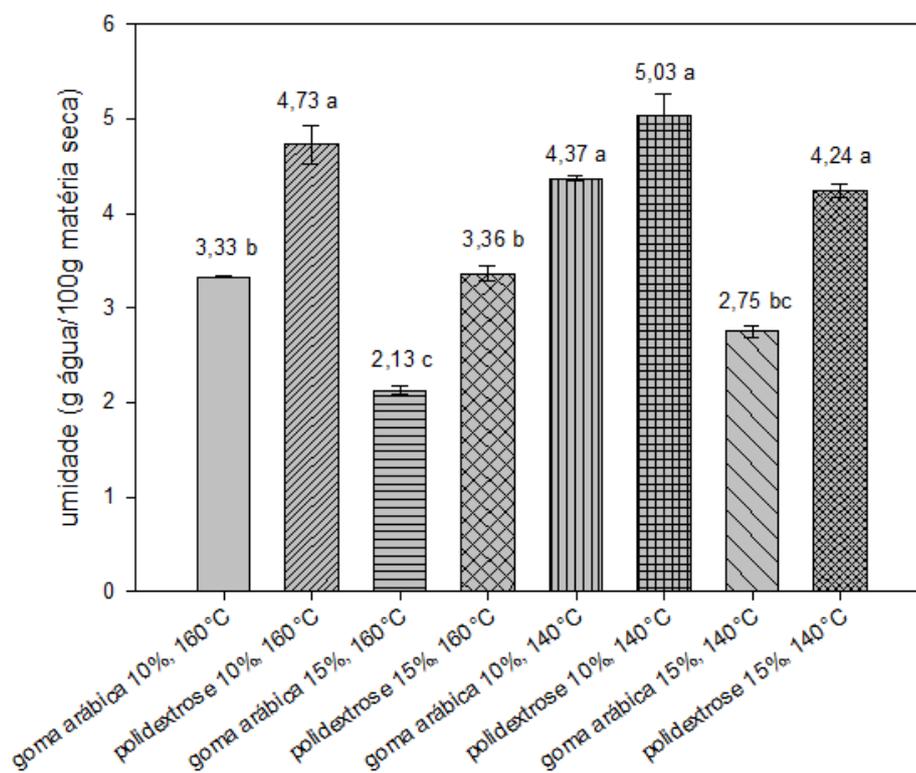


Figura 3: Teor de umidade para os tratamentos estudados.

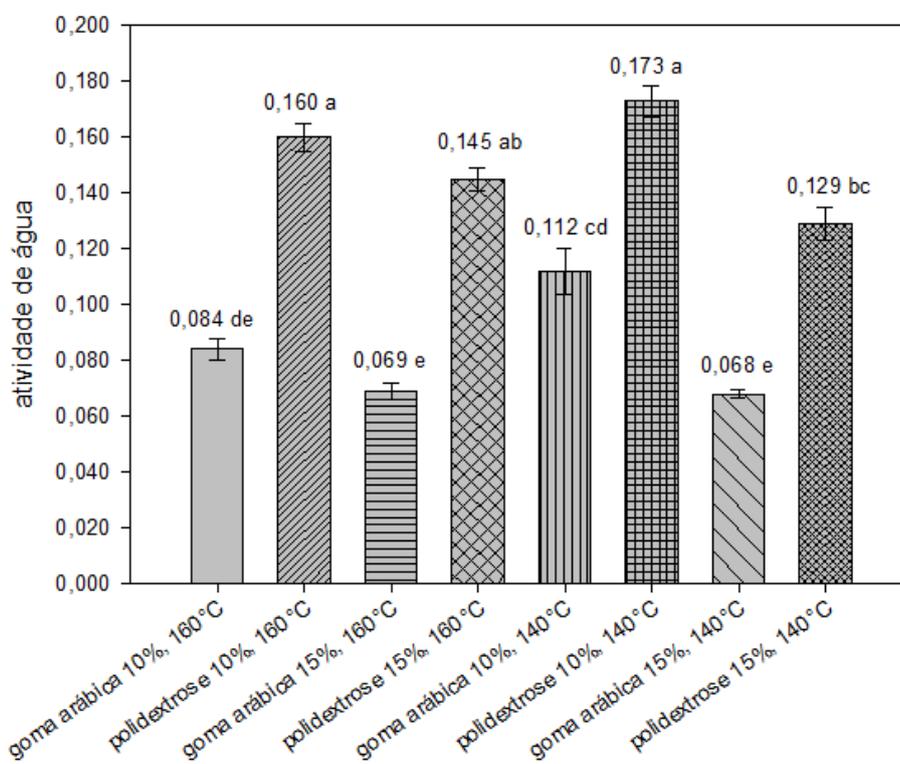


Figura 4: Valores de atividade de água para os tratamentos estudados.

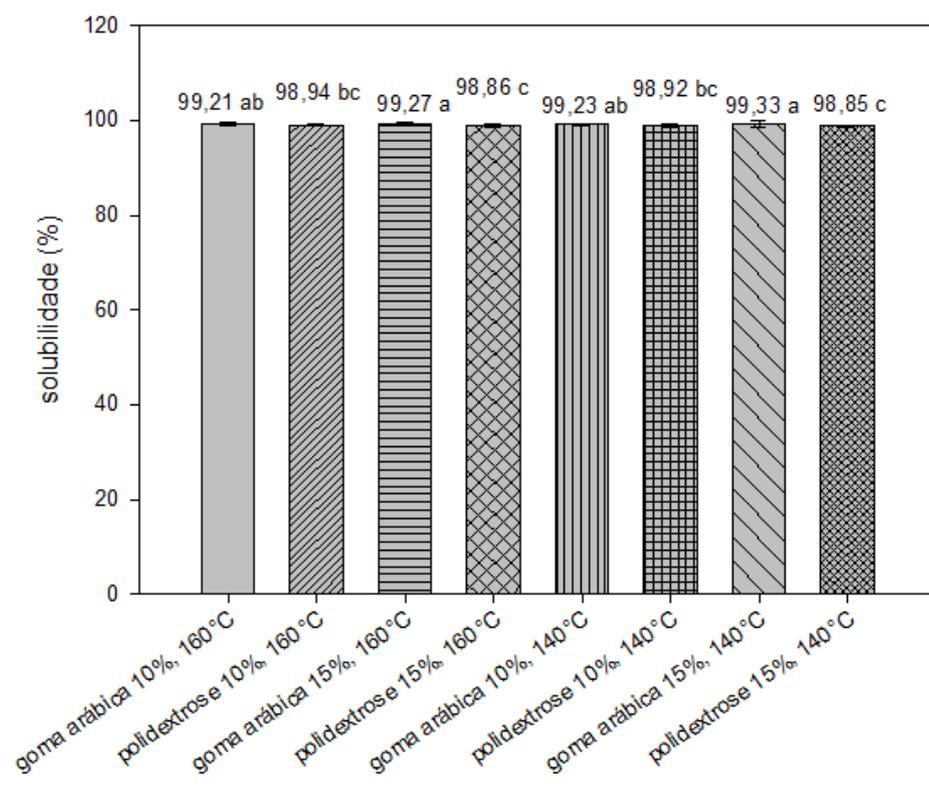


Figura 5: Percentual de solubilidade para os diferentes tratamentos utilizados.

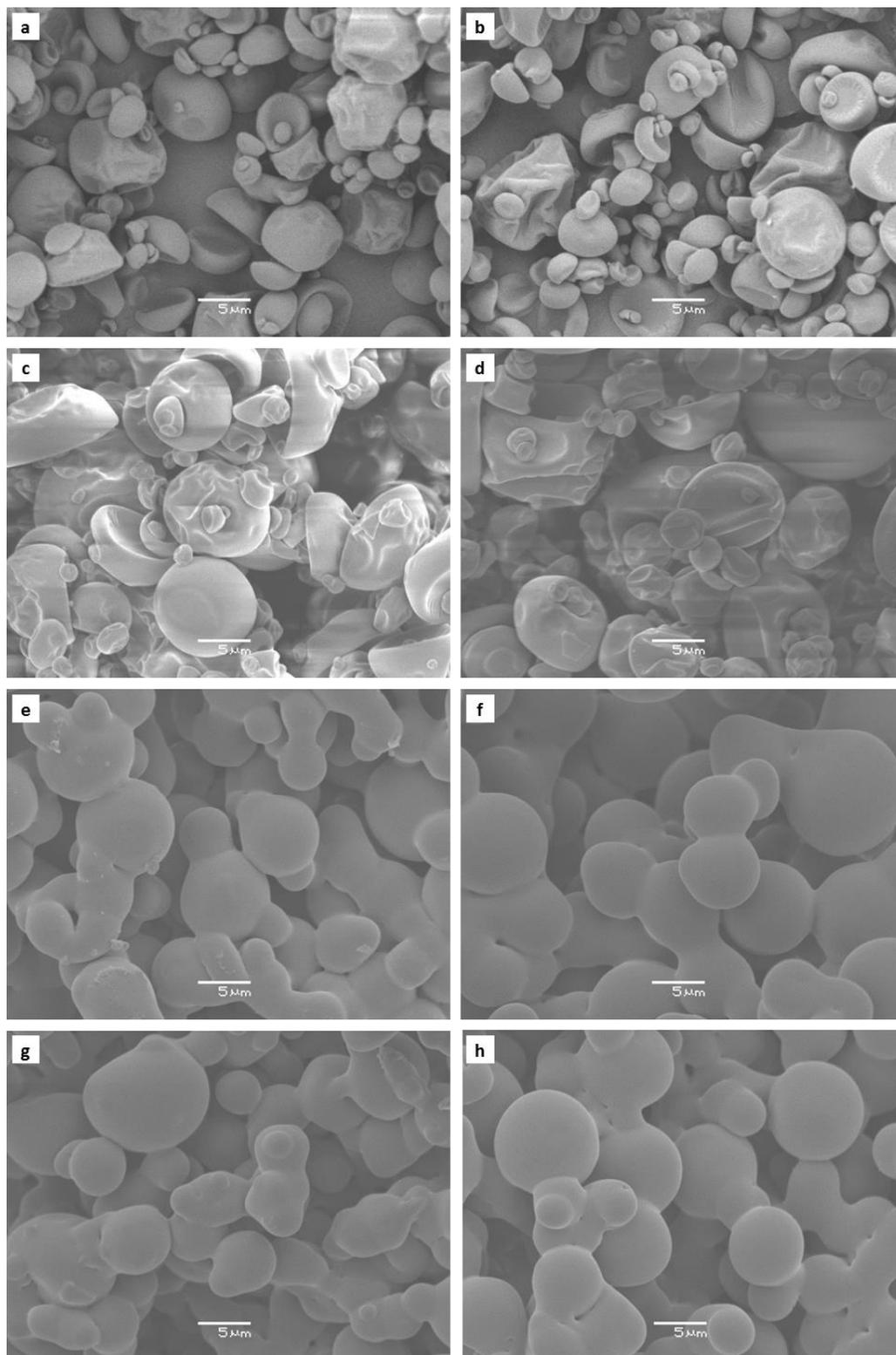


Figura 6: Imagens microscópicas do extrato de repolho roxo atomizado com 10% de goma arábica a 140°C (a), 160°C (b); 15% de goma arábica a 140°C (c), 160°C (d); 10% de polidextrose a 140°C (e), 160°C (f); 15% de polidextrose a 140°C (g), 160°C (h). Aumento de 3000×.

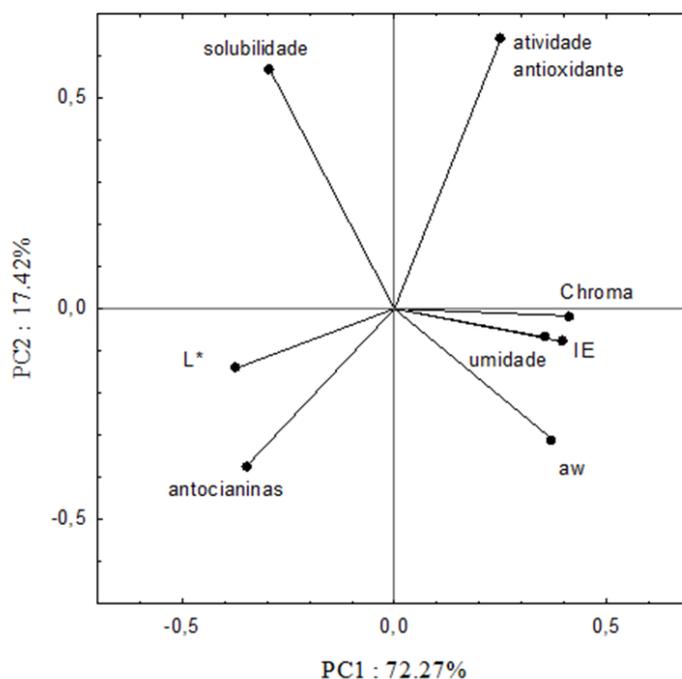


Figura 7: Análise de componentes principais dos pós com extrato de repolho roxo.

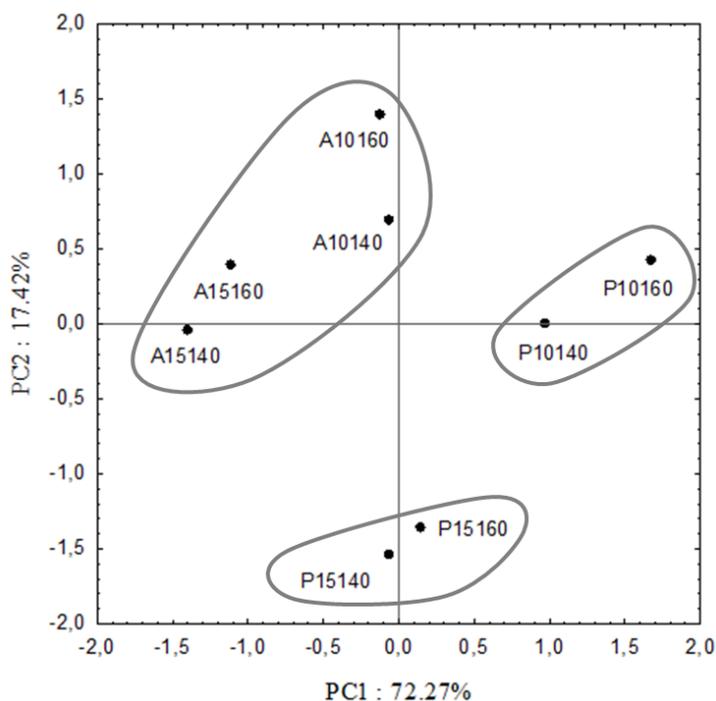


Figura 8: Análise de componentes principais dos pós com extrato de repolho roxo atomizados com goma arábica (A10140 = 10% de goma e atomizado a 140°C; A10160 = 10% e 160°C; A15140 = 15% e 140°C e A15160 = 15% e 160°C) e com polidextrose (PA10140 = 10% e 140°C; P10160 = 10% e 160°C; P15140 = 15% e 140°C e P15160 = 15% e 160°C).

Tabela 1 - Parâmetros de cor do repolho roxo em pó obtido por atomização a 140 e 160°C e concentrações de goma arábica e povidexrose de 10 e 15%.

	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	<i>Chroma</i>	<i>IE</i>
<i>Goma arábica</i>					
10%, 140°C	72,37 ± 0,330 ^{cd}	36,54 ± 0,273 ^d	-4,26 ± 0,047 ^f	36,77 ± 0,273 ^d	27,43 ± 0,326 ^f
15%, 140°C	75,79 ± 0,093 ^a	30,13 ± 0,080 ^h	-4,07 ± 0,031 ^e	30,54 ± 0,081 ^h	20,09 ± 0,076 ^h
10%, 160°C	71,85 ± 0,253 ^{cd}	34,96 ± 0,106 ^f	-2,43 ± 0,097 ^d	35,04 ± 0,105 ^f	28,71 ± 0,258 ^e
15%, 160°C	74,06 ± 0,305 ^b	31,47 ± 0,359 ^g	-4,60 ± 0,025 ^g	31,81 ± 0,356 ^g	22,11 ± 0,337 ^g
<i>Povidexrose</i>					
10%, 140°C	71,46 ± 0,251 ^d	39,33 ± 0,220 ^b	-0,52 ± 0,069 ^c	39,34 ± 0,219 ^b	35,29 ± 0,382 ^b
15%, 140°C	73,32 ± 0,110 ^{bc}	35,64 ± 0,186 ^e	-0,68 ± 0,044 ^c	35,65 ± 0,185 ^e	31,21 ± 0,249 ^d
10%, 160°C	64,58 ± 0,072 ^e	43,19 ± 0,079 ^a	3,85 ± 0,168 ^a	43,36 ± 0,065 ^a	49,59 ± 0,268 ^a
15%, 160°C	71,72 ± 0,352 ^d	37,48 ± 0,100 ^c	0,08 ± 0,085 ^b	37,48 ± 0,100 ^c	34,51 ± 0,288 ^c

Letras minúsculas iguais na mesma coluna e, na mesma temperatura, indicam que não há diferença significativa entre os tempos ($p \leq 0,01$).

Letras maiúsculas iguais no mesmo tempo e, na mesma linha, indicam que não há diferença significativa entre as temperaturas ($p \leq 0,01$).

CAPÍTULO 4

Isotermas de sorção do extrato de repolho roxo (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L. f. *rubra*) encapsulado por atomização

Artigo a ser submetido para publicação na revista *Journal of Food Engineering*.

Isotermas de sorção do extrato de repolho roxo (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L. f. *rubra*) encapsulado por atomização

Anahi Bernstein & Caciano Pelayo Zapata Noreña

Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil, Av. Bento Gonçalves, n° 9500, CEP 91501-70.

** Correspondente: Fax: +55-51-33087048; e-mail: czapatan@ufrgs.br*

Resumo

As isotermas de sorção do extrato de repolho roxo encapsulado foram determinadas pelo método gravimétrico a 15, 25 e 35°C para atividade de água entre 0,1 e 0,9. O modelo de GAB foi o que melhor ajustou os dados experimentais para todas as temperaturas. A entalpia e a entropia diferenciais para umidades de até 2g de água/g de matéria seca, diminuíram até um valor mínimo negativo, 4,36 kJ/mol e 0,019 kJ/molK, respectivamente, e após aumentaram em magnitude com o aumento da umidade até valores próximos da umidade livre. Verificou-se que a teoria da compensação pode ser aplicada, sendo o processo regido pela entropia ($T_{\beta} < T_{hm}$) e espontâneo ($\Delta G < 0$), com $\Delta G = -0,48$ kJ/mol. O *spreading pressure* aumentou com o aumento da atividade de água para todas as temperaturas, e a entalpia e entropia integrais diminuíram com o aumento do teor de umidade, até valores próximos de 10 kJ/mol e 0,025 kJ/molK, respectivamente.

Palavras-chave propriedades termodinâmicas, isotermas de sorção, goma arábica, atividade de água

1. Introdução

Estudos relativos à influência de espécies da família do repolho na saúde humana têm verificado sua atividade na prevenção de doenças cardiovasculares assim como seu efeito contra alguns tipos de câncer (Charron et al., 2007; Dyrby et al., 2001; Wu et al., 2004). Entre as substâncias presentes no repolho roxo responsáveis por estas propriedades estão os glicosinolatos (van Poppel et al., 1999) e os polifenóis (Cooke et al., 2005; Singh et al., 2006; Charron et al., 2007), além das antocianinas, a classe de compostos fenólicos em maior abundância no repolho roxo (Charron et al., 2007; Dyrby et al., 2001; Wu et al., 2004; Wu e Prior, 2005).

Entretanto, as antocianinas são muito instáveis ao processamento e a estocagem, uma vez que são sensíveis a fatores como temperatura, luz, pH, oxigênio e outros (Tonon et al., 2010). Como forma de minimizar os efeitos destes fatores, a técnica de encapsulamento tem sido amplamente utilizada na indústria de alimentos, sendo a encapsulação por spray drying a mais utilizada (Desai e Park, 2005; Cai e Corke, 2000).

Diferentes materiais de parede podem ser utilizados, no entanto, a goma arábica é considerada um material encapsulante por excelência, sendo que entre suas propriedades destacam-se a capacidade de formação de emulsões, a formação de filmes nas interfaces, a baixa higroscopicidade, a baixa viscosidade e as propriedades sensoriais pouco marcadas (Madene et al., 2006).

O conhecimento dos dados de sorção é importante para muitos aspectos relacionados à tecnologia de alimentos como a previsão da estabilidade microbiológica, enzimática e química, seleção de materiais de embalagem, design de equipamentos de secagem e concentração, assim como auxiliar na escolha das melhores condições para armazenamento (Mrad et al., 2012).

As propriedades de sorção de água em alimentos são influenciadas pela composição, processamento, temperatura e umidade relativa (Iglesias e Chirife, 1976). O efeito da temperatura nas isotermas de sorção tem grande importância uma vez que os alimentos são expostos a diversas temperaturas durante o processamento e armazenamento, o que pode afetar a mobilidade das moléculas de água e o equilíbrio dinâmico entre vapor e fase adsorvida (Al-Muhtaseb et al., 2004a).

As propriedades termodinâmicas dos alimentos relacionam a concentração de água no alimento com a sua pressão parcial, que é crucial na análise de transferência de calor e massa durante a secagem (Aviara et al., 2002). No caso da secagem, auxiliam na determinação da umidade final até o qual o alimento deve ser desidratado, a fim de se conseguir um produto estável, assim como dos requerimentos de energia mínima necessária para a remoção de água do alimento (Arslan e Togrul, 2005).

Alguns parâmetros termodinâmicos podem ser estimados a partir das isotermas de sorção, e esta informação é útil para entender a ligação físico-química da água quando o produto é submetido a diferentes temperaturas e umidades relativas (Azuara e Beristain, 2006). Propriedades como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs que representam a quantidade de energia, a ordem ou estado de excitação e o equilíbrio químico das moléculas dentro do material, respectivamente, são úteis para explicar as reações e fenômenos a nível molecular nos materiais (Brovchenko e Oleinikowa, 2008).

A entalpia diferencial ou calor de sorção (Δh) fornece a energia requerida para remover a umidade de um alimento (força da ligação água-sólido) (Aviara et al., 2004). A entropia diferencial (ΔS) de um material está relacionada com o número de sítios de sorção disponíveis a um nível específico de energia (Madamba et al., 1996). Além disso, o conceito de ordem/desordem, útil para a interpretação de processos que ocorrem durante a sorção de

umidade, tais como dissolução, cristalização e inchaço, está relacionada com a entropia (Aviara et al., 2002).

As propriedades integrais permitem a interpretação qualitativa do fenômeno de sorção. Descrevem o grau de desordem ou o movimento desordenado das moléculas de água, além da energia envolvida nos processos de sorção. Estas funções derivam-se da primeira lei da termodinâmica, aplicada para o material adsorvente puro (Rizvi, 1986).

Assim, a entalpia integral (Δh_{int}) indica a força da ligação das moléculas de água com as partículas do alimento e pode ser uma medida da afinidade água-alimento (Aviara et al., 2004). Variações na entalpia integral também podem fornecer informações da medida da mudança de energia após a mistura das moléculas de água com o adsorvente durante o processo de sorção (Telis et al., 2000). Por outro lado, a entropia integral (ΔS_{int}) descreve o grau de desordem ou aleatoriedade do movimento das moléculas de água, além de quantificar a mobilidade das moléculas de água adsorvidas (Mazza e LeMaguer, 1978).

O objetivo deste trabalho foi determinar as propriedades termodinâmicas diferenciais e integrais de sorção do extrato de repolho roxo, obtido por extração com água a 2% de ácido cítrico, encapsulado por atomização utilizando goma arábica como material de parede.

2. Material e Métodos

2.1 Material

O repolho roxo foi adquirido na Central de Abastecimento do Rio Grande do Sul (CEASA) em Porto Alegre. As cabeças de repolho foram selecionadas considerando a ausência de injúrias visuais e infecções, lavadas, secas e armazenadas em sacos perfurados de polietileno à temperatura de refrigeração até o momento do processamento.

2.2 Procedimento experimental

O repolho roxo foi cortado em fatias de aproximadamente 0,5cm e submetido a branqueamento a vapor por 4 minutos, seguido por banho de gelo. A extração das antocianinas seguiu o método descrito por Chandrasekhar et al. (2012), com algumas modificações. O repolho branqueado foi deixado macerando em água acidificada com ácido cítrico a 2% por 16 horas, no escuro, e após esse tempo, a mistura foi filtrada a vácuo. A seguir foi adicionado 15% de goma arábica (p/v), e a solução foi misturada usando homogeneizador (Ultra Turrax IKA T25, Alemanha) por 5 min a 4000 rpm (Saénz, 2009).

A seguir, a suspensão foi atomizada em spray dryer de duplo fluido (MDS 1.0, Labmaq, Ribeirão Preto, Brasil), com bico de alimentação de 1,0 mm de diâmetro, temperatura de secagem de 140°C, pressão de atomização de 2 a 4 kgf/cm², vazão do ar de secagem de 1,0 m³/min e vazão média de alimentação de 0,6 L/h. O produto em pó coletado foi acondicionado em envelopes de papel alumínio dentro de sacos plásticos de polietileno selados e armazenado em um dessecador contendo sílica até o momento das análises.

2.3 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção foram determinadas pelo método gravimétrico conforme descrito por Nayak e Rastogi (2010) e Shrestha et al. (2007). Um grama de pó encapsulado foi colocado em béqueres de vidro (duplicata) dentro de potes herméticos contendo diferentes soluções saturadas de sais nas diferentes temperaturas estudadas. As soluções saturadas utilizadas foram cloreto de lítio, acetato de potássio, cloreto de magnésio, carbonato de potássio, cloreto de sódio, cloreto de potássio e cloreto de bário (Greenspan, 1977; Stokes e Robinson, 1949).

Para evitar o crescimento de fungos nos recipientes, em ambientes cuja umidade relativa era superior a 50% foram colocados, em seu interior, um béquer contendo 1,5 mL de

tolueno (McMinn e Magee, 2003). As amostras foram pesadas a cada 7 dias, até se atingir o peso constante (equilíbrio), após 7 semanas. Para cada isoterma, os dados de sorção no equilíbrio foram ajustados a diferentes modelos de sorção (Tabela 1).

A partir do modelo que melhor ajustou os dados experimentais foram calculadas as propriedades termodinâmicas diferenciais e integrais. A efetividade do ajuste ao melhor modelo foi avaliada através do coeficiente de determinação (R^2) e da raiz do erro quadrático médio (RMSE) (Torres et al., 2012):

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_{exp} - X_{pred})^2 \right]^{1/2} \quad (6)$$

onde N é o número de experimentos; X_{exp} e X_{pred} representam o conteúdo de umidade experimental e predito, respectivamente.

2.4 Propriedades diferenciais de sorção

A entalpia diferencial ou calor isostérico de sorção Δh (J/mol) e a entropia diferencial de sorção ΔS (J/mol.K) podem ser determinados utilizando a equação de Clausius-Clapeyron, em condições de teor de umidade de equilíbrio constante (Tsami, 1991):

$$\Delta h = -R \left[\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial (1/T)} \right]_x \quad (7)$$

Após integração, a Eq. (8) relaciona a entalpia e a entropia diferenciais.

$$\ln(a_w)_x = - \frac{\Delta h}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (8)$$

onde R representa a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K), T é a temperatura absoluta (K), a_w e atividade de água e X a umidade de equilíbrio (kg água/kg sólidos secos).

A partir da análise de regressão de $\ln(a_w)$ em função de $1/T$, à umidade constante, foram obtidos os coeficientes angular e linear representados por $-\Delta h/R$ e $\Delta S/R$,

respectivamente, a partir dos quais foram determinadas a entalpia diferencial (Δh) e a entropia diferencial (ΔS), respectivamente (McMinn e Magee, 2003).

2.5 Teoria da compensação

A teoria da compensação entalpia-entropia (ou teoria isocinética) é usada para avaliar fenômenos físicos e químicos como as reações de sorção e propõe uma relação linear entre Δh e ΔS (McMinn et al., 2005):

$$\Delta h = T_{\beta} \cdot \Delta S + \Delta G \quad (9)$$

onde T_{β} é a temperatura isocinética (K), que representa a temperatura na qual todas as reações ocorrem na mesma velocidade e ΔG é a energia livre de Gibbs (kJ/mol). Ambas as funções são calculadas por análise de regressão linear. A energia livre de Gibbs indica a afinidade dos sorventes pela água e se a adsorção ocorre como um processo espontâneo (Telis et al., 2000).

Krug et al. (1976) recomendaram um teste para validar a teoria da compensação que consiste em comparar a temperatura harmônica média (T_{hm}) com a temperatura isocinética, sendo que se $T_{\beta} \neq T_{hm}$ a teoria pode ser aplicada. A T_{hm} é calculada pela equação:

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_1^n \left(\frac{1}{T}\right)} \quad (10)$$

2.6 Propriedades integrais de sorção

A entalpia integral de sorção (Δh_{int}) e a entropia integral (ΔS_{int}) foram obtidas de forma semelhante às propriedades diferenciais, porém fazendo-se uso da propriedade denominada *spreading pressure* ao invés do teor de água de equilíbrio (X). O *spreading pressure* (φ) representa a energia livre na superfície de adsorção e pode ser considerado como a diferença na tensão superficial entre os sítios de sorção disponíveis no sólido e as moléculas adsorvidas (Al-Muhtaseb et al., 2004b).

O *spreading pressure* (φ , em kJ/m^2) pode ser determinado de acordo com o procedimento analítico descrito por Iglesias e Chirife (1976) e Fasina et. al (1999):

$$\varphi = \frac{K_B \cdot T}{A_m} \cdot \int_0^{a_w} \frac{X}{X_m \cdot a_w} \cdot d(a_w) \quad (11)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K); A_m é a área superficial de uma molécula de água ($1,06 \times 10^{-19}$ m^2); X_m é a umidade de monocamada e X é a umidade de equilíbrio (Mazza, 1980).

O valor de $a_w=0$ torna a integral da Eq. (11) indeterminada. Dessa forma, o limite inferior foi considerado como $a_w=0,05$ (Iglesias et al., 1976). Após a substituição da equação de GAB (Eq. 1) na Eq. (11) e integrando, o *spreading pressure* foi calculado por:

$$\varphi = \frac{K_B T}{A_m} \cdot \ln \left[\frac{1 + C \cdot k \cdot a_w - k \cdot a_w}{1 - k \cdot a_w} \right]_{0,05}^{a_w} \quad (12)$$

Para cada isoterma, com os valores de φ , obtidos na Eq. (12), em função da a_w , os dados foram ajustados à seguinte equação:

$$\varphi = \frac{d \cdot e \cdot f \cdot a_w}{(1 - f \cdot a_w)(1 - f \cdot a_w + e \cdot f \cdot a_w)} \quad (13)$$

onde d , e e f são as constantes calculadas por análise de regressão.

A seguir, a Eq. (14) foi usada para obter os valores de a_w na condição de *spreading pressure* constante (Aviara et al., 2004):

$$a_w = \frac{2 + e(d/\varphi - 1) - \left[\left(2 + e(d/\varphi - 1) \right)^2 - 4(1 - e) \right]^{1/2}}{2 f (1 - e)} \quad (14)$$

Os valores de entalpia e entropia integrais foram calculados pela equação (Hill e Rizvi, 1982):

$$\ln(a_w)_\varphi = -\frac{\Delta S_{int}}{R} - \frac{\Delta h_{int}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (15)$$

3. Resultados e Discussão

3.1 Isotermas de sorção

Na Figura 1 se observa que a umidade de equilíbrio aumenta com o aumento da atividade de água, com valores de equilíbrio para a atividade de água na faixa de 0,119 a 0,905. Segundo Mrad et al. (2012), em baixa e média atividade de água (região de sorção multicamada) a umidade aumenta linearmente com a atividade de água, enquanto que em altos níveis de atividade de água (região de condensação capilar) a umidade aumenta rapidamente com a atividade de água. Fernandes et al. (2014) observou que o teor de umidade de equilíbrio em tratamentos formulados com goma arábica aumentou fortemente quando exposto a umidades relativas maiores que 0,60. Por outro lado, Ayranci et al. (1990) indica que, em baixos valores de atividade de água, a água pode ser adsorvida na superfície dos carboidratos nos sítios polares, enquanto que em altas atividades de água, ocorre a dissolução dos carboidratos.

As isotermas de sorção foram do tipo III, assim como observado para outros produtos encapsulados com goma arábica, como óleo essencial de alecrim (Fernandes et al., 2014), proteína hidrolisada de carne de frango (Kurozawa et al., 2009), polpa de abacaxi (Gabas et al., 2007) e suco de açaí (Tonon et al., 2009).

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos mostrados na Tabela 1, e os parâmetros obtidos por análise de regressão, bem como os coeficientes de determinação e RMSE, são mostrados na Tabela 2. Nela observa-se que o modelo de GAB foi o que melhor ajustou os dados experimentais ($R^2 = 0,99$ e $RMSE = 0,0356$ a $0,0761$), seguido dos modelos de Oswin e Halsey.

Na Tabela 2 se observa que os valores da constante C de GAB diminuíram com o aumento da temperatura, o que indica a tendência esperada de uma diminuição da energia de ligação da primeira camada adsorvida com o aumento da temperatura (Al-Muhtaseb et al.,

2004a). Tal diminuição indica tempos de residência cada vez mais curtos das moléculas adsorvidas na primeira camada, com o processo de adsorção se tornando menos fortemente localizado (Resio et al., 1999). Pode-se assumir a existência de fortes interações adsorvente-adsorvato, que são exotérmicas, favorecidas a baixas temperaturas, causando o aumento no parâmetro C com o decréscimo da temperatura (Pérez-Alonso et al., 2006). Gabas et al. (2007) também observaram que amostras de abacaxi em pó com goma arábica apresentaram diminuição no valor de C com o aumento da temperatura.

A umidade de monocamada (X_m) aumentou com o aumento da temperatura, assim como observado por Togrul e Arslan (2007), em estudo com semente de noqueira. Apesar de não ser um comportamento muito comum, este pode ser justificado por dois mecanismos, como observado por Ferreira e Pena (2003) em isotermas de adsorção de farinha de pupunha. Um aumento na temperatura pode provocar: modificações na estrutura física do produto, disponibilizando um maior número de sítios ativos com afinidade por moléculas de água, ou um aumento na solubilidade de solutos intrínsecos ao produto, fazendo com que um maior número de moléculas de água fiquem retidas na monocamada.

Também se observa que os valores de K foram próximos de 1. Segundo Cano-Higuera et al. (2013), o valor de K proporciona uma medida das interações entre as moléculas nas multicamadas com o adsorvente e, tende a situar-se entre o valor de energia das moléculas na monocamada e a da água líquida. Se K for igual a 1, a multicamada tem propriedades de água líquida.

Quirijns et al. (2005) sugere que os baixos valores de C (menores que 2) e altos valores de K (maiores que 0,9) indicam que as moléculas de monocamada e multicamada não são muito diferentes e que as moléculas da multicamada comportam-se mais como moléculas de líquidos.

3.2 Propriedades termodinâmicas diferenciais

Os valores de entalpia e entropia diferenciais calculados para o extrato de repolho roxo em pó em função da umidade estão mostrados na Figura 2. A entalpia diferencial mostrou-se negativa para todos os valores de umidade, nas temperaturas utilizadas. Estes valores indicam a existência de fortes forças de atração na mistura água-material de parede, que aparentemente regeram a ligação entre o extrato e o material de parede (Pérez-Alonso et al., 2006). Segundo Rivzi e Benado (1984), os materiais de parede podem apresentar sítios ativos com diferentes energias de ativação em sua superfície. Assim, as moléculas de água são adsorvidas preferencialmente em sítios ativos com forças mais fortes, produzindo o valor de entalpia mais negativo (4,36 kJ/mol).

À medida que o conteúdo de água aumenta, as moléculas de água penetram na matriz do material de parede e ocupam todos os sítios ativos acessíveis. A entalpia diferencial diminuiu até o valor mínimo negativo (4,36 kJ/mol) com o aumento do teor de umidade, e em seguida, aumentou gradualmente em magnitude conforme o conteúdo de água aumentou. O aumento da entalpia diferencial corresponde a um processo endotérmico que pode estar associado ao inchaço da matriz do polímero, que expõe novos sítios ativos, nos quais novas moléculas de água podem ser adsorvidas por um processo exotérmico que compensa o calor endotérmico (Pérez-Alonso et al., 2006). E quando o teor de umidade de equilíbrio aumenta, a disponibilidade dos sítios de adsorção de água altamente polares diminui, causando a diminuição da entalpia (Aviara et al., 2002; Kaya e Kahyaoglu, 2006).

A entropia diferencial também diminuiu até um valor mínimo negativo (0,019 kJ/molK) e então aumentou em magnitude com o aumento do conteúdo de água. Segundo McMinin e Magee (2003), esse valor de mínima entropia é possivelmente causado pela fixação da água (perda de liberdade de rotação e aleatoriedade) devido à forte ligação das moléculas de água com o sólido. De acordo com Madamba et al. (1996), a entropia diferencial

é proporcional ao número de sítios de sorção disponíveis em um nível de energia específico, e as mudanças na entropia podem estar associadas com as forças de ligação ou repulsão no sistema. ΔS também pode ser relacionada com o grau ou ordem de aleatoriedade existente no sistema água-adsorvente e é útil na interpretação de processos, tais como dissolução, cristalização e intumescimento (Beristain et al., 1996; Aviara et al., 2002).

3.3 Teoria da compensação

O teste de Krug (1976) usado para avaliar a teoria da compensação indicou que o valor da temperatura média harmônica (297,93 K) foi significativamente diferente da temperatura isocinética (190,08 K), o que confirma a teoria. Como o valor obtido para T_β foi menor que o valor obtido para T_{hm} , isto indica que o processo de adsorção é controlado pela entropia.

O valor de energia livre de Gibbs foi -0,48 kJ/mol, indicando que o processo de adsorção é espontâneo ($\Delta G < 0$), sugerindo que o produto absorve umidade do ambiente espontaneamente (Apostopoulos e Gilbert, 1990). De acordo com Rizvi (2005), valores negativos de ΔG sugerem fortes interações intermoleculares ou de ligação (relacionadas com a entalpia), o que levaria a uma maior redução na liberdade de configuração das moléculas de água e, portanto a uma maior ordem do sistema (relacionada com a entropia). Cano-Higueta et al. (2013), em estudo com polpa de manga atomizada com maltodextrina, também obtiveram valores negativos de ΔG , em torno de -8 kJ/mol.

3.4 Propriedades termodinâmicas integrais

A Figura 3 mostra a variação do *spreading pressure* em função da atividade de água. Nela pode-se observar que o *spreading pressure* aumenta com a atividade de água para todas as temperaturas estudadas, porém há pouco efeito da temperatura nos valores de φ , assim como visto por Torres et al. (2012) em estudo com diferentes gomas e por McMinn et al.

(2004) em estudo com géis de amido. O *spreading pressure* representa o excesso de energia livre na superfície e fornece uma indicação do aumento da tensão superficial nos sítios de sorção devido às moléculas adsorvidas (Fasina et al., 1999).

A Figura 4 mostra os valores de entalpia e entropia integrais em função do teor de umidade. É possível observar que a entalpia integral diminui com o aumento do teor de umidade. Comportamento similar foi observado por Torres et al. (2012), em estudo com goma guar, locusta e xantana. A entalpia integral é atribuída aos sítios primários de adsorção de água altamente polares presentes na superfície do material (Fasina et al., 1999). Em baixos conteúdos de umidade, a água é adsorvida nos sítios mais acessíveis da superfície do sólido, e então, a entalpia integral começa a diminuir à medida que os locais menos favoráveis são cobertos e múltiplas camadas de água adsorvida são formadas (Al-Muhtaseb et al., 2004b). Quando em valores de umidade de equilíbrio muito baixos, as moléculas de água são adsorvidas formando uma monocamada sobre os sítios de adsorção e o sistema de adsorção ganha energia. Após a formação da monocamada, a entalpia integral diminui à medida que os sítios de adsorção são ocupados por ligações relativamente fracas de moléculas de água formando camadas sucessivas (Kaya e Kahyaoglu, 2006).

A entropia integral diminuiu com o aumento do teor de umidade. Rizvi e Benado (1983) observaram que em alimentos há duas contribuições entrópicas opostas acerca da adsorção de umidade, uma perda de entropia devido à localização da água e um aumento na entropia devido à transformação estrutural decorrente da solubilização e inchamento.

4. Conclusão

Os dados de sorção para o extrato de repolho roxo encapsulado com goma arábica foram ajustados ao modelo de GAB e as isotermas obtidas foram do tipo III.

A entalpia e a entropia diferenciais, para umidades de até 2 g de água/g de matéria seca, diminuíram até um valor mínimo negativo de 4,36 e 0,019 kJ/mol, respectivamente, e

após aumentaram em magnitude com o aumento da umidade até valores próximos da umidade livre.

A utilização da teoria da compensação foi comprovada, com temperatura isocinética de 190,08K, sendo o processo regido pela entropia ($T_{\beta} < T_{hm}$). Os valores de energia livre de Gibbs foram negativos (-0,48 kJ/mol), mostrando que o processo é espontâneo.

Com respeito às propriedades integrais, o *spreading pressure* aumentou com o aumento da atividade de água para todas as temperaturas estudadas, e a entalpia e a entropia integrais diminuíram com o aumento do teor de umidade, até valores próximos de 10 kJ/mol e 0,025 kJ/molK, respectivamente.

Referências

- Al-Muhtaseb, A.H., McMin, W.A.M., & Magee, T.R.A. (2004a). Water sorption isotherms of starch powders. Part 1: Mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering*, 61, 297-307.
- Al-Muhtaseb, A.H., McMin, W.A.M., & Magee, T.R.A. (2004b) Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering*, 62, 135-142.
- Apostopoulos, D., & Gilbert, S. (1990) Water sorption of coffee soluble by frontal inverse gas chromatography: thermodynamic considerations. *Journal of Food Science*, 55, 475-477.
- Arslan, N., & Togrul, H. (2005) Modelling of water sorption isotherms of macaroni stored in a chamber under controlled humidity and thermodynamic approach. *Journal of Food Engineering*, 69, 133-145.
- Aviara, N.A., Ajibola, O.O., & Dairo, U.O. (2002) Thermodynamics of moisture sorption in sesame seeds. *Biosystems Engineering*, 83 (4), 423-431.

- Aviara, N.A., Ajibola, O.O., & Oni, S.A. (2004) Sorption equilibrium and thermodynamic characteristics of soya bean. *Biosystems Engineering*, 87 (2), 179-190.
- Ayranci, E., Ayranci, G., & Dogantan, Z. (1990) Moisture sorption of dried apricot, fig and raisin at 20°C and 36°C. *Journal of Food Science*, 55 (6), 1591-1593.
- Azuara, E., & Beristain, C.I. (2006) Enthalpic and entropic mechanisms related to water sorption of yogurt. *Drying Technology*, 24 (11), 1501-1507.
- Beristain, C.I., Garcia, H.S., & Azuara, E. (1996) Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. *Journal of Food Engineering*, 30, 405-415.
- Brovchenko, I., & Oleinikova, A. (2008) *Interfacial and Confined Water*, 1^a ed. Elsevier, Oxford.
- Cai, Y.Z., & Corke, H. (2000) Production and properties of spray-dried *Amaranthus* betacyanin pigments. *Journal of Food Science*, 65 (6), 1248-1252.
- Cano-Higueta, D.M., Villa-Vélez, H.A., Telis-Romero, J., Váquiro, H.A., & Telis, V.R.N. (2013) Influence of alternative drying aids on water sorption of spray dried mango mix powders: A thermodynamic approach. *Food and Bioproducts Processing*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2013.10.005>
- Chandrasekhar, J., Madhusudhan, M.C., & Raghavarao, K.S.M.S. (2012) Extraction of anthocyanins from red cabbage and purification using adsorption. *Food and Bioproducts Processing*, 90 (4), 615-623.
- Charron, C.S., Clevidence, B.A., Britz, S.J., & Novotny, J.A. (2007) Effect of dose size on bioavailability of acylated and nonacylated anthocyanins from Red Cabbage (*Brassica oleracea* L. Var. *capitata*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 5354-5362.
- Chung, D.S., & Pfost, H.B. (1967) Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 10, 549-551

- Cooke, D., Steward, W.P., Gescher, A.J., & Marczylo, T. (2005) Anthocyanins from fruits and vegetables – Does bright colour signal cancer chemopreventive activity? *European Journal of Cancer*, 41 (13), 1931-1940.
- Desai, K.G.H., & Park, H.J. (2005) Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technology*, 23 (7), 1361-1394.
- Dyrby, M., Westergaard, N., & Stapelfeldt, H. (2001) Light and heat sensitivity of red cabbage extract in soft drink model systems. *Food Chemistry*, 72 (4), 431-437.
- Fasina, O.O., Ajibola, O.O., & Tyler, R.T. (1999) Thermodynamic of moisture sorption in winged bean seed and gari. *Journal of Food Process Engineering*, 22 (6), 405-418.
- Fernandes, R.V.B., Borges, S.V., & Botrel, D.A. (2014) Gum arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. *Carbohydrate Polymers*, 101, 524-532.
- Ferreira, C.D., & Pena, R.S. (2003) Hygroscopic behavior of pupunha flour (*Bactris gasipes*). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 23 (2), 251-255.
- Gabas, A.L., Telis, V.R.N., Sobral, P.J.A., & Telis-Romero, J. (2007) Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. *Journal of Food Engineering*, 82, 246-252.
- Greenspan, L. (1977) Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 81 (1), 89-96.
- Halsey, G. (1948) Physical adsorption on non-uniform surfaces. *Journal of Chemistry and Physics*, 16, 931-937.
- Hill, P. E., & Rizvi, S. S. H. (1982) Thermodynamics parameters and storage stability of drum dried peanut flakes. *LWT – Food Science and Technology*, 15, 185-193.

- Iglesias, H.A., & Chirife, J. (1976) Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. *International Journal of Food Science & Technology*, 11 (2), 109-116.
- Iglesias, H.A., Chirife, J., & Viollaz, P. (1976) Thermodynamic of water vapour sorption by sugar beet root. *International Journal of Food Science & Technology*, 11 (1), 91-101.
- Kaya, S., & Kahyaoglu, T. (2006) Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed. *Journal of Food Engineering*, 76, 139-147.
- Krug, R.R., Hunter, W.G., & Greiger, R.A. (1976) Enthalpy-entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the analysis of Van't Hoof and Arrhenius data. *Journal of Physical Chemistry*, 80 (21), 2335-2341.
- Kurozawa, L.E., Park, K.J., & Jubinger, M.D. (2009) Effect of maltodextrin and gum arabic on water sorption and glass transition temperature of spray dried chicken meat hydrolysate protein. *Journal of Food Engineering*, 91, 287-296.
- Lomauro, C.J., Bakshi, A.S., & Labuza, T.P. (1985) Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. *LWT – Food Science and Technology*, 18, 111-117.
- Madamba, P.S., Driscoll, R.H., & Buckle, K.A. (1996) Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic. *Journal of Food Engineering*, 28, 109-119.
- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., & Desobry, S. (2006) Flavour encapsulation and controlled release – a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 41, 1-21.
- Mazza, G. (1980) Thermodynamic considerations of water vapour sorption by horseradish roots. *LWT – Food Science and Technology*, 13, 13-17.

- Mazza, G., & LeMaguer, M. (1978) Water sorption properties of yellow globe onion (*Allium cepa* L.). *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, 11 (4), 189-193.
- McMinn, W.A.M., & Magee, T.R.A. (2003) Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, 60, 157-163.
- McMinn, W.A.M., Al-Muhtaseb, A.H., & Magee, T.R.A. (2004) Moisture sorption characteristics of starch gels. Part II: Thermodynamic properties. *Journal of Food Process Engineering*, 27 (3), 213-227.
- McMinn, W.A.M., Al-Muhtaseb, A.H., & Magee, T.R.A. (2005) Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. *Food Research International*, 38, 505-510.
- Mrad, N.D., Bonazzi, C., Boudhrioua, N., Kechaou, N., & Courtois, F. (2012) Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots. *Journal of Food Engineering*, 111, 403-411.
- Nayak, C.A., & Rastogi, N.K. (2010) Effect of selected additives on microencapsulation of anthocyanins by spray drying. *Drying Technology*, 28, 1396-1404.
- Pérez-Alonso, C., Beristain, C.I., Lobato-Calleros, C., Rodríguez-Huezo, M.E., & Vernon-Carter, E.J. (2006) Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *Journal of Food Engineering*, 77, 753-760.
- Quirijns, E.J., Van Boxtel A.J.B., Van Loon, W.K.P., & Van Straten, G. (2005) Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85 (11), 1805-1814.
- Resio, A.C., Aguerre, R.J., & Suárez, C. (1999) Analysis of the sorptional characteristics of amaranth starch. *Journal of Food Engineering*, 42, 51-57.
- Rizvi, S.S.H. (1986) Thermodynamic properties of food in dehydration. In: Rao, M.A.; Rizvi, S.S.H. *Engineering Properties of Foods*. New York: Marcel Dekker Inc, p. 223-309.

- Rizvi, S.S.H. (2005) Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: Rao, M.A., Rizvi, S.S.H., Datta, A.K. (Eds.), *Engineering Properties of Foods*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, p. 1–88.
- Rizvi, S.S.H., & Benado, A.L. (1983) Thermodynamic analysis of drying foods. *Food Technology*, 2, 471-502.
- Rizvi, S.S.H., & Benado, A.L. (1984) Thermodynamic properties of dehydrated foods. *Food Technology*, 38 (3), 83-92.
- Saéñz, C., Tapia, S., Chávez, J., & Robert, P. (2009) Microencapsulation by spray drying of bioactive compounds from cactus pear (*Opuntia ficus-indica*). *Food Chemistry*, 114, 616-622.
- Shrestha, A.K., Howes, T., Adhikari, B.P., & Bhandari, B.R. (2007) Water sorption and glass transition properties of spray dried lactose hydrolyzed skim milk powder. *LWT*, 40, 1593-1600.
- Singh, J., Upadhyay, A.K., Bahadur, A., Singh, B., Singh, K.P., & Rai, M. (2006) Antioxidant phytochemicals in cabbage (*Brassica oleracea* L. var. capitata). *Scientia Horticulturae*, 108 (3), 233-237.
- Smith, S.E. (1947) The sorption of water vapour by high polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 69, 646.
- Stokes, R.H., & Robinson, R.A. (1949) Standard solutions for humidity control at 25°C. *Industrial & Engineering Chemistry*, 41 (9), 2013-2013.
- Telis, V.R.N., Gabas, A.L., Menegalli, F.C., & Telis-Romero, J. (2000) Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. *Thermochimica Acta*, 343, 49-56.
- Togrul, H., & Arslan, N. (2007) Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. *Journal of Stored Products Research*, 43, 252-264.

Tonon, R.V., Baroni, A.F., Brabet, C., Gibert, O., Pallet, D., & Hubinger, M.D. (2009) Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. *Journal of Food Engineering*, 94, 215-221.

Tonon, R.V., Brabet, C., & Hubinger, M.D. (2010) Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice produced with different carrier agents. *Food Research International*, 43, 907-914.

Torres, M.D., Moreira, R., Chenlo, F., & Vázquez, M.J. (2012) Water adsorption isotherms of carboxymethyl cellulose, guar, locust bean, tragacanth and xanthan gums. *Carbohydrate Polymers*, 89, 592-598.

Tsami, E. (1991) Differential enthalpy of sorption in dried fruits. *Journal of Food Engineering*, 14, 327-335.

Van der Berg, C. (1985) Development of B.E.T. like models for sorption of water of foods; theory and relevance. In: *Properties of Water in Foods* (edited by D. Simatos & J.L. Multon). Pp. 119-135. Dordrecht: Martinus Nijhoff.

Van Poppel, G., Verhoeven, D.T.H., Verhagen, H., & Goldbohm, R.A. (1999) Brassica vegetables and cancer prevention – Epidemiology and mechanisms. *Advances in Experimental Medicine*, 472, 159-168.

Wu, X., & Prior, R.L. (2005) Identification and characterization of anthocyanins by high-performance liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry in common foods in the United States: Vegetables, nuts, and grains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (8), 3101-3113.

Wu, X., Beecher, G.R., Holden, J.M., Haytowitz, D.B., Gebhardt, S.E., & Prior, R.L. (2004) Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 (12), 4026-4037.

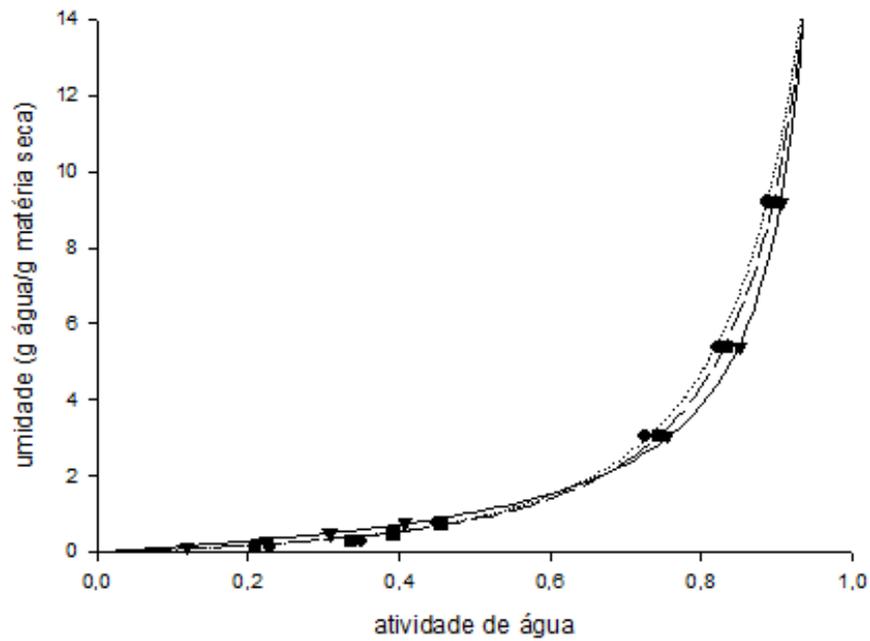


Figura 1: Valores experimentais da umidade de equilíbrio em função da atividade de água e isotermas de sorção para as diferentes temperaturas estudadas. (\blacktriangledown) 15°C; (\blacksquare) 25°C; (\bullet) 35°C; (—) modelo de GAB 15°C; (— —) modelo de GAB 25°C; (·····) modelo de GAB 35°C.

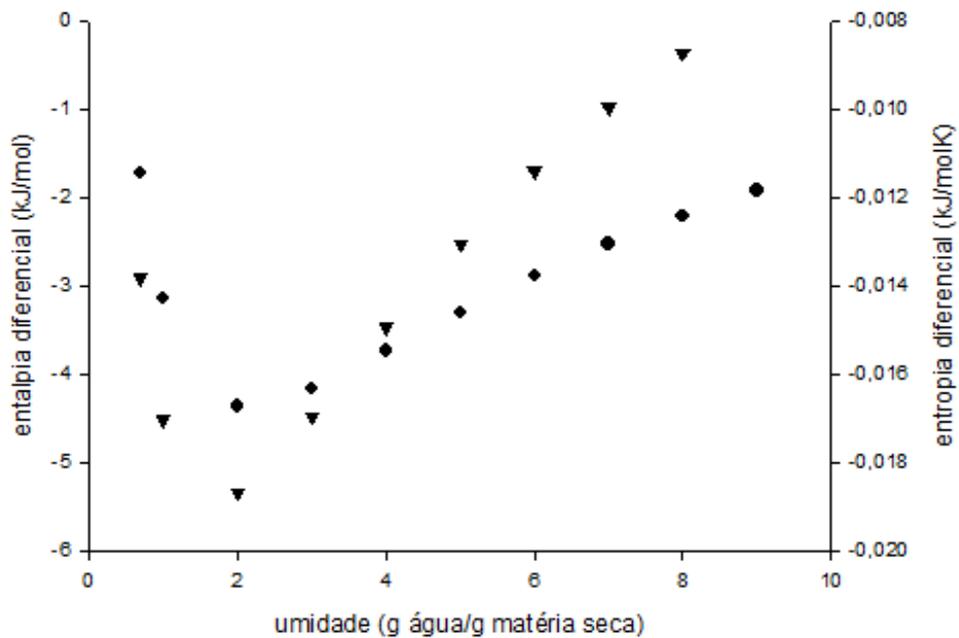


Figura 2: Entalpia e entropia diferenciais em função da umidade de equilíbrio. (\bullet) entalpia; (\blacktriangledown) entropia.

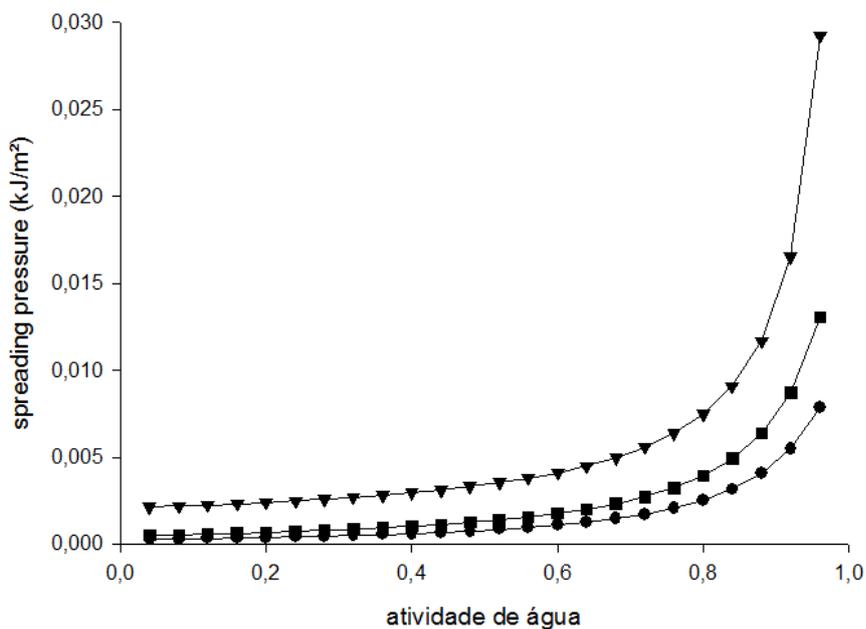


Figura 3: *Spreading pressure* em função da atividade de água para as diferentes temperaturas. (▼) 15°C; (■) 25°C; (●) 35°C.

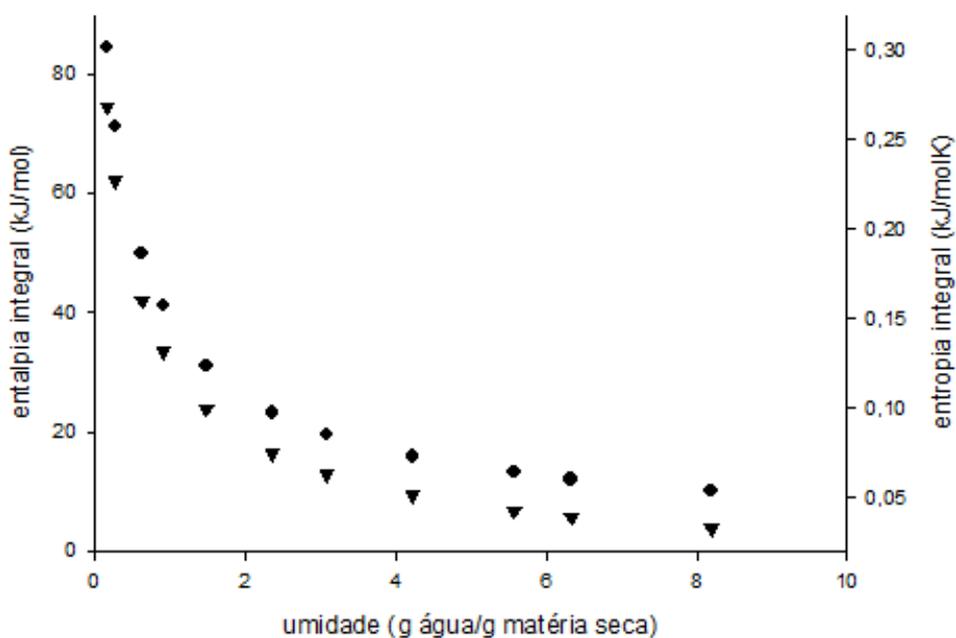


Figura 4: Entalpia e entropia integrais em função da umidade de equilíbrio. (●) entalpia; (▼) entropia.

Tabela 1 – Modelos de isothermas de sorção utilizados para o ajuste dos dados experimentais.

Nome da equação	Equação
GAB (Van de Berg, 1985)	$X = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w)(1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)} \quad (1)$
Oswin (Lomauro et al., 1985)	$X = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B \quad (2)$
Chung & Pfof (1967)	$\ln(a_w) = -A \exp(-B \cdot X) \quad (3)$
Smith (1947)	$X = A + [B \cdot \log(1 - a_w)] \quad (4)$
Halsey (1948)	$a_w = \exp\left(-\frac{A}{X^B}\right) \quad (5)$

X – umidade de equilíbrio (g água/g de sólidos secos); *a_w* – atividade de água; *X_m* – umidade de monocamada; *A*, *B*, *C*, *K* – constantes das equações

Tabela 2 – Valores estimados dos coeficientes obtidos através do ajuste aos modelos de sorção.

Modelo	Constante	Temperatura		
		15°C	25°C	35°C
GAB	Xm	0,8857	1,9283	3,3805
	C	1,4017	0,3264	0,1899
	K	0,9980	0,9609	0,9308
	R ²	0,9999	0,9997	0,9994
	RMSE	0,0356	0,0514	0,0761
Halsey	a	3,3571	3,4375	3,4873
	b	-4,1636	-3,9243	-3,7454
	R ²	0,9754	0,9729	0,9714
	RMSE	0,4977	0,5227	0,5372
Oswin	a	0,9969	0,9834	1,0319
	b	0,9835	1,0473	1,0666
	R ²	0,9997	0,9985	0,9976
	RMSE	0,0541	0,3949	0,3721
Chung-Pfost	a	0,0203	0,0249	0,0293
	b	5,1872	5,0249	4,8869
	R ²	0,9705	0,9636	0,9606
	RMSE	0,5453	0,6053	0,6300
Smith	a	-0,9392	-1,1612	-1,7588
	b	-8,5950	-9,8624	-10,4295
	R ²	0,9367	0,9483	0,9543
	RMSE	0,7985	0,7219	0,6790

CAPÍTULO 5

Discussão geral

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

- 1) Cinética de inativação enzimática e de degradação de antocianinas, atividade antioxidante e cor no repolho roxo (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L. f. *rubra*) branqueado sob diferentes condições.
- 2) Encapsulação de antocianinas do repolho roxo (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L. f. *rubra*) por atomização utilizando diferentes agentes encapsulantes.
- 3) Isotermas de sorção do extrato de repolho roxo (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L. f. *rubra*) encapsulado por atomização

O principal objetivo deste trabalho foi separar compostos bioativos do repolho roxo e encapsular por atomização com material prebiótico. O repolho roxo é uma fonte rica em antocianinas, que são consideradas mais estáveis que as provenientes de outras fontes, devido ao seu nível de acilação (Tanchev e Timbarlake, 1969; McDougall *et al.*, 2007; Giusti *et al.*, 1999; Wu e Prior, 2005). Estes compostos são degradados por diversos fatores, sendo a ação das enzimas presentes em vegetais um deles (Patras *et al.*, 2010). Por isso, primeiramente foi avaliado o efeito do branqueamento na inativação das enzimas presentes, levando em consideração a manutenção de fatores desejáveis, como teor de antocianinas, atividade antioxidante e cor (Artigo 1).

Uma vez determinada a melhor condição de branqueamento, que promovesse a adequada inativação das enzimas, considerando a maior manutenção de antocianinas, partiu-se para a etapa de extração destes compostos. A extração foi feita com água acidificada, pois se tratando de alimentos, outros solventes não são indicados. Após a extração, passou-se para a etapa de atomização deste extrato, utilizando diferentes agentes encapsulantes, a fim de promover maior proteção das antocianinas frente ao processo de desidratação. Os pós obtidos na secagem foram avaliados por análises físico-químicas e microscópicas, para se determinar qual destes apresentou maior retenção de antocianinas se comparada ao extrato puro (Artigo 2).

O pó que apresentou maior retenção de antocianinas foi então submetido à análise de isotermas de sorção, a fim de se calcular as suas propriedades termodinâmicas, que são úteis para determinar as melhores condições de estocagem (Artigo 3).

No primeiro artigo (Capítulo 2), foi estudada a inativação enzimática, degradação de antocianinas e de atividade antioxidante e perdas de cor no repolho roxo submetido a branqueamento em água a 80 e 90°C e em vapor a 100°C, nos tempos de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 minutos. A atividade inicial das enzimas PPO, POD e mirosinase no repolho roxo fresco foi de $158,34 \pm 0,084$, $5362,87 \pm 0,100$ e $0,280 \pm 0,003$ U/g de matéria fresca, respectivamente. Durante o branqueamento em água a 80°C e 90°C e a vapor, a atividade destas enzimas diminuiu com o tempo (Figura 1 do Capítulo 2). Para a enzima POD a atividade residual não apresentou diferença significativa ($p > 0,05$) após o primeiro minuto de branqueamento em água a 90°C e no vapor, e após 2 minutos a 80°C. Para a enzima PPO não houve diferença significativa ($p > 0,05$) a partir de 6 minutos a 80°C, 4 minutos a 90°C e 1 minuto em vapor. Enquanto que para a enzima mirosinase, houve diminuição significativa ($p > 0,05$) até o final do branqueamento, para todos os tratamentos.

Para a análise cinética de inativação enzimática, degradação de antocianinas e cor e perda de atividade antioxidante, foram avaliados 4 modelos (Capítulo 1 – Item 1.5): de ordem zero, primeira ordem, bifásico e combinado de primeira ordem, e o melhor modelo, para cada variável, foi utilizado para o cálculo dos parâmetros cinéticos.

Para avaliar a cinética de inativação das enzimas PPO e mirosinase foi empregado o modelo bifásico (Equação 7 do Capítulo 2), enquanto que para a enzima POD foi empregado o modelo combinado de primeira ordem (Equação 8 do Capítulo 2). Observou-se que as constantes de velocidade de inativação para PPO e mirosinase aumentaram com a temperatura, tanto na fração lábil como na parte resistente, indicando que estas enzimas vão perdendo sua estabilidade térmica com o aumento da temperatura (Gouzi *et al.*, 2012), como era esperado e como foi observado por Zhu *et al.* (2010) no estudo de cinética de inativação da PPO em fatias de maçã branqueadas nas temperaturas de 70-80°C. Também verificou-se que as constantes de velocidade da fração termorresistente foram menores que a

componente termolábil, confirmando que a maior inativação se deu na parte lábil, nos primeiros minutos de branqueamento (Jaiswal *et al.*, 2012). Para a enzima POD, o parâmetro cinético k , para uma mesma temperatura, foi maior que os obtidos para a PPO e a mirosinase, indicando que a POD foi mais termolábil quando comparada às outras enzimas (Tabela 2 do Capítulo 2). Resultado similar foi reportado por Galdino e Clemente (2008) em estudo de cinética de inativação da PPO e POD em palmito de pupunha branqueado em água a 65-80°C por 10 minutos.

O teor inicial de antocianinas no repolho roxo fresco foi 58,23±0,131 mg/100g de matéria fresca e decresceu durante todo o tempo de branqueamento para as três temperaturas (Figura 2a do Capítulo 2). Lo Scalzo *et al.* (2008) encontraram valores de 75,6mg/100g de peso fresco, sendo que esta diferença pode ser explicada pelo fato de que muitos fatores podem influenciar o conteúdo intrínseco de antocianinas, incluindo espécie, variação genética, condições ambientais e fatores agrônômicos e geográficos, e, além disso, o uso de diferentes métodos para quantificação também é responsável pelas variações encontradas (Patras *et al.*, 2010; Roy *et al.*, 2009). Para os tratamentos em água a 80 e 90°C não houve diferença significativa ($p>0,05$) nos teores a partir dos 2 minutos de branqueamento, enquanto que para o tratamento em vapor, já a partir do primeiro minuto não houve mais diferença significativa ($p>0,05$).

Quanto à atividade antioxidante, o valor inicial no repolho roxo fresco foi de 69,35%, e também diminuiu com o tempo (Figura 2b do Capítulo 2), mas de forma menos acentuada para o tratamento a vapor. Este tratamento com vapor foi o que apresentou menor variação na atividade antioxidante, sendo que não apresentou diferenças significativas ($p>0,05$) durante todo o branqueamento. Os tratamentos em água apresentaram maiores perdas na atividade antioxidante nos primeiros 2 minutos de branqueamento ($p<0,05$), sendo que após os 4 minutos não houve mais perda significativa ($p>0,05$) nos percentuais de atividade antioxidante.

Nas Figuras 2a e 2b do Capítulo 2, se observa que no caso do branqueamento com água, as perdas de antocianinas e de atividade antioxidante foram maiores a 90 que a 80°C, e menor quando usado vapor. De acordo com Lin e Chang (2005), as perdas no teor de antocianinas e, conseqüentemente, na atividade antioxidante são devidas ao dano provocado pelo aquecimento no tecido da planta,

com a consequente exposição dos compostos antioxidantes. Além disso, também a lixiviação dos compostos antioxidantes com a água, faz com que diminuam os teores destes compostos na matriz do alimento (Nicoli *et al.*, 1999).

Para avaliar a cinética de degradação de antocianinas e atividade antioxidante foi empregado o modelo combinado de primeira ordem (Tabela 3 do Capítulo 2). Para as antocianinas, observou-se que a menor constante de velocidade de reação foi a 100°C, seguida de 80°C e de 90°C e, dessa forma, o emprego de vapor causou menores perdas das antocianinas, seguido de 80 e 90°C. O mesmo comportamento foi observado para a atividade antioxidante.

Para o repolho roxo fresco as coordenadas L_o^* , a_o^* e b_o^* foram 24,68±2,78, 27,44±3,28 e -12,38±1,66, respectivamente. Li *et al.* (2012) reportaram valores de 47,34±0,35, 18,98±0,10 e -16,23±0,03, respectivamente, sendo que estas diferenças em relação ao presente trabalho podem ser devidas à diferença no conteúdo de antocianinas nas amostras estudadas, responsáveis pela coloração característica, já que muitos fatores podem influenciar no conteúdo intrínseco de antocianinas, incluindo espécie, variação genética, condições ambientais e fatores agrônômicos e geográficos (Patras *et al.*, 2010; Roy *et al.*, 2009).

A Tabela 1 do Capítulo 2 apresenta os diferentes valores obtidos para estes parâmetros de cor durante o branqueamento. Nela pode-se observar que o parâmetro L^* aumenta com o tempo de branqueamento para todos os tratamentos, não mostrando diferença significativa ($p>0,05$) a partir de 6 minutos a 80°C, 8 minutos a 90°C e durante todo o branqueamento com vapor. Para os tratamentos em água não houve diferença significativa ($p>0,05$) em relação à temperatura, enquanto que para o tratamento a vapor, a partir dos 6 minutos, houve diferença ($p<0,05$) em relação aos tratamentos com água. As amostras ficaram mais claras com o decorrer do branqueamento, devido à maior lixiviação dos compostos antociânicos para o meio de aquecimento (Fischer *et al.*, 2013), sendo que no vapor, os valores de L^* foram maiores, assim como observado por Iborra-Bernard *et al.* (2014), também para repolho roxo.

O parâmetro a^* diminuiu com o tempo para todos os tratamentos, tornando as amostras menos vermelhas. Para os tratamentos em água o parâmetro a^*

apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) durante todo o tempo de branqueamento, enquanto que para o vapor não houve diferença significativa ($p > 0,05$) a partir de 4 minutos. O parâmetro b^* aumentou para as amostras tratadas em água, tornando-as menos azuladas, e diminuiu para as amostras em vapor, mantendo-as mais azuladas, evidenciando a maior manutenção de cor neste tratamento.

Os valores da coordenada cilíndrica *Hue*, no repolho fresco foram $335,59 \pm 3,35$, e decresceram para as três temperaturas, tornando as amostras menos roxas, porém sem diferença significativa ($p > 0,05$) com o tempo quando usado água quente, e no vapor, sem diferença significativa ($p > 0,05$) a partir dos 4 minutos. O valor do *Chroma* do repolho roxo fresco foi $30,15 \pm 3,25$, e apresentou decréscimo com o tempo de branqueamento, porém, a partir de 4 minutos não mostrou diferença significativa ($p > 0,05$) para todas as temperaturas. O índice de escurecimento (*IE*) para o repolho fresco foi $21,73 \pm 7,72$, e diminuiu bruscamente ($p < 0,05$) no primeiro minuto de branqueamento em todas as temperaturas, entretanto, após este tempo, a sua diminuição não foi mais significativa ($p > 0,05$) em água quente, e no vapor a partir dos 4 minutos.

A cinética de degradação dos parâmetros de cor L^* , *IE* e *Hue* seguiu o modelo combinado de primeira ordem (Tabela 4 do Capítulo 2). Foi possível observar para todos os parâmetros de cor, que quando se emprega água as constantes de velocidade de reação diminuem com o aumento da temperatura.

Quando comparados os resultados obtidos para o teor de antocianinas, atividade antioxidante, cor e atividade enzimática, assim como as constantes cinéticas e a análise de componentes principais, pode-se recomendar o emprego de branqueamento com vapor por 4 minutos, cujas perdas de antocianinas e atividade antioxidante foram de 37,87% e 6,72%, respectivamente, e o aumento na luminosidade de 10,7%. Nesta mesma condição, a redução na atividade enzimática da POD, mirosinase e PPO foi de 97,96%, 64,22% e 47,59%, respectivamente.

No segundo artigo (Capítulo 3), se apresenta o estudo da secagem do extrato de repolho roxo por *spray drying* utilizando temperaturas de secagem de 140 e 160°C e concentrações de goma arábica e povidexose de 10 e 15%. Para a produção do extrato, o repolho roxo foi branqueado na melhor condição obtida no

Capítulo 1, vapor a 100°C por 4 minutos, e deixado macerando em água acidificada com ácido cítrico a 2% (m/v) por 16 horas.

Neste artigo, utilizou-se $p=0,01$, pois a 95% de significância os dados não apresentaram diferenças entre si, o que não foi comprovado pelas análises dos pós e também visualmente.

Foi possível observar que as maiores retenções de antocianinas foram obtidas quando empregados 15% de agente encapsulante, sendo que para a goma arábica os valores foram maiores, porém sem diferença significativa para com a povidexose. Em relação à atividade antioxidante, observou-se que quando foi empregado 10% de encapsulante a atividade foi maior significativamente ($p<0,01$) do que com 15%, este fato pode ser explicado pela diluição dos compostos com o aumento da matéria seca, causado pelo incremento da quantidade de encapsulante. Além disso, o aumento da temperatura pra 160°C não provocou alterações significativas nos teores de antocianinas e atividade antioxidante, indicando que os agentes encapsulantes foram eficientes na proteção destes compostos (Figuras 1 e 2 do Capítulo 3).

Os valores de umidade foram significativamente menores com goma arábica a 15%, sendo que com o aumento da temperatura para 160°C se observou redução significativa nos teores de umidade dos pós. Observações similares foram reportadas por Ersus e Yurdagel (2007), que encapsularam antocianinas de cenoura preta a 160, 180 e 200°C, uma vez que o uso de temperaturas maiores promove uma maior taxa de transferência de calor para as partículas, o que leva a uma maior evaporação da água do produto, resultando em pós com umidade mais baixa. Para a atividade de água, se observou que os menores valores foram quando se empregou goma arábica, porém, todos os pós apresentaram atividade de água abaixo de 0,2, o que indica que são produtos com alta estabilidade, uma vez que apresenta menos água livre disponível para o crescimento de microrganismos e desenvolvimento de reações bioquímicas, promovendo o aumento na vida útil do produto (Fennema, 1996) (Figuras 3 e 4 do Capítulo 3).

O aumento da concentração de encapsulante, em geral, promoveu o aumento no parâmetro L^* e a diminuição nos parâmetros a^* e b^* , tornando as amostras mais

claras e reduzindo as tonalidades vermelha e amarela, devido à diluição da cor em decorrência da adição de maior quantidade de encapsulante (Tabela 1 do Capítulo 3).

Na Figura 5 do Capítulo 3 se observa que todos os pós foram bastante solúveis em água, com valores de solubilidade acima de 98,85%, sendo a goma arábica ligeiramente mais solúvel que a povidona. Tonon *et al.* (2009), em estudo com suco de açaí, menciona que o uso de goma arábica como material de parede na secagem por atomização resulta em produtos com alta solubilidade, tendo encontrado valores maiores que 94%. Em estudo com suco de manga atomizado com goma arábica, Cano-Chauca *et al.* (2005) também observaram valores de solubilidade em torno de 95%.

A análise microscópica (Figura 6 do Capítulo 3) permitiu observar que o encapsulamento com goma arábica resultou em partículas com formato esférico e superfície rugosa, com concavidades e com adesão de partículas menores nas de maior tamanho, enquanto que com a povidona obteve-se partículas maiores, de formato globular com tendência a ser esférica, empilhadas umas sobre as outras e com forte atração entre si. Além disso, para ambos os agentes encapsulantes foi possível observar a ausência de fissuras na superfície das partículas.

A análise de componentes principais mostrou a existência de forte correlação do teor de antocianinas com a luminosidade ($r=0,81$) e com a atividade antioxidante ($r=0,82$), pois como visto anteriormente, a cor roxa do extrato, e conseqüentemente dos pós, está relacionada com o teor de antocianinas, sendo que quanto maior este teor, mais escuro o pó e menor a sua luminosidade, além disso, as antocianinas são os principais compostos responsáveis pela atividade antioxidante no produto em estudo. Também se observou a correlação da umidade com a atividade de água ($r=0,85$) e com o *Chroma* ($r=0,83$), da atividade de água com os parâmetros de cor *IE* ($r=0,83$) e *Chroma* ($r=0,89$). Os parâmetros de cor apresentaram correlação entre si, sendo $r=0,91$ para L^* e *Chroma*, $r=0,95$ para L^* e *IE*, e $r=0,96$ para *IE* e *Chroma* (Figuras 7 e 8 do Capítulo 3).

Dessa forma, a partir dos resultados das análises físico-químicas e microscópicas e da análise de componentes principais, o tratamento mais

recomendado para o encapsulamento foi o com 15% de goma arábica a 140°C, que apresentou maior retenção de antocianinas, uma vez que estes são os principais compostos de interesse no presente trabalho.

O terceiro artigo (Capítulo 4) trata das isotermas de sorção do extrato de repolho roxo encapsulado por atomização com o melhor tratamento encontrado no Capítulo 3, que corresponde à goma arábica 15% e secagem a 140°C.

Na Figura 1 do Capítulo 4 se observa que a umidade de equilíbrio aumenta com o aumento da atividade de água, com valores de equilíbrio para a atividade de água na faixa de 0,119 a 0,905. As isotermas de sorção foram do tipo III, característica de produtos com alto teor de açúcares, os quais retêm grandes quantidades de água em níveis elevados de umidade relativa, assim como observado para outros produtos encapsulados com goma arábica, como óleo essencial de alecrim (Fernandes *et al.*, 2014), proteína hidrolisada de carne de frango (Kurozawa *et al.*, 2009), polpa de abacaxi (Gabas *et al.*, 2007) e suco de açaí (Tonon *et al.*, 2009). O modelo de GAB foi o que melhor ajustou os dados experimentais ($R^2 = 0,99$ e $RMSE = 0,0356$ a $0,0761$) (Tabela 2 do Capítulo 4).

Na Tabela 2 do Capítulo 4 se observa que os valores da constante C de GAB diminuíram com o aumento da temperatura, o que indica a tendência esperada de uma diminuição da energia de ligação da primeira camada adsorvida com o aumento da temperatura (Al-Muhtaseb *et al.*, 2004a). A umidade de monocamada (X_m) aumentou com o aumento da temperatura, assim como observado por Togrul e Arslan (2007), em estudo com semente de noqueira. Apesar de não ser um comportamento muito comum, este pode ser justificado por dois mecanismos, como observado por Ferreira e Pena (2003) em isotermas de adsorção de farinha de pupunha. Um aumento na temperatura pode provocar: modificações na estrutura física do produto, disponibilizando um maior número de sítios ativos com afinidade por moléculas de água, ou um aumento na solubilidade de solutos intrínsecos ao produto, fazendo com que um maior número de moléculas de água fiquem retidas na monocamada. Também se observa que os valores de K foram próximos de 1. Segundo Cano-Higueta *et al.* (2013), o valor de K proporciona uma medida das interações entre as moléculas nas multicamadas com o adsorvente, e tende a situar-

se entre o valor de energia das moléculas na monocamada e a da água líquida. Se K for igual a 1, a multicamada tem propriedades de água líquida.

A entalpia e a entropia diferenciais mostraram-se negativas para todos os valores de umidade e nas temperaturas estudadas, semelhante ao observado por Pérez-Alonso *et al.* (2006) também em estudo com goma arábica (Figura 2 do Capítulo 4). Para umidades de até 2 g de água/g de matéria seca, diminuíram até um valor negativo mínimo de 4,36 kJ/mol e 0,019 kJ/molK, respectivamente, e após aumentaram em magnitude com o aumento da umidade até valores próximos da umidade livre. O aumento da entalpia diferencial corresponde a um processo exotérmico que pode estar associado ao inchaço da matriz do polímero, que expõe novos sítios ativos, nos quais novas moléculas de água podem ser adsorvidas por um processo exotérmico que compensa o calor endotérmico (Pérez-Alonso *et al.*, 2006). Segundo McMinn e Magee (2003), esse valor de mínima entropia é possivelmente causado pela fixação da água (perda de liberdade de rotação e aleatoriedade) devido à forte ligação das moléculas de água com o sólido.

A teoria da compensação foi comprovada, pois o valor da temperatura média harmônica ($T_{hm}=297,93$ K) foi significativamente diferente da temperatura isocinética ($T_{\beta}=190,08$ K), sendo o processo regido pela entropia visto que T_{β} foi menor que o valor obtido para T_{hm} . Os valores de energia livre de Gibbs foram negativos (-0,48 kJ/mol), mostrando que o processo é espontâneo, sugerindo que o produto absorve umidade do ambiente espontaneamente (Apostopoulos e Gilbert, 1990). De acordo com Rizvi (2005), valores negativos de ΔG sugerem fortes interações intermoleculares ou de ligação (relacionadas com a entalpia), o que levaria a uma maior redução na liberdade de configuração das moléculas de água e, portanto a uma maior ordem do sistema (relacionada com a entropia). Cano-Higueta *et al.* (2013), em estudo com polpa de manga atomizada com maltodextrina, também obtiveram valores negativos de ΔG , em torno de -8 kJ/mol.

Na Figura 3 do Capítulo 4 se observa que o *spreading pressure* aumenta com a atividade de água para todas as temperaturas estudadas, porém há pouco efeito da temperatura nos valores de φ , assim como visto por Torres *et al.* (2012) em estudo com diferentes gomas e por McMinn *et al.* (2004) em estudo com géis de amido.

Na Figura 4 do Capítulo 4 foi possível observar que a entalpia integral diminuiu com o aumento do teor de umidade, até valores próximos de 10 kJ/mol. Comportamento similar foi observado por Torres *et al.* (2012), em estudo com goma guar, locusta e xantana. Quando em valores de umidade de equilíbrio muito baixos, as moléculas de água são adsorvidas formando uma monocamada sobre os sítios de adsorção e o sistema de adsorção ganha energia. Após a formação da monocamada, a entalpia integral diminuiu à medida que os sítios de adsorção são ocupados por ligações relativamente fracas de moléculas de água formando camadas sucessivas (Kaya e Kahyaoglu, 2006). A entropia integral também diminuiu com o aumento do teor de umidade, até valores próximos de 0,025 kJ/molK. Rizvi e Benado (1983) observaram que em alimentos há duas contribuições entrópicas opostas acerca da adsorção de umidade, uma perda de entropia devido à localização da água e um aumento na entropia devido a transformação estrutural decorrente da solubilização e inchamento.

A partir dos resultados obtidos no presente é possível concluir que existe a necessidade de inativação enzimática do repolho roxo, porém deve-se observar o tempo de branqueamento para reduzir as perdas de compostos desejáveis. O tratamento mais recomendado é o branqueamento a vapor por 4 minutos, que possibilita as menores perdas de antocianinas e, conseqüentemente, de atividade antioxidante e cor, considerando a inativação adequada das enzimas presentes.

O encapsulamento de antocianinas do repolho roxo por atomização é possível, e aliado ao uso de um bom agente encapsulante, promove mínimas perdas destes compostos. A goma arábica mostrou-se bastante eficiente na proteção dos compostos a uma concentração de 15%, sendo a temperatura de 140°C a mais indicada.

O estudo das isotermas de sorção mostrou que o extrato de repolho roxo encapsulado com 15% de goma arábica apresenta características de produtos com altos teores de açúcares, os quais retêm grandes quantidades de água em níveis elevados de umidade relativa, absorvendo umidade do ambiente de forma espontânea. Este comportamento evidencia a necessidade de corretas condições de armazenamento para garantir a vida útil do produto em pó, proporcionando

condições para que haja as menores perdas possíveis em termos nutricionais e organolépticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abadio, F.D.B.; Domingues, A.M.; Borges, S.V.; Oliveira, V.M. Physical properties of powdered pineapple (*Ananas comosus*) juice – effect of malt dextrin concentration and atomization speed. *Journal of Food Engineering*, v. 64, p. 285-287, 2004.

Adams, J.B. Thermal degradation of anthocyanins with particular reference to the 3-glycosides of cyanidin. I. In acidified aqueous solution at 100°C. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 24 (7), p. 747-762, 1973.

Aguero, M.V.; Ansorena, M.R.; Roura, S.I.; Del Valle, C.E. Thermal inactivation of peroxidase during blanching of butternut squash. *LWT – Food Science and Technology*, v. 41, p. 401-407, 2008.

Aguilera, J.M. Why food microstructure? *Journal of Food Engineering*, v. 67, p. 3-11, 2005.

Ahmed, J.; Shivhare, U.S.; Singh, P. Colour kinetics and rheology of coriander leaf puree and storage characteristics of the paste. *Food Chemistry*, v. 84, p. 605-611, 2004.

Alamilla-Beltrán, L.; Chanona-Pérez, J.J.; Jiménez-Aparicio, A.R.; Gutiérrez-López, G.F. Description of morphological changes of particles along spray drying. *Journal of Food Engineering*, v. 67, p. 179-184, 2005.

Al-Muhtaseb, A.H.; McMinn, W.A.M.; Magee, T.R.A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 1: Mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering*, v. 61, p. 297-307, 2004a.

Al-Muhtaseb, A.H.; McMinn, W.A.M.; Magee, T.R.A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering*, v. 62, p. 135-142, 2004b.

Amin, I.; Lee, W.Y. Effect of different blanching times on antioxidant properties in selected cruciferous vegetables. *Journal of the Science of Food and Agricultural*, v. 85, p. 2314-2320, 2005.

Amin, I.; Norazaidah, Y.; Hainida, K.I.E. Antioxidant activity and phenolic content of raw and blanched *Amaranthus* species. *Food Chemistry*, v. 94, p. 47-52, 2006.

Ancos, B.; Cano, P.M.; Hernandez, A.; Monreal, M. Effects of microwave heating on pigment composition and colour of fruit purees. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 79, p. 663-670, 1999.

Andreasson, E.; Jorgensen, L.B.; Hoglund, A.S.; Meijer, J. Different myrosinase and idioblast distribution in *Arabidopsis* and *Brassica napus*. *Plant Physiology*, v. 127 (4), p. 1750-1763, 2001.

AOAC, *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. Washington, DC, 1984.

AOAC, *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. Washington, DC, 1990.

Apostopoulos, D.; Gilbert, S. Water sorption of coffee soluble by frontal inverse gas chromatography: thermodynamic considerations. *Journal of Food Science*, v. 55, p. 475-477, 1990.

Arapitsas, P.; Turner, C. Pressurized solvent extraction and monolithic column-HPLC/DAD analysis of anthocyanins in red cabbage. *Talanta*, v. 74, p. 1218-1223, 2008.

Arslan, N.; Togrul, H. Modelling of water sorption isotherms of macaroni stored in a chamber under controlled humidity and thermodynamic approach. *Journal of Food Engineering*, v. 69, p. 133-145, 2005.

Augustin, M. A.; Hemar, Y. Nano- and micro-structured assemblies for encapsulation of food ingredients. *Chemical Society Reviews*, v. 38, p. 902-912, 2009.

Augustin, M.A.; Sanguansri, L. Encapsulation of bioactives. *Food Material Science*, v. 3, p. 577-601, 2008.

Aviara, N.A.; Ajibola, O.O.; Dairo, U.O. Thermodynamics of moisture sorption in sesame seeds. *Biosystems Engineering*, v. 83 (4), p. 423-431, 2002.

Aviara, N.A.; Ajibola, O.O.; Oni, S.A. Sorption equilibrium and thermodynamic characteristics of soya bean. *Biosystems Engineering*, v. 87 (2), p. 179-190, 2004.

Ayranci, E.; Ayranci, G.; Dogantan, Z. Moisture sorption of dried apricot, fig and raisin at 20°C and 36°C. *Journal of Food Science*, v. 55 (6), p. 1591-1593, 1990.

Azuara, E.; Beristain, C.I. Enthalpic and entropic mechanisms related to water sorption of yogurt. *Drying Technology*, v. 24 (11), p. 1501-1507, 2006.

Badreldin, A.H.; Ziada, A.; Blunden, G. Biological effects of gum arabic: A review of some recent research. *Food and Chemical Toxicology*, v. 47, p. 1-8, 2009.

Barreiro, J.A.; Milano, M.; Sandoval, A.J. Kinetics of colour change of Double concentrated tomato paste during thermal treatment. *Journal of Food Engineering*, v. 33, p. 359-371, 1997.

Bellostas, N.; Petersen, I.L.; Sorensen, J.C.; Sorensen, H. A fast and gentle method for the isolation of myrosinase complexes from Brassicaceous seeds. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, v. 70, p. 918-925, 2008.

Beristain, C.I.; Garcia, H.S.; Azuara, E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. *Journal of Food Engineering*, v. 30, p. 405-415, 1996.

Bhandari, B. R. Spray drying and powder properties. In Y. H. Hui, C. Clary, M. M. Farid, O. O. Fasina, A. Noomhorm, & J. Welti-Chanes (Eds.), *Food drying science and technology* (p. 215-248). USA: DEStech Publications, Inc., 2007.

Bobrovnik, S.A. Determination the rate constants of some biexponential reactions. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, v. 42, p. 49-63, 2000.

Brand-Williams, W.; Cuvelier, M.E.; Berset, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT – Food Science and Technology*, v. 28, p. 25-30, 1995.

Bridle, P.; Timberlake, C.F. Anthocyanins as natural food colours: Selected aspects. *Food Chemistry*, v. 58, p. 103–109, 1997.

Bronnum-Hansen, K.; Jacobsen, F.; Flink, J.M. Anthocyanin colourants from elderberry (*Sambucus nigra* L.). 1. Process considerations for production of the liquid extract. *International Journal of Food Science & Technology*, v. 20 (6), p. 703-711, 1985.

Brovchenko, I.; Oleinikova, A. *Interfacial and Confined Water*, 1^a ed. Elsevier, Oxford, 2008.

Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309-320, 1938.

Cabello-Hurtado, F.; Gicquel, M.; Esnault, M.A. Evaluation of the antioxidant potential of cauliflower (*Brassica oleracea*) from a glucosinolate content perspective. *Food Chemistry*, v. 132, p. 1003-1009, 2012.

Cai, Y.Z.; Corke, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthus* betacyanin pigments. *Journal of Food Science*, v. 65 (6), p. 1248-1252, 2000.

Caliskan, G.; Dirim, S.N. The effects of the different drying conditions and the amounts of maltodextrin addition during spray drying of sumac extract. *Food and Bioproducts Processing*, v. 91, p. 539-548, 2013.

Cano, M.P.; Ancos, B.; Lobo, M.G.; Santos, M. Improvement of frozen banana (*Musa cavendishii*, cv. Enana) colour by blanching: relationship between browning, phenols and polyphenol oxidase and peroxidase activities. *Zeitschrift fuer Lebensmittel-Untersuchung und –Forschung A*, v. 204, p. 60-65, 1997.

Cano-Chauca, M.; Stringheta, P.C.; Ramos, A.M.; Cal-Vidal, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 6, p. 420-428, 2005.

Cano-Higueta, D.M.; Villa-Vélez, H.A.; Telis-Romero, J.; Váquiro, H.A.; Telis, V.R.N. Influence of alternative drying aids on water sorption of spray dried mango mix powders: A thermodynamic approach. *Food and Bioproducts Processing*, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2013.10.005>.

Cao, G.; Sofic, E.; Prior, R.L. Antioxidant capacity of tea and common vegetables. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 44, p. 3426-3431, 1996.

Cartea, M.E.; Velasco, P. Glucosinolates in *Brassica* foods: Bioavailability in food and significance for human health. *Phytochemistry Reviews*, v. 7, p. 213-229, 2008.

Castañeda-Ovando, A.; Pacheco-Hernández, M.L.; Páez-Hernández, M.E.; Rodríguez, J.A.; Galpan-Vidal, C.A. Chemical studies of anthocyanins: A review. *Food Chemistry*, v. 113, p. 859-871, 2009.

Champagne, C.P.; Fustier, P. Microencapsulation for the improved delivery of bioactive compounds into foods. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 18, p. 184–190, 2007.

Chandrasekhar, J.; Madhusudhan, M.C.; Raghavarao, K.S.M.S. Extraction of anthocyanins from red cabbage and purification using adsorption. *Food and Bioproducts Processing*, v. 90 (4), p. 615-623, 2012.

Charron, C.S.; Clevidence, B.A.; Britz, S.J.; Novotny, J.A. Effect of dose size on bioavailability of acylated and nonacylated anthocyanins from Red Cabbage (*Brassica oleracea* L. Var. *capitata*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 55, p. 5354-5362, 2007.

Chaudhary, A.; Sharma, U.; Vig, A.P.; Singh, B.; Arora, S. Free radical scavenging, antiproliferative activities and profiling of variations in the level of phytochemicals in different parts of broccoli (*Brassica oleracea italica*). *Food Chemistry*, v. 148, p. 373-380, 2014.

Cheng, X.-f.; Zhang, M.; Adhikari, B. The inactivation kinetics of polyphenol oxidase in mushroom (*Agarius bisporus*) during thermal and thermosonic treatments. *Ultrasonic Sonochemistry*, v. 20, p. 674-679, 2013.

Chung, D.S.; Pfof, H.B. Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, v. 10, p. 549-551, 1967.

Chutintrasri, B.; Noomhorm, A. Color degradation kinetics of pineapple puree during thermal processing. *LWT – Food Science and Technology*, v. 40, p. 300-306, 2007.

Ciou, J.Y.; Lin, H.H.; Chiang, P.Y.; Wang, C.C.; Charles, A.L. The role of polyphenol oxidase and peroxidase in the browning of water caltrop pericarp during heat treatment. *Food Chemistry*, v. 127, p. 523-527, 2011.

Cooke, D.; Steward, W.P.; Gescher, A.J.; Marczylo, T. Anthocyanins from fruits and vegetables – Does bright colour signal cancer chemopreventive activity? *European Journal of Cancer*, v. 41 (13), p. 1931-1940, 2005.

Corradini, M. G., Peleg, M. Prediction of vitamins loss during non-isothermal heat process and atorage with non-linear kinetic models. *Trends in Food Science & Technology*, 17, 24-34, 2006.

Cruz, R.M.S.; Vieira, M.C.; Silva, C.L.M. Effect of heat and thermosonication treatments on peroxidase inactivation kinetics in watercress (*Nasturtium officinale*). *Journal of Food Engineering*, v. 72, p. 8-15, 2006.

Danilatos, G.D. Introduction to the ESEM instrument. *Microscopy Research and Technique*, v. 25, p. 354-361, 1993.

De Leonardis, A.; Lustrato, G.; Macciola, V.; Ranalli, G. Application of chemical and physical agents in model systems to controlling phenoloxidase enzymes. *European Food Research and Technology*, v. 231, p. 603-610, 2010.

Deng, G.F.; Lin, X.; Xu, X.R.; Gao, L.L.; Xie, J.F.; Li, H.B. Antioxidant capacities and total phenolic contents of 56 vegetables. *Journal of Functional Foods*, v. 5, p. 260-266, 2013.

Desai, K.G.H.; Park, H.J. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technology*, v. 23 (7), p. 1361-1394, 2005.

Desobry, S. A.; Netto, F. M.; Labuza, T. B. Comparison of spray-drying, drum drying and freeze-drying for beta-carotene encapsulation and preservation. *Journal of Food Science*, v. 62, p. 1158–1162, 1997.

Duarte, L.C.; Juchem, P.L.; Pulz, G.M.; Brum, T.M.M.; Chodur, N.; Liccardo, A.; Fischer, A.C.; Acauan, R.B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências*, v.30 (2), p. 3-15, 2003.

Dyrby, M.; Westergaard, N.; Stapelfeldt, H. Light and heat sensitivity of red cabbage extract in soft drink model systems. *Food Chemistry*, v. 72 (4), p. 431-437, 2001.

Eastman, J.E.; Moore, C.O. Cold water soluble granular starch for gelled food composition. U.S. Patent 4465702. 1984.

El-Bakry, M.; Seehan, J. Analysing cheese microstructure: A review of recent developments. *Journal of Food Engineering*, v. 125, p. 84-96, 2014.

Ersus, S.; Yurdagel, U. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucuscarota* L.) by spray drier. *Journal of Food Engineering*, v. 80, p. 805-812, 2007.

Fahey, J.W.; Zalcmann, A.T.; Talalay, P. The chemical diversity and distribution of glucosinolates and isothiocyanates among plants. *Phytochemistry*, v. 56, p. 5-51, 2001.

Fang, Z.; Bhandari, B. Encapsulation of polyphenols – a review. *Trends in Food Science & Technology*, v. 21, p. 510-523, 2010.

Fante, L.; Noreña, C.P.Z. Enzyme inactivation kinetics and colour changes in Garlic (*Allium sativum* L.) blanched under different conditions. *Journal of Food Engineering*, v. 108, p. 436-443, 2012.

Fasina, O.O.; Ajibola, O.O.; Tyler, R.T. Thermodynamic of moisture sorption in winged bean seed and gari. *Journal of Food Process Engineering*, v. 22 (6), p. 405-418, 1999.

Fazaeli, M.; Emam-Djomeh, Z.; Ashtari, A.K.; Omid, M. Effect of spray drying conditions and feed composition on the physical properties of black mulberry juice powder. *Food and Bioproducts Processing*, v. 90, p. 667-675, 2012.

Fennema, O.R. Water and ice. *Food Chemistry*, 3^a ed., New York, USA: Marcel Dekker, p. 17-93, 1996.

Fenwick, G.R.; Heaney, R.K.; Mullin, W.J. Glucosinolates and their breakdown products in food and food plants. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 18, p. 123-201, 1983.

Fernandes, L.P.; Candido, R.C.; Oliveira, W.P. Spray drying microencapsulation of *Lippia sidoides* extracts in carbohydrate blends. *Food and Bioproducts Processing*, v. 90, p. 425-432, 2012.

Fernandes, R.V.B.; Borges, S.V.; Botrel, D.A. Gum arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. *Carbohydrate Polymers*, v. 101, p. 524-532, 2014.

Ferreira, C.D.; Pena, R.S. Hygroscopic behavior of pupunha flour (*Bactris gasipes*). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 23 (2), p. 251-255, 2003.

Fischer, U.A.; Carle, R.; Kammerer, D.R. Thermal stability of anthocyanins and colourless phenolics in pomegranate (*Punica granatum* L.) juices and model solutions. *Food Chemistry*, v. 138, p. 1800-1809, 2013.

Francis, F.J. A new group of food colorants. *Trends in Food Science & Technology*, v. 3, p. 27-30, 1992.

Frascareli, E.C.; Silva, V.M.; Tonon, R.V.; Hubinger, M.D. Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. *Food and Bioproducts Processing*, v. 90, p. 413-424, 2012.

Gabas, A.L.; Telis, V.R.N.; Sobral, P.J.A.; Telis-Romero, J. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. *Journal of Food Engineering*, v. 82, p. 246-252, 2007.

Galdino, N.O.; Clemente, E. Heart of palm (*Bactris gasipaes* Kunth): mineral composition and kinetics of oxidative enzymes. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 28 (3), p. 540-544, 2008.

García-Viguera, C.; Zafrilla, P.; Romero, F.; Abellán, P.; Artés, F.; Tomás-Barberán, F.A. Color stability of strawberry Jam as affected by cultivar and storage. *Journal of Food Science*, v. 54 (2), p. 243-247, 1999.

Gawlik-Dziki, U. Effect of hydrothermal treatment on the antioxidant properties of broccoli (*Brassica olerace* var. *botrytis italica*) florets. *Food Chemistry*, v. 109, p. 393-401, 2008.

Getahun, S.M.; Chung, F.L. Conversion of glucosinolates to isothiocyanates in human after ingestion of cooked watercress. *Cancer Epidemiology Biomarkers and Prevention*, v. 8, p. 447-451, 1999.

Gharsallaoui, A.; Gaelle, R.; Chambin, O.; Voilley, A.; Saurel, R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: an overview. *Food Research International*, v. 40, p. 1107-1121, 2007.

Ghawi, S.K.; Methven, L.; Niranjana, K. The potential to intensify sulforaphane formation in cooked broccoli (*Brassica oleracea* var. *italica*) using mustard seeds (*Sinapis alba*). *Food Chemistry*, v. 138, p. 1734-1741, 2013.

Ghawi, S.K.; Methven, L.; Rastall, R.S.; Niranjana, K. Thermal and high hydrostatic pressure inactivation of myrosinase from green cabbage: A kinetic study. *Food Chemistry*, v. 131, p. 1240-1247, 2012.

Giusti, M.; Rodríguez-Saona, L.E.; Griffin, D.; Wrolstad, R.E. Elettrospray and tandem mass spectroscopy as tools for anthocyanins characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 47 (11), p. 4657-4664, 1999.

Giusti, M.M.; Wrolstad, R.E. Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. *Biochemical Engineering Journal*, v. 13 (3), p. 217-225, 2003.

Gomes, C.R.; Vissotto, F.Z.; Fadini, A.L.; Faria, E.V.; Luiz, A.M. Influence of different bulk agents in the rheological and sensory characteristics of diet and light chocolate. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 27 (3), p. 614-623, 2007.

Gouzi, H.; Depagne, C.; Coradin, T. Kinetics and thermodynamic of the thermal inactivation of polyphenol oxidase in an aqueous extract from *Agaricus bisporus*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 60, p. 500-506, 2012.

Greenspan, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 81 (1), p. 89-96, 1977.

Halsey, G. Physical adsorption on non-uniform surfaces. *Journal of Chemistry and Physics*, v. 16, p. 931-937, 1948.

Handscomb, C.S.; Kraft, M. Simulating the structural evolution of droplets following shell formation. *Chemical Engineering Science*, v. 65, p. 713-725, 2010.

He, F.J.; Nowson, C.A.; Lucas, M.; MacGregor, G.A. Increased consumption of fruit and vegetables is related to a reduced risk of coronary heart disease: meta-analysis of cohort studies. *Journal of Human Hypertension*, v. 21, p. 717-728, 2007.

Henderson, S.M. A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering*, v. 33, p. 29-32, 1952.

Hill, P. E.; Rizvi, S. S. H. Thermodynamics parameters and storage stability of drum dried peanut flakes. *LWT – Food Science and Technology*, v. 15, p. 185-193, 1982.

Hrazdina, G.; Iradale, H.; Mattick, L. Anthocyanins composition of *Brassica oleracea* cv. Red Danish. *Phytochemistry*, v. 16, p. 297-299, 1977.

Hultin, H.O.; Sun, B.; Bulger, J. Pectin methyl esterases of the banana: purification and properties. *Journal of Food Science*, v. 31 (3), p. 320-327, 1966.

Iborra-Bernard, C.; Tárrega, A.; García-Segovia, P.; Martínez-Monzó, J. Advantages of sous-vide cooked red cabbage: Structural, nutritional and sensory aspects. *LWT – Food Science and Technology*, v. 56 (2), p. 451-460, 2013.

Iglesias, H.A.; Chirife, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. *International Journal of Food Science & Technology*, v. 11 (2), p. 109-116, 1976.

Iglesias, H.A.; Chirife, J.; Viollaz, P. Thermodynamic of water vapour sorption by sugar beet root. *International Journal of Food Science & Technology*, v. 11 (1), p. 91-101, 1976.

Jaiswal, A.K.; Gupta, S.; Abu-Ghannam, N. Kinetic evaluation of colour, texture, polyphenols and antioxidant capacity of Irish York cabbage after blanching treatment. *Food Chemistry*, v. 131, p. 63-72, 2012.

Jayaprakasam, B.; Vareed, S.K.; Olson, L.K.; Nair, M.G. Insulin secretion by bioactive anthocyanins and anthocyanidins present in fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 53, p. 28-31, 2005.

Jie, Z.; Bang-You, L.; Ming-Jie, X.; Hai-Wei, L.; Zu-Kang, Z.; Ting-Son, W.; Craig, S.A.S. Studies on the effects on the polydextrose intake on physiologic functions on Chinese people. *The American Journal of Clinical Nutrition*, v. 72 (6), p. 1503-1509, 2000.

Jiménez, N.; Bohuon, P.; Lima, J.; Dornier, M.; Vaillant, F.; Pérez, A.M. Kinetics of anthocyanin degradation and browning in reconstituted blackberry juice treated at high temperatures (100-180°C). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 58, p. 2314-2322, 2010.

Jiménez-Aguilar, D.M.; Ortega-Regules, A.E.; Lozada-Ramírez, J.D.; Pérez-Pérez, M.C.I.; Vernon-Carter, E.J.; Welti-Chanes, J. Color and chemical stability of spray-dried blueberry extract using mesquite gum as wall material. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 24, p. 889-894, 2011.

Jiménez-Escrig, A.; Jiménez-Jiménez, I.; Pulido, R.; Saura-Calixto, F. Antioxidant activity of fresh and processed edible seaweeds. *Journal of the Science of Food and Agricultural*, v. 81, p. 530-534, 2001.

Junior, E.C.R.; Gonçalves, F.M.; Michelan, K.S.; Hora, R.C. Avaliação fitotécnica de plantas de repolho roxo cultivadas sob diferentes densidades e fontes de nitrogênio. *Cultivando o Saber*, v. 5 (4), p. 124-132, 2012.

Kanakdande, D.; Bhosale, R.; Singhal, R.S. Stability of cumin oleoresin microencapsulation in different combination of gum Arabic, maltodextrin and modified starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 67 (4), p. 536-541, 2007.

Kaur, C.; Kapoor, H.C. Anti-oxidant activity and total phenolic content of some Asian vegetables. *International Journal of Food Science & Technology*, v. 37, p. 153-161, 2002.

Kaur, C.; Kapoor, H.C. Antioxidants in fruits and vegetables – the millenium's health. *International Journal of Food Science & Technology*, v. 36, p. 703-725, 2001.

Kaya, S.; Kahyaoglu, T. Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed. *Journal of Food Engineering*, v. 76, p. 139-147, 2006.

Kilimann, K.V.; Hartmann, C.; Delgado, A.; Vogel, R.F.; Ganzle, M.G. Combined high pressure and temperature induced lethal and sublethal injury of *Lactococcus lactis* – Application of multivariate statistical analysis. *International Journal of Food Microbiology*, v. 109, p. 25-33, 2006.

Konczak, I.; Zhang, W. Anthocyanins – more than nature's colours. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, v. 2004 (5), p. 239-250, 2004.

Kong, J.; Chia, L.; Goh, N.; Chia, T.; Brouillard, R. Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochemistry*, v. 64, p. 923-933, 2003.

Konica Minolta. *Comunicação precisa da cor*. 59 p., 1998.

Korus, A. Effect of preliminar processing, method of drying and storage temperature on the level of antioxidants in kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) leaves. *LWT – Food Science and Technology*, v. 44, p. 1711-1716, 2011.

Krishnan, S.; Kshirsagar, A.C.; Singhal, R.S. The use of gum Arabic and modified starch in the microencapsulation of food flavoring agent. *Carbohydrate Polymers*, v. 62 (4), p. 309-315, 2005.

Krug, R.R.; Hunter, W.G.; Greiger, R.A. Enthalpy-entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the analysis of Van't Hoof and Arrhenius data. *Journal of Physical Chemistry*, v. 80 (21), p. 2335-2341, 1976.

Kurozawa, L.E., Park, K.J., & Jubinger, M.D. (2009) Effect of maltodextrin and gum arabic on water sorption and glass transition temperature of spray dried chicken meat hydrolysate protein. *Journal of Food Engineering*, 91, 287-296.

Labuza, T. P. Shelf-life dating of foods. 1 edição, USA: Food e Nutrition Press., 1982.

Lau, F.C.; Shukitt-Hale, B.; Joseph, J.A. Beneficial effects of berry fruit polyphenols on neuronal and behavioral aging. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 86 (14), p. 2251-2255, 2006.

Lee, F.A. The blanching process. *Advances in Food Research*, v. 7, p. 63-106, 1958.

Leeratanarak, N.; Devahastin, S.; Chiewchan, N. Drying kinetics and quality of potato chips undergoing different drying techniques. *Journal of Food Engineering*, v. 77, p. 635-643, 2006.

Li, H.; Deng, Z.; Zhu, H.; Hu, C.; Liu, R.; Young, J.C., Tsao, R. Highly pigmented vegetables: Anthocyanins compositions and their role in antioxidant activities. *Food Research International*, v. 46, p. 250-259, 2012.

Lin, C.H.; Chang, C.Y. Textural changes and antioxidant properties of broccoli under different cooking treatments. *Food Chemistry*, v. 90, p. 9-15, 2005.

Ling, A.C.; Lund, D.B. Determining kinetic parameters for thermal inactivation of heat-resistant and heat-labile isozymes from thermal destruction curves. *Journal of Food Science*, v. 43, p. 1307-1310, 1978.

Liu, Z.; Zhou, J.; Zeng, Y.; Ouyang, X. The enhancement and encapsulation of *Agaricus bisporus* flavor. *Journal of Food Engineering*, v. 65, p. 391–396, 2004.

Lo Scalzo, R.; Genna, A.; Branca, F.; Chedin, M.; Chassaigne, H. Anthocyanin composition of cauliflower (*Brassica oleracea* L. var. botrytis) and cabbage (*B.*

oleracea L. var. capitata) and its stability in relation to thermal treatments. *Food Chemistry*, v. 107, p. 136-144, 2008.

Lomauro, C.J.; Bakshi, A.S.; Labuza, T.P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. *LWT – Food Science and Technology*, v. 18, p. 111-117, 1985.

Lopes, A., Mattietto, R. A., Menezes, H. C. Stability of frozen pitanga pulp. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 25, 553-559, 2005.

Lozano, J.E.; Ibarz, A. Colour changes in concentrated fruit pulp during heating at high temperatures. *Journal of Food Engineering*, v. 31, p. 365-373, 1997.

Madamba, P.S.; Driscoll, R.H.; Buckle, K.A. Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic. *Journal of Food Engineering*, v.28, p. 109-119, 1996.

Madene, A.; Jacquot, M.; Scher, J.; Desobry, S. Flavour encapsulation and controlled release – a review. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 41, p. 1-21, 2006.

Maskan, M. Kinetics of colour change of kiwifruits during hot air and microwave drying. *Journal of Food Engineering*, v. 48, p. 169-175, 2001.

Maté, J.I.; Quartaert, C.; Meerdnk, G.; van't Riet, K. Effect of blanching on structural quality of dried potato slices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 46, p. 676-681, 1998.

Mathlouthi, M.; Rogé, B. Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. *Food Chemistry*, v. 82, p. 61-71, 2003.

Mazza, G. Thermodynamic considerations of water vapour sorption by horseradish roots. *LWT – Food Science and Technology*, v. 13, p. 13-17, 1980.

Mazza, G.; LeMaguer, M. Water sorption properties of yellow globe onion (*Allium cepa* L.). *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, v. 11 (4), p. 189-193, 1978.

Mazzeo, T.; N'Dri, D.; Chiavaro, E.; Visconti, A.; Fogliano, V.; Pellegrini, N. Effect of two cooking procedures on phytochemical compounds, total antioxidant capacity and colour of selected frozen vegetables. *Food Chemistry*, v. 128, p. 627-633, 2011.

McDougall, G. J.; Fyffe, S.; Dobson, P.; Stewart, D. Anthocyanins from red cabbage-stability to simulated gastrointestinal digestion. *Phytochemistry*, v. 68, p. 1285-1294, 2007.

McMinn, W.A.M.; Al-Muhtaseb, A.H.; Magee, T.R.A. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. *Food Research International*, v. 38, p. 505-510, 2005.

McMinn, W.A.M.; Al-Muhtaseb, A.H.; Magee, T.R.A. Moisture sorption characteristics of starch gels. Part II: Thermodynamic properties. *Journal of Food Process Engineering*, v. 27 (3), p. 213-227, 2004.

McMinn, W.A.M.; Magee, T.R.A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, v. 60, p. 157-163, 2003.

Montenegro, F.M.; Gomes-Ruffi, C.R.; Vicente, C.A.; Collares-Queiroz, F.P.; Steel, C.J. Biscoitos de polvilho azedo enriquecidos com fibras solúveis e insolúveis. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 28, p. 184-191, 2008.

Moreira, G.E.G.; Costa, M.G.M.; Souza, A.C.R.; Brito, E.S.; Medeiros, M.F.D.; Azeredo, H.M.C. Physical properties of spray dried acerola pomace extract as affected by temperature and drying aids. *LWT – Food Science and Technology*, v. 42, p. 641-645, 2009.

Mozafari, M. R. Bioactive entrapment and targeting using nanocarrier technologies: an introduction. In M. R. Mozafari (Ed.), *Nanocarrier Technologies: Frontiers of Nanotherapy* (p. 1-16). The Netherlands: Springer, 2006.

Mozafari, M. R.; Khosravi-Darani; K., Borazan; G. G., Cui, J.; Pardakhty, A.; Yurdugul, S. Encapsulation of food ingredients using nanoliposome technology. *International Journal of Food Properties*, v. 11, p. 833-844, 2008.

Mrad, N.D.; Bonazzi, C.; Boudhrioua, N.; Kechaou, N.; Courtois, F. Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots. *Journal of Food Engineering*, v. 111, p. 403-411, 2012.

Nayak, B.; Berrios, J.J.; Powers, J.R.; Tang, J. Thermal degradation of anthocyanins from purple potato (cv. Purple Majesty) and impact on antioxidant capacity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 59, p. 11040-11049, 2011.

Nayak, C.A.; Rastogi, N.K. Effect of selected additives on microencapsulation of anthocyanins by spray drying. *Drying Technology*, v. 28, p. 1396-1404, 2010.

Ndiaye, C.; Xu, S.-Y.; Wang, Z. Steam blanching effect on polyphenoloxidase, peroxidase and colour of mango (*Mangifera indica* L.) slices. *Food Chemistry*, v. 113, p. 92-95, 2009.

Neves, F.I.G.; Vieira, M.C.; Silva, C.L.M. Inactivation kinetics of peroxidase in zucchini (*Cucurbita pepo* L.) by heat and UV-C radiation. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 13, p. 158-162, 2012.

Nicoli, M.C.; Anese, M.; Parpinel, M. Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. *Trends in Food Science & Technology*, v. 10, p. 94-100, 1999.

Oerlemans, K.; Barrett, D.M.; Suades, C.B.; Verkerk, R.; Dekker, M. Thermal degradation of glucosinolates in red cabbage. *Food Chemistry*, v. 95, p. 19-29, 2006.

Ogura, T. A high contrast method of unstained biological samples under a thin carbon film by scanning electron microscopy. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, v. 377, p. 79-84, 2008.

Oliveira, A.C.; Biscaro, G.A. Cultura do repolho. *Jornal Agrícola (online)* jul. 2007.

Osorio, C.; Acevedo, B.; Hillebrand, S.; Carriazo, J.; Winterhalter, P.; Morales, A.L. Microencapsulation by spray-drying of anthocyanin pigments from corozo (*Bactris guineensis*) fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 58 (11), p. 6977-6985, 2010.

Palazón, M. A., Conesa, D., Abellán, P., Ros, G., Romero, F., Vidal, M. L. Determination of shelf-life of homogenized apple-based beikost storage at different temperatures using Weibull hazard model. *Food Science and Technology*, 42, 319-326, 2009.

Palou, A.; López-Malo, A.; Barbosa-Cánovas, G.V.; Welti-Chanes, J.; Swanson, B.G. Polyphenoloxidase activity and color of blanched and high hydrostatic pressure treated banana puree. *Journal of Food Science*, 64, 1999.

Patras, A.; Brunton, N.P.; O'Donnell, C.; Tiwari, B.K. Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. *Trends in Food Science & Technology*, v. 21, p. 3-11, 2010.

Pedro, M.A.M.; Telis-Romero, H.; Telis, V.R.N. Effect of drying method on the adsorption isotherms and isosteric heat of passion fruit pulp powder. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 30 (4), p. 993-1000, 2010.

Pellegrina, C.D.; Padovani, G.; Mainente, F.; Zoccatelli, G.; Bissoli, G.; Mosconi, S.; Veneri, G.; Peruffo, A.; Andrighetto, G.; Rizzi, C.; Chignola, R. Anti-tumor potential of gallic acid-containing phenolic fraction from *Oenothera biennis*. *Cancer Letters*, v. 226 (1), p. 17-25, 2005.

Pérez-Alonso, C.; Beristain, C.I.; Lobato-Calleros, C.; Rodríguez-Huezo, M.E.; Vernon-Carter, E.J. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *Journal of Food Engineering*, v. 77, p. 753-760, 2006.

Petti, S.; Scully, C. Polyphenols, oral health and disease: A review. *Journal of Dentistry*, v. 37 (6), p. 413-423, 2009.

Piekarska, A.; Kusznierevicz, B.; Meller, M.; Dziedziul, K.; Namiesnik, J.; Bartoszek, A. Myrosinase activity in different plant samples; optimization of measurement conditions for spectrophotometric and pH-stat methods. *Industrial Crops and Products*, v. 50, p. 58-67, 2013.

Pinheiro, M.V.S.; Penna, A.L.B. Substitutos de gordura: Tipos e aplicações em produtos lácteos. *Alimentos e Nutrição*, v. 15 (20), p. 175-186, 2004.

Polakovic, M.; Vrabel, P. Analysis of the mechanism and kinetics of thermal inactivation of enzymes: Critical assessment of isothermal inactivation experiments. *Process Biochemistry*, v. 31 (8), p. 787-800, 1996.

Pronczuk, A.; Hayes, K.C. Hypocholesterolemic effect of dietary polydextrose in gerbils and humans. *Nutrition Research*, v.26 (1), p.27-31, 2006.

Puupponen-Pimia, R.; Häkkinen, S.; Aarni, M.; Suortti, T.; Lampi, A.M.; Euroola, M.; Piironen, V.; Nuutila, A.M.; Oksman-Caldentey, K.M. Blanching and long-term freezing affect various bioactive compounds of vegetables in different ways. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 83, p. 1389-1402, 2003.

Quek, S.Y.; Chok, N.K.; Swedlund, P. The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders. *Chemical Engineering and Processing*, v. 46, p. 386-392, 2007.

Quirijns, E.J.; Van Boxtel A.J.B.; Van Loon, W.K.P.; Van Straten, G. Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 85 (11), p. 1805-1814, 2005.

Rangkadilok, N.; Nicolas, M.E.; Bennett, R.N.; Premier, R.R.; Eagling, D.R.; Taylor, P.W.J. Determination of sinigrin and glucoraphanin in Brassica species using a simple extraction method combined with ion-pair HPLC analysis. *Scientia Horticulturae*, v. 96, p. 27-41, 2002.

Rattanathanalerk, M.; Chiewchan, N.; Srichumpoung, W. Effect of thermal processing on the quality loss of pineapple juice. *Journal of Food Engineering*, v. 66, p. 259-265, 2005.

Rejano, L.; Sanchez, A.H.; Castro, A. de; Montano, A. Storage stability of pickled garlic prepared using different processes. *Journal of Food Science*, v. 62 (6), 1997.

Resio, A.C.; Aguerre, R.J.; Suárez, C. Analysis of the sorptional characteristics of amaranth starch. *Journal of Food Engineering*, v. 42, p. 51-57, 1999.

Reyes, L.F.; Cisneros-Zevallos, L. Degradation kinetics and colour of anthocyanins in aqueous extracts of purple- and red-flesh potatoes (*Solanum tuberosum* L.). *Food Chemistry*, v. 100, p. 885-894, 2007.

Rizvi, A.F.; Tong, C.H. Fractional conversion for determining texture degradation kinetics of vegetables. *Journal of Food Science*, v. 62 (1), p. 1-7, 1997.

Rizvi, S.S.H. Thermodynamic properties of food in dehydration. In: Rao, M.A.; Rizvi, S.S.H. *Engineering Properties of Foods*. New York: Marcel Dekker Inc, p. 223-309, 1986.

Rizvi, S.S.H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: Rao, M.A., Rizvi, S.S.H., Datta, A.K. (Eds.), *Engineering Properties of Foods*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, p. 1–88, 2005.

Rizvi, S.S.H.; Benado, A.L. Thermodynamic analysis of drying foods. *Food Technology*, v. 2, p. 471-502, 1983.

Rizvi, S.S.H.; Benado, A.L. Thermodynamic properties of dehydrated foods. *Food Technology*, v. 38 (3), p. 83-92, 1984.

Rodríguez-Huezo, M.E.; Durán-Lugo, R.; Prado-Barragán, L.A.; Cruz-Sosa, F.; Lobato-Calleros, C.; Alvarez-Ramírez, J.; Vernon-Carter, E.J. Pre-selection of protective colloids for enhanced viability of *Bifidobacterium bifidum* following spray-drying and storage, and evaluation of aguamiel as thermoprotective prebiotic. *Food Research International*, v. 40, p. 1299-1306, 2007.

Rodriguez-Saona, L.E.; Giusti, M.M.; Wrolstad, R.E. Color and pigment stability of red radish and red-fleshed potato anthocyanins in juice model systems. *Journal of Food Science*, v. 64 (3), p. 451-456, 1999.

Rosenberg, M.; Kopelman, I.J.; Talmon, Y. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 38, p. 1288-1294, 1990.

Rosenthal, A.J. Application of aged egg in enabling increased substitution of sucrose by litesse (polydextrose) in high-ratio cakes. *Journal of Food Science and Agriculture*, v. 68, p. 127-131, 1995.

Rossetto, M.; Vanzani, P.; Mattivi, F.; Lunelli, M.; Scarpa, M.; Rigo, A. Synergistic antioxidant effect of catequin and malvidin 3-glucoside on free radical-initiated peroxidation of linoleic acid in micelles. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, v. 408 (2), p. 239-245, 2002.

Roy, M.K.; Juneja, L.R.; Isobe, S.; Tsushida, T. Steam processed broccoli (*Brassica oleracea*) has higher antioxidant activity in chemical and cellular assay systems. *Food Chemistry*, v. 114, p. 263-269, 2009.

Rudra, S.G.; Shivhare, U.S.; Basu, S.; Sarkar, B.C. Thermal inactivation kinetics of peroxidase in coriander leaves. *Food and Bioprocess Technology*, v. 1, p. 187-195, 2008.

Sadilova, E.; Stintzing, F.C.; Carle, R. Thermal degradation of acylated and nonacylated anthocyanins. *Journal of Food Science*, v. 71 (8), p. 504-512, 2006.

Saéñz, C.; Tapia, S.; Chávez, J.; Robert, P. Microencapsulation by spray drying of bioactive compounds from cactus pear (*Opuntia ficus-indica*). *Food Chemistry*, v. 114, p. 616-622, 2009.

Saint-Cricq de Gaulejac, N.; Glories, Y.; Vivas, N. Free radical scavenging effect of anthocyanins in red wines. *Food Research International*, v. 32, p. 327-333, 1999.

Sánchez-Moreno, C.; Larrauri, J.A.; Saura-Calixto, F. A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 76, p. 270-276, 1998.

Saura-Calixto, F.; Goñi, I. Antioxidant capacity of the Spanish Mediterranean diet. *Food Chemistry*, v. 94, p. 442-447, 2006.

Schmitt, C.; Sanchez, C.; Thomas, F.; Hardy, J. Complex coacervation between β -lactoglobulin and acacia gum in aqueous medium. *Food Hydrocolloids*, v. 13, p. 483-496, 1999.

Schweiggert, U.; Schieber, A.; Carle, R. Inactivation of peroxidase, polyphenoloxidase, and lipoxigenase in paprika and chili powder after immediate thermal treatment of plant material. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 6, p. 403-411, 2005.

Shahidi, F.; Han, X. Encapsulation of food ingredients. *Critical Reviews in Food Science Nutrition*, v. 33, p. 501–547, 1993.

Shalini, G.R.; Shivhare, U.S.; Basu, S. Thermal inactivation kinetics of peroxidase in mint leaves. *Journal of Food Engineering*, v. 85, p. 147-153, 2008.

Shivhare, U.S.; Gupta, M.; Basu, S.; Raghavan, G.S.V. Optimization of blanching process for carrots. *Journal of Food Process Engineering*, v. 32, p. 587-605, 2009.

Shrestha, A.K.; Howes, T.; Adhikari, B.P.; Bhandari, B.R. Water sorption and glass transition properties of spray dried lactose hydrolyzed skim milk powder. *LWT – Food Science and Technology*, v. 40, p. 1593-1600, 2007.

Shu, B.; Yu, W.L.; Zhao, Y.P.; Liu, X.Y. Study on microencapsulation of lycopene by spray-drying. *Journal of Food Engineering*, v. 76, p. 664–669, 2006.

Silva, F.C.; Fonseca, C.R.; Alencar, S.M.; Thomazini, M.; Balieiro, J.C.; Pittia, P.; Favaro-Trindade, C.S. Assessment of production efficiency, physicochemical properties and storage stability of spray-dried própolis, a natural food additive, using gum Arabic and OSA starch-based carrier systems. *Food and Bioproducts Processing*, v. 91, p. 28-36, 2013a.

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 jaboticaba (*Myrciaria* spp.). *Alimentos e Nutrição*, v. 21 (3), p. 429-436, 2010.

Silva, P.I.; Stringheta, P.C.; Teófilo, R.F.; Oliveira, I.R.N. Parameter optimization for spray-drying microencapsulation of jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) peel extracts using simultaneous analysis of responses. *Journal of Food Engineering*, v. 117, p. 538-544, 2013b.

Singh, J.; Upadhyay, A.K.; Bahadur, A.; Singh, B.; Singh, K.P.; Rai, M. Antioxidant phytochemicals in cabbage (*Brassica oleracea* L. var. capitata). *Scientia Horticulturae*, v. 108 (3), p. 233-237, 2006.

Smith, S.E. The sorption of water vapour by high polymers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 69, p. 646, 1947.

Souza, V.B.; Thomazini, M.; Balieiro, J.C.C.; Favaro-Trindade, C.S. Effect of spray drying on the physicochemical properties and color stability of the powdered pigment obtained from vinification byproducts of the Bordo grape (*Vitis labrusca*). *Food and Bioproducts Processing*, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2013.11.001>.

Stamp, J.A.; Labuza, T.P. Kinetics of the Maillard reaction between aspartame and glucose in solution at high temperatures. *Journal of Food Science*, v. 48, p. 543-544, 1983.

Stencl, J. Modelling the water sorption isotherms of yoghurt powder spray. *Mathematics and Computers in Simulation*, v. 65, p. 157-164, 2004.

Stintzing, F.C.; Carle, R. Functional properties of anthocyanins and betalains in plants, food, and in human nutrition. *Trends in Food Science & Technology*, v. 15 (1), p. 19-38, 2004.

Stokes, R.H.; Robinson, R.A. Standard solutions for humidity control at 25°C. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 41 (9), p. 2013-2013, 1949.

Talcott, S.T.; Howard, L.R.; Brenes, C.H. Antioxidant changes and sensory properties of carrot puree processed with and without periderm tissue. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 48, p. 1315-1321, 2000.

Tall, J.M.; Seeram, N.P.; Zhao, C.; Nair, M.G.; Meyer, R.A.; Raja, S.N. Tart cherry anthocyanins suppress inflammation-induced pain behavior in rat. *Behavioural Brain Research*, v. 153, p. 181-188, 2004.

Tanchev, S.S.; Timberlake, C.F. The anthocyanins of red cabbage (*Brassica oleracea*). *Phytochemistry*, v. 8, p. 1825-1827, 1969.

Teisson, C. Le brunissement interne de l'ananas. I-Historique. II-Material et méthodes. *Fruit*, v. 34 (4), p. 245-281, 1979.

Telis, V.R.N.; Gabas, A.L.; Menegalli, F.C.; Telis-Romero, J. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. *Thermochimica Acta*, v. 343, p. 49-56, 2000.

Togrul, H.; Arslan, N. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. *Journal of Stored Products Research*, v. 43, p. 252-264, 2007.

Tomás-Barberán, F.A.; Espín, J.C. Phenolic compounds and related enzymes as determinants of quality in fruits and vegetables. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 81, p. 853-876, 2001.

Tonelli, J.; Park, K.; Murr, F.E.X.; Negreiros, A.A. Effect of moisture on the microstructure of inulin powder. *Food Science and Technology*, v. 28 (1), p. 122-131, 2008.

Tonon, R.V., Baroni, A.F., Brabet, C., Gibert, O., Pallet, D., & Hubinger, M.D. (2009) Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. *Journal of Food Engineering*, 94, 215-221.

Tonon, R.V.; Brabet, C.; Hubinger, M.D. Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice produced with different carrier agents. *Food Research International*, v. 43, p. 907-914, 2010.

Tonon, R.V.; Brabet, C.; Pallet, D.; Brat, P.; Hubinger, M. Physicochemical and morphological characterization of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced with different carrier agents. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 44, p. 1950-1958, 2009.

Torres, M.D.; Moreira, R.; Chenlo, F.; Vázquez, M.J. Water adsorption isotherms of carboxymethyl cellulose, guar, locust bean, tragacanth and xanthan gums. *Carbohydrate Polymers*, v. 89, p. 592-598, 2012.

Tsami, E. Differential enthalpy of sorption in dried fruits. *Journal of Food Engineering*, v. 14, p. 327-335, 1991.

Turchiuli, C.; Fuchs, M.; Bohin, M.; Cuvelier, M.E.; Ordonnaud, C.; Peyrat-Laillard, M.N.; Dumoulin, E. Oil encapsulation by spray drying and fluidized bed agglomeration. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 6, p. 29-35, 2005.

Unicamp. *Tabela Brasileira de Composição de Alimentos*. Núcleo de estudos e Pesquisas em Alimentação, Universidade Estadual de Campinas, 4^a ed. Campinas, São Paulo, 2011.

Van der Berg, C. Development of B.E.T. like models for sorption of water of foods; theory and relevance. In: *Properties of Water in Foods* (edited by D. Simatos & J.L. Multon). Pp. 119-135. Dordrecht: Martinus Nijhoff, 1985.

Van Eylen, D.; Oey, I.; Hendrickx, M.; Van Loey, A. Effects of pressure/temperature on stability and activity of endogenous broccoli (*Brassica oleracea* L. cv. *Italica*) myrosinase and on cell permeability. *Journal of Food Engineering*, v. 89, p. 178-186, 2008.

Van Poppel, G.; Verhoeven, D.T.H.; Verhagen, H.; Goldbohm, R.A. Brassica vegetables and cancer prevention – Epidemiology and mechanisms. *Advances in Experimental Medicine*, v. 472, p. 159-168, 1999.

Vásquez-Caicedo, A.L.; Schilling, S.; Carle, R.; Neidhart, S. Effects of thermal processing and fruit matrix on β -carotene stability and enzyme inactivation during transformation of mangoes into purée and néctar. *Food Chemistry*, v. 102, p. 1172-1186, 2007.

Veja-Gálvez, A.; Di Scala, K.; Rodríguez, K.; Lemus-Mondaca, R.; Miranda, M.; López, J.; Perez-Won, M. Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties, antioxidant capacity, colour and total phenolic content of red pepper (*Capsicum annum*, L. var. Hungarian). *Food Chemistry*, v. 117, p. 647-653, 2009.

Verbeken, D.; Dierckx, S.; Dewettinck, K. Exudate gums: occurrence, production, and applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 63, p. 10-21, 2003.

Volden, J.; Borge, G.I.A.; Bengtsson, G.B.; Hansen, M.; Thygesen, I.E.; Wicklund, T. Effect of thermal treatment on glucosinolates and antioxidant-related parameters in red cabbage (*Brassica oleracea* L. ssp. *capitata* f. *rubra*). *Food Chemistry*, v. 109, p. 595-605, 2008.

Wathelet, J.P.; Mabon, N.; Foucart, M.; Marlier, M. Influence of blanching on the quality of Brussels sprout (*Brassica oleracea* L. cv. *gemmifera*). *Sciences des Aliments*, v. 16, p. 393-402, 1996.

Wendt, S.C. *Análise da mudança de cor em concretos submetidos a altas temperaturas como indicativo de temperaturas alcançadas e da degradação térmica*. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2006.

Wildman, R.E.C. *Handbook of Nutraceutical and Functional Foods*. Boca Raton: CRC Press, 2001.

Wu, X.; Beecher, G.R.; Holden, J.M.; Haytowitz, D.B.; Gebhardt, S.E.; Prior, R.L. Concentrations of anthocyanins in common foods in the United States and estimation of normal consumption. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, p. 4069-4075, 2006.

Wu, X.; Beecher, G.R.; Holden, J.M.; Haytowitz, D.B.; Gebhardt, S.E.; Prior, R.L. Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 52 (12), p. 4026-4037, 2004.

Wu, X.; Prior, R.L. Identification and characterization of anthocyanins by high-performance liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry in common foods in the United States: Vegetables, nuts, and grains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 53 (8), p. 3101-3113, 2005.

Xu, Z.; Wu, J.; Zhang, Y.; Hu, X.; Liao, X.; Wang, Z. Extraction of anthocyanins from red cabbage using high pressure CO₂. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 7151-7157, 2010.

Yoshii, H.; Soottitantawat, A.; Liu, X.-D.; Atarashi, T.; Furuta, T.; Aishima, S., Ohgawara, M.; Linko, P. Flavor release from spray-dried maltodextrin/gum arabic or soy matrices as a function of storage relative humidity. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 2 (1), p. 55–61, 2001.

Zakarian, A. J.; King, C. J. Volatiles loss in the nozzle zone during spray drying of emulsions. *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 21, p. 107–113, 1982.

Zbicinski, I.; Delag, A.; Strumillo, C.; Adamiec, J. Advanced experimental analysis of drying kinetics in spray drying. *Chemical Engineering Journal*, v. 86, p. 207–216, 2002.

Zhu, Y.; Pan, Z.; McHugh, T.H.; Barrett, D.M. Processing and quality characteristics of apple slices processed under simultaneous infrared dry-blanching and dehydration with intermittent heating. *Journal of Food Engineering*, v. 97, p. 8-16, 2010.

APÊNDICE A

Análise de variância ANOVA para os diferentes tempos e temperaturas de branqueamento utilizados.

- Análise: Atividade da enzima polifenoloxidase

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
t = 1 min					
tratamento	2	554,16	277,08	2,61	0,1527
erro experimental	6	636,39	106,06		
total	8	1190,56			
t = 2 min					
tratamento	2	283,80	141,90	2,75	0,1420
erro experimental	6	309,54	51,59		
total	8	593,34			
t = 4 min					
tratamento	2	809,30	404,65	21,08	0,0019
erro experimental	6	115,15	19,19		
total	8	924,45			
t = 6 min					
tratamento	2	576,63	288,32	10,29	0,0115
erro experimental	6	168,14	28,02		
total	8	744,78			
t = 8 min					
tratamento	2	174,21	87,11	7,06	0,0265
erro experimental	6	74,00	12,33		
total	8	248,21			
t = 10 min					
tratamento	2	247,02	123,51	1,30	0,3399
erro experimental	6	570,61	95,10		
total	8	817,63			
T = 80°C					
tratamento	6	11337,52	1889,59	32,02	<0,0001
erro experimental	14	826,15	59,01		
total	20	12163,67			
T = 90°C					
tratamento	6	15555,48	2592,58	38,94	<0,0001
erro experimental	14	932,15	66,58		
total	20	16487,63			
T = 100°C					
tratamento	6	15594,05	2599,01	28,06	<0,0001
erro experimental	14	1296,62	92,61		
total	20	16890,67			

- Análise: Atividade da enzima peroxidase

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
t = 1 min					
tratamento	2	1545113,3	772556,6	45,58	0,0002
erro experimental	6	101703,5	16950,6		
total	8	1646816,8			
t = 2 min					
tratamento	2	121145,4	60572,7	3,91	0,0820
erro experimental	6	93033,9	15505,6		
total	8	214179,4			
t = 4 min					
tratamento	2	76125,6	38062,8	5,82	0,0393
erro experimental	6	39236,2	6539,4		
total	8	115361,8			
t = 6 min					
tratamento	2	24945,6	12472,8	7,39	0,0241
erro experimental	6	10123,8	1687,3		
total	8	35069,5			
t = 8 min					
tratamento	2	892,5	446,2	1,08	0,3988
erro experimental	6	2489,2	414,9		
total	8	3381,7			
t = 10 min					
tratamento	2	642,7	321,3	1,45	0,3057
erro experimental	6	1326,8	221,1		
total	8	1969,5			
T = 80°C					
tratamento	6	65869886,9	10978314,5	554,31	<0,0001
erro experimental	14	277274,1	19805,3		
total	29	66147161,1			
T = 90°C					
tratamento	6	70140826,9	11690137,8	3452,53	<0,0001
erro experimental	14	47777,1	3412,6		
total	20	70188604,0			
T = 100°C					
tratamento	6	70865692,8	11810948,8	3901,55	<0,0001
erro experimental	14	42381,4	3027,2		
total	20	70908074,3			

- Análise: Atividade da enzima mirosinase

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
t = 1 min					
tratamento	2	0,007	0,004	1,30	0,3920
erro experimental	3	0,008	0,003		
total	5	0,015			
t = 2 min					
tratamento	2	0,006	0,003	1,13	0,4313
erro experimental	3	0,008	0,003		
total	5	0,014			
t = 4 min					
tratamento	2	0,013	0,006	2,53	0,2269
erro experimental	3	0,008	0,003		
total	5	0,021			
t = 6 min					
tratamento	2	0,012	0,006	5,83	0,0926
erro experimental	3	0,003	0,001		
total	5	0,015			
t = 8 min					
tratamento	2	0,014	0,007	4,06	0,1400
erro experimental	3	0,005	0,002		
total	5	0,019			
t = 10 min					
tratamento	2	0,018	0,009	5,94	0,0906
erro experimental	3	0,005	0,002		
total	5	0,023			
T = 80°C					
tratamento	6	0,017	0,003	0,59	0,7316
erro experimental	7	0,033	0,005		
total	13	0,049			
T = 90°C					
tratamento	6	0,051	0,008	2,05	0,1847
erro experimental	7	0,029	0,004		
total	13	0,080			
T = 100°C					
tratamento	6	0,075	0,012	2,51	0,1270
erro experimental	7	0,035	0,005		
total	13	0,109			

- Análise: Teor de antocianinas

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
t = 1 min					
tratamento	2	0,79	0,39	0,57	0,6161
erro experimental	3	2,07	0,69		
total	5	2,85			
t = 2 min					
tratamento	2	2,63	1,31	2,42	0,2365
erro experimental	3	1,63	0,54		
total	5	4,25			
t = 4 min					
tratamento	2	4,53	2,67	4,72	0,1186
erro experimental	3	1,44	0,48		
total	5	5,97			
t = 6 min					
tratamento	2	5,44	2,72	8,21	0,0607
erro experimental	3	0,99	0,33		
total	5	6,43			
t = 8 min					
tratamento	2	4,31	2,15	13,52	0,0316
erro experimental	3	0,48	0,16		
total	5	4,78			
t = 10 min					
tratamento	2	3,46	1,73	5,97	0,0900
erro experimental	3	0,87	0,29		
total	5	4,33			
T = 80°C					
tratamento	6	31,63	5,27	16,52	0,0008
erro experimental	7	2,23	0,32		
total	13	33,86			
T = 90°C					
tratamento	6	51,58	8,60	30,55	0,0001
erro experimental	7	1,97	0,28		
total	13	53,55			
T = 100°C					
tratamento	6	19,47	3,24	6,63	0,0125
erro experimental	7	3,43	0,49		
total	13	22,89			

- Análise: Atividade antioxidante

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
t = 1 min					
tratamento	2	206,16	103,08	3,67	0,0910
erro experimental	6	168,59	28,09		
total	8	374,76			
t = 2 min					
tratamento	2	767,51	383,76	7,30	0,0247
erro experimental	6	315,31	52,55		
total	8	1082,82			
t = 4 min					
tratamento	2	2101,02	1050,51	13,51	0,0060
erro experimental	6	466,39	77,73		
total	8	2567,42			
t = 6 min					
tratamento	2	2668,78	1334,39	68,96	<0,0001
erro experimental	6	116,10	19,35		
total	8	2784,88			
t = 8 min					
tratamento	2	3215,23	1607,61	42,61	0,0003
erro experimental	6	226,39	37,73		
total	8	3441,62			
t = 10 min					
tratamento	2	3280,65	1640,33	23,69	0,0014
erro experimental	6	415,51	69,25		
total	8	3696,16			
T = 80°C					
tratamento	6	5169,87	861,64	19,51	<0,0001
erro experimental	14	618,43	44,17		
total	20	5788,30			
T = 90°C					
tratamento	6	7517,99	1252,99	51,10	<0,0001
erro experimental	14	343,29	24,52		
total	20	7861,28			
T = 100°C					
tratamento	6	180,51	30,08	0,54	0,7665
erro experimental	14	773,96	55,28		
total	20	954,47			

- Análise: Parâmetro de cor L^*

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
t = 1 min					
tratamento	2	2,36	1,18	2,13	0,2661
erro experimental	3	1,66	0,55		
total	5	4,02			
t = 2 min					
tratamento	2	15,34	7,67	5,40	0,1014
erro experimental	3	4,26	1,42		
total	5	19,60			
t = 4 min					
tratamento	2	33,28	16,64	10,25	0,0456
erro experimental	3	4,87	1,62		
total	5	38,14			
t = 6 min					
tratamento	2	91,52	45,76	23,44	0,0148
erro experimental	3	5,86	1,95		
total	5	97,38			
t = 8 min					
tratamento	2	128,12	64,06	20,08	0,0183
erro experimental	3	9,57	3,19		
total	5	137,68			
t = 10 min					
tratamento	2	215,78	107,89	22,55	0,0156
erro experimental	3	14,36	4,78		
total	5	230,14			
T = 80°C					
tratamento	6	438,03	73,01	19,86	0,0005
erro experimental	7	25,73	3,68		
total	13	463,77			
T = 90°C					
tratamento	6	468,53	78,09	42,34	<0,0001
erro experimental	7	12,91	1,84		
total	13	481,45			
T = 100°C					
tratamento	6	27,81	4,63	4,93	0,0275
erro experimental	7	6,58	0,94		
total	13	34,39			

- Análise: Parâmetro de cor a^*

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
t = 1 min					
tratamento	2	0,31	0,16	4,14	0,1372
erro experimental	3	0,11	0,04		
total	5	0,42			
t = 2 min					
tratamento	2	8,91	4,45	5,99	0,0896
erro experimental	3	2,23	0,74		
total	5	11,14			
t = 4 min					
tratamento	2	46,39	23,19	18,03	0,0213
erro experimental	3	3,86	1,29		
total	5	50,25			
t = 6 min					
tratamento	2	49,69	24,84	33,15	0,0090
erro experimental	3	2,25	0,75		
total	5	51,94			
t = 8 min					
tratamento	2	26,43	13,22	52,60	0,0046
erro experimental	3	0,75	0,25		
total	5	27,19			
t = 10 min					
tratamento	2	8,21	4,10	1,14	0,4275
erro experimental	3	10,77	3,59		
total	5	18,98			
T = 80°C					
tratamento	6	323,37	53,89	159,17	<0,0001
erro experimental	7	2,37	0,34		
total	13	325,74			
T = 90°C					
tratamento	6	432,99	72,17	34,28	<0,0001
erro experimental	7	14,74	2,10		
total	13	447,73			
T = 100°C					
tratamento	6	620,32	103,38	156,63	<0,0001
erro experimental	7	4,62	0,66		
total	13	624,93			

- Análise: Parâmetro de cor b^*

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
t = 1 min					
tratamento	2	0,82	0,41	1,39	0,3742
erro experimental	3	0,88	0,29		
total	5	1,70			
t = 2 min					
tratamento	2	0,87	0,43	0,30	0,7634
erro experimental	3	4,41	1,47		
total	5	5,28			
t = 4 min					
tratamento	2	1,29	0,64	9,35	0,0514
erro experimental	3	0,21	0,07		
total	5	1,49			
t = 6 min					
tratamento	2	8,78	4,39	105,85	0,0017
erro experimental	3	0,12	0,04		
total	5	8,91			
t = 8 min					
tratamento	2	12,76	6,38	33,02	0,0091
erro experimental	3	0,58	0,19		
total	5	13,34			
t = 10 min					
tratamento	2	43,29	21,64	17,89	0,0215
erro experimental	3	3,63	1,21		
total	5	46,92			
T = 80°C					
tratamento	6	49,56	8,26	19,12	0,0005
erro experimental	7	3,02	0,43		
total	13	52,58			
T = 90°C					
tratamento	6	40,06	6,68	9,26	0,0048
erro experimental	7	5,04	0,72		
total	13	45,10			
T = 100°C					
tratamento	6	29,45	4,91	20,34	0,0004
erro experimental	7	1,69	0,24		
total	13	31,14			

- Análise: Parâmetro de cor *Chroma*

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
t = 1 min					
tratamento	2	0,13	0,06	0,19	0,8398
erro experimental	3	1,02	0,34		
total	5	1,15			
t = 2 min					
tratamento	2	3,25	1,63	0,31	0,7520
erro experimental	3	15,55	5,18		
total	5	18,80			
t = 4 min					
tratamento	2	13,08	6,54	4,57	0,1229
erro experimental	3	4,29	1,43		
total	5	17,38			
t = 6 min					
tratamento	2	2,59	1,29	9,34	0,0515
erro experimental	3	0,42	0,14		
total	5	3,01			
t = 8 min					
tratamento	2	5,79	2,89	12,82	0,0339
erro experimental	3	0,68	0,23		
total	5	6,47			
t = 10 min					
tratamento	2	12,51	6,25	0,89	0,4974
erro experimental	3	21,09	7,03		
total	5	33,60			
T = 80°C					
tratamento	6	269,37	44,89	13,43	0,0016
erro experimental	7	23,40	3,34		
total	13	292,76			
T = 90°C					
tratamento	6	275,50	45,92	20,05	0,0004
erro experimental	7	16,03	2,29		
total	13	291,54			
T = 100°C					
tratamento	6	220,17	36,69	62,13	<0,0001
erro experimental	7	4,13	0,59		
total	13	224,31			

- Análise: Parâmetro de cor *índice de escurecimento*

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
t = 1 min					
tratamento	2	8,69	4,35	0,77	0,5365
erro experimental	3	16,89	5,63		
total	5	25,58			
t = 2 min					
tratamento	2	68,31	34,16	28,84	0,0110
erro experimental	3	3,55	1,18		
total	5	71,86			
t = 4 min					
tratamento	2	283,39	141,69	62,30	0,0036
erro experimental	3	6,83	2,27		
total	5	290,21			
t = 6 min					
tratamento	2	415,93	207,96	35,48	0,0082
erro experimental	3	17,58	5,86		
total	5	433,51			
t = 8 min					
tratamento	2	431,11	215,56	80,39	0,0025
erro experimental	3	8,04	2,68		
total	5	439,16			
t = 10 min					
tratamento	2	440,20	220,10	96,06	0,0019
erro experimental	3	6,87	2,29		
total	5	447,08			
T = 80°C					
tratamento	6	1275,48	212,58	53,45	<0,0001
erro experimental	7	27,84	3,98		
total	13	1303,32			
T = 90°C					
tratamento	6	1806,24	301,04	103,85	<0,0001
erro experimental	7	20,29	2,89		
total	13	1826,53			
T = 100°C					
tratamento	6	3686,76	614,46	222,89	<0,0001
erro experimental	7	19,29	2,76		
total	13	3706,06			

- Análise: Parâmetro de cor *Hue*

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
t = 1 min					
tratamento	2	6,11	3,05	0,87	0,5022
erro experimental	3	10,48	3,49		
total	5	16,59			
t = 2 min					
tratamento	2	46,05	23,02	39,29	0,0071
erro experimental	3	1,76	0,58		
total	5	47,80			
t = 4 min					
tratamento	2	271,54	135,77	20,98	0,0172
erro experimental	3	19,42	6,47		
total	5	290,95			
t = 6 min					
tratamento	2	420,43	210,21	19,00	0,0198
erro experimental	3	33,18	11,06		
total	5	453,61			
t = 8 min					
tratamento	2	388,61	194,30	74,17	0,0028
erro experimental	3	7,86	2,62		
total	5	396,47			
t = 10 min					
tratamento	2	395,22	197,61	12,76	0,0341
erro experimental	3	46,45	15,48		
total	5	441,67			
T = 80°C					
tratamento	6	551,62	91,94	25,72	0,0002
erro experimental	7	25,02	3,57		
total	13	576,64			
T = 90°C					
tratamento	6	1155,34	192,56	23,02	0,0003
erro experimental	7	58,56	8,36		
total	13	1213,89			
T = 100°C					
tratamento	6	2622,67	437,11	80,14	<0,0001
erro experimental	7	38,18	5,45		
total	13	2660,85			

APÊNDICE B

Parâmetros cinéticos resultantes do ajuste ao modelo de GAB.

Tratamento	a_L	k_L (min ⁻¹)	a_R	k_R (min ⁻¹)	R ²
<i>Polifenoloxidase</i>					
água 80°C	43,57 ± 3,398	1,701 ± 0,366	114,8 ± 2,899	0,026 ± 0,004	0,9972
água 90°C	57,38 ± 3,763	1,842 ± 0,358	100,9 ± 3,187	0,034 ± 0,005	0,9975
vapor 100°C	59,43 ± 2,877	3,365 ± 1,268	98,90 ± 2,248	0,032 ± 0,006	0,9981
<i>Mirosinase</i>					
água 80°C	0,052 ± 0,005	0,508 ± 0,614	0,024 ± 0,002	0,024 ± 0,023	0,9710
água 90°C	0,118 ± 0,029	0,892 ± 0,366	0,052 ± 0,009	0,055 ± 0,021	0,9892
vapor 100°C	0,087 ± 0,003	1,548 ± 0,126	0,124 ± 0,028	0,124 ± 0,028	0,9888
	b	k (min ⁻¹)			R ²
<i>Peroxidase</i>					
água 80°C	205,6 ± 3,856	1,814 ± 0,105			0,9988
água 90°C	134,4 ± 6,177	5,005 ± 0,430			0,9999
vapor 100°C	107,6 ± 1,186	5,043 ± 0,085			0,9999

Valores expressos como média ± desvio padrão

Tratamento	b	k (min ⁻¹)	R ²
<i>Antocianinas</i>			
água 80°C	1,949 ± 0,043	0,570 ± 0,018	0,9905
água 90°C	3,125 ± 0,121	0,612 ± 0,074	0,9993
vapor 100°C	4,018 ± 0,147	0,471 ± 0,080	0,9840
<i>Atividade antioxidante</i>			
água 80°C	20,85 ± 2,634	0,243 ± 0,034	0,9944
água 90°C	13,87 ± 2,413	0,300 ± 0,039	0,9939
vapor 100°C	51,80 ± 13,05	0,064 ± 0,006	0,9712

Valores expressos como média ± desvio padrão

Tratamento	b	k (min ⁻¹)	R ²
<i>L*</i>			
água 80°C	57,25 ± 1,206	0,068 ± 0,035	0,9916
água 90°C	64,92 ± 2,642	0,054 ± 0,046	0,9852
vapor 100°C	29,15 ± 0,777	0,227 ± 0,101	0,9517
<i>IE</i>			
água 80°C	-5,721 ± 0,161	3,128 ± 0,322	0,9992
água 90°C	-11,24 ± 0,179	2,130 ± 0,107	0,9993
vapor 100°C	-25,72 ± 0,897	0,745 ± 0,066	0,9946
<i>Hue</i>			
água 80°C	317,4 ± 0,515	1,727 ± 0,361	0,9833
água 90°C	309,0 ± 1,154	0,919 ± 0,199	0,9686
vapor 100°C	301,8 ± 0,765	0,569 ± 0,055	0,9941

Valores expressos como média ± desvio padrão

APÊNDICE C

Análise de variância ANOVA para os diferentes tipos e concentrações de encapsulante utilizados.

- Análise: Retenção de antocianinas

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
tratamento	7	613,44	87,63	22,12	0,0001
erro experimental	8	31,69	3,96		
total	15	645,14			

- Análise: Atividade antioxidante

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
tratamento	7	319,45	45,63	2,20	0,0912
erro experimental	16	332,44	20,78		
total	23	651,88			

- Análise: Teor de umidade

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
tratamento	7	14,37	2,05	84,47	<0,0001
erro experimental	8	0,19	0,02		
total	15	14,56			

- Análise: Atividade de água

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
tratamento	7	0,023	0,003	108,55	<0,0001
erro experimental	8	0,0002	0,00003		
total	15	0,024			

- Análise: Solubilidade

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
tratamento	7	0,570	0,081	21,44	0,0001
erro experimental	8	0,030	0,004		
total	15	0,601			

- Análise: Parâmetro de cor L^*

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
tratamento	7	379,66	54,23	146,86	<0,0001
erro experimental	32	11,82	0,37		
total	39	391,47			

- Análise: Parâmetro de cor a^*

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
tratamento	7	606,86	86,69	2158,5	<0,0001
erro experimental	32	1,28	0,04		
total	35	608,15			

- Análise: Parâmetro de cor b^*

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
tratamento	7	310,04	44,29	6414,5	<0,0001
erro experimental	32	0,22	0,007		
total	35	310,26			

- Análise: Parâmetro de cor *Chroma*

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
tratamento	7	580,48	82,92	2098,9	<0,0001
erro experimental	32	1,26	0,04		
total	35	581,74			

- Análise: Parâmetro de cor *índice de escurecimento*

Fontes de variabilidade	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Erro médio	F	Pr
tratamento	7	2961,05	423,01	5457,0	<0,0001
erro experimental	32	2,48	0,08		
total	35	2963,53			