

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS CAMPO MOURÃO
COORDENAÇÃO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

AMANDA YOSHIE TAKIKAWA

**CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE ANTOCIANINAS E SEU
IMPACTO NA COR E NA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE *IN VITRO*
EM FRUTAS VERMELHAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO
2014

AMANDA YOSHIE TAKIKAWA

**CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE ANTOCIANINAS E SEU
IMPACTO NA COR E NA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE *IN VITRO*
EM FRUTAS VERMELHAS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos da Coordenação de Alimentos – COEAL - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Campo Mourão, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheira de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Charles Windson Isidoro Haminiuk

CAMPO MOURÃO
2014



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Campo Mourão
Coordenação de Alimentos
Engenharia de Alimentos



TERMO DE APROVAÇÃO

CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE ANTOCIANINAS E SEU IMPACTO NA
COR E NA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE *IN VITRO* EM FRUTAS VERMELHAS

por

AMANDA YOSHIE TAKIKAWA

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 06 de Março de 2014 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.



Charles W. I. Haminiuk
Prof. Orientador



Karla Silva
Membro titular



Miguel Angel Aparicio Rodriguez
Membro titular

Lúcia, a você que está comigo a cada passo da minha vida, sempre me apoiando, motivando e ensinando a ser uma pessoa melhor. A você, exemplo de garra, coragem e esperança, a quem tenho a honra de chamar de mãe.

Ao meu pai Celso, pois sei que mesmo longe, fez o que estava ao seu alcance por mim.

Ao meu namorado Rafael, por estar ao meu lado em todos os momentos, me amparando e guiando.

Ao meu orientador Charles Windson Isidoro Haminiuk, pela oportunidade e aprendizado.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus, por seu amor incondicional, por seu apoio, por me dar mais uma vitória, que é a graduação concluída com sucesso. Meu amor por Ti é tão grande, que palavras não expressam este sentimento, obrigada por todas as bênçãos.

Agradeço toda a minha família, principalmente minha mãe Lúcia pelo incentivo durante todos esses anos, pela educação que me forneceram. Sou grata pelas conversas, conselhos, reclamações, críticas, sermões, momentos em família, carinho, amor, compreensão. Vocês são os grandes responsáveis pelo que sou hoje, devo tudo a vocês.

Ao meu namorado Rafael, expresso todo meu amor e gratidão, pois sem seu apoio o caminho seria bem mais tortuoso. Obrigada por tudo meu amor, eu te amo demais!

Não posso esquecer-me dos grandes amigos que conheci na faculdade: Maria Isabella, Kátia, Raphael, Valéria, Laís, Anne, Nilesssa e Thaís. Por todo o companheirismo, horas de estudos, risadas e ainda por aqueles momentos tristes em que tudo que precisava era do tal do ombro amigo. Vocês são muito importantes para mim, obrigada por fazerem parte da minha vida!

Ao professor e orientador Charles Windson Isidoro Haminiuk, expresso a minha gratidão pela oportunidade da iniciação científica, pelos conhecimentos transmitidos, pela paciência, disposição a me orientar e pela amizade conquistada nestes anos de convivência. Você foi muito importante na minha vida acadêmica e se tornou mais que um orientador, posso arriscar que quase um 'pai'!

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que ajudaram na realização deste trabalho e que me acompanharam e me apoiaram durante o período em que estive cursando Engenharia de Alimentos.

E por fim gostaria de agradecer o suporte financeiro fornecido pelo Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) e à Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

RESUMO

TAKIKAWA, Amanda Yoshie. **Cinética de degradação térmica de antocianinas e seu impacto na a cor e a capacidade antioxidante *in vitro* em frutas vermelhas.** 2014. 53 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

As pequenas frutas vermelhas, bagas ou *berries*, vêm sendo tema de diversos estudos devido ao alto teor de compostos fenólicos e alta capacidade antioxidante em sua composição, apresentando um importante efeito de proteção contra doenças degenerativas. O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito do tratamento térmico, nos compostos bioativos dos purês de amora-preta, cereja, framboesa e morango. Primeiramente, estas frutas foram submetidas a tratamento térmico durante 30, 60, 90, 120 minutos com uma temperatura fixa de 90°C. Na segunda etapa, as frutas foram submetidas a um tratamento térmico durante 50, 70, 90 e 100°C, com um tempo de residência de 20 minutos. Logo em seguida, foram avaliados a bioatividade das frutas estudadas. Testes antioxidantes, antocianinas e cor visual foram realizados. A degradação das antocianinas em purês de amora-preta, cereja, framboesa e morango, combinados a tratamentos térmicos com variação do tempo de processamento, foram investigados e descritos de forma adequada por um modelo de primeira ordem. As constantes de velocidade de reação em condições diferentes foram obtidas e mostraram que degradação das antocianinas é reforçada pelo aumento do tempo, em uma temperatura fixa de 90°C. Integrando o efeito das condições dinâmicas de temperatura e de tempo que são válidos por razões práticas, torna-se possível prever o efeito do processo sobre a concentração de antocianinas em purês de frutas vermelhas. A preservação destes compostos bioativos é muito importante, pois além de trazer inúmeros benefícios à saúde, podem ser utilizados como corantes naturais, satisfazendo os consumidores que estão cada vez mais em busca de alimentos saudáveis.

Palavras-chave: Amora-preta. Cereja. Framboesa. Morango. Modelagem Cinética de Antocianinas.

ABSTRACT

TAKIKAWA, Amanda Yoshie. **Kinetics of thermal degradation of anthocyanins and its impact in color and in vitro antioxidant capacity in berries.** 2014. 53 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

The berries have been a subject of several studies due to the high content of phenolic compounds and high antioxidant capacity in its composition, an important protective effect against degenerative diseases. The objective of this study was to evaluate the effect of thermal treatment on bioactive purees of blackberry, cherry, raspberry and strawberry compounds. First, these fruits have been subjected to heat treatment for 30, 60, 90, 120 minutes at a fixed temperature of 90°C. In the second step, the fruits were subjected to a heat treatment for 50, 70, 90 and 100°C, with a residence time of 20 minutes. Shortly thereafter, were assessed the bioactivity of the fruits studied. Tests antioxidants, anthocyanins and visual color were performed. The degradation of anthocyanins in puree blackberry, cherry, raspberry and strawberry combined with heat treatment variation of processing time, have been investigated and described adequately by a first order model. The reaction rate constants were obtained under different conditions and showed that the degradation of anthocyanins is enhanced by increased time at a fixed temperature of 90°C. Integrating the effect of the dynamic conditions of temperature and time that are valid for practical reasons, it becomes possible to predict the effect of the process on the concentration of anthocyanins in berries purees. The preservation of these bioactive compounds is very important because in addition to providing numerous health benefits, can be used as natural dyes, satisfying consumers who are increasingly looking for healthy foods.

Keywords: Blackberry. Cherry. Raspberry. Strawberry. Kinect Model of Anthocyanin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Subdivisão dos compostos bioativos presentes em alimentos de origem vegetal.....	20
Figura 2 - Estrutura, nome e localização das principais antocianinas.	23
Figura 3 - Cinética de degradação de primeira ordem em purê de frutas vermelhas.	33
Figura 4 - Possíveis mecanismos de degradação térmica de duas espécies comuns de antocianinas.	35
Figura 5 - Degradação térmica de antocianinas em purê de frutas vermelhas.	37
Figura 6 - Degradação térmica de cor total (TCD) em purê de frutas vermelhas.	38
Figura 7 - Degradação da capacidade antioxidante pelo método DPPH [•] em purê de frutas vermelhas.....	41
Figura 8 - Degradação da capacidade antioxidante pelo método ABTS ^{•+} em purê de frutas vermelhas.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação de amostras analisadas, em relação à variação da temperatura	26
Tabela 2 - Relação de amostras analisadas, em relação à variação do tempo.	27

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVO GERAL	14
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1 FRUTAS VERMELHAS	15
3.1.1 Amora-preta.....	16
3.1.2 Cereja.....	17
3.1.3 Framboesa.....	17
3.1.4 Morango.....	18
3.2 COMPOSTOS BIOATIVOS	19
3.3 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE	20
3.4 ANTOCIANINAS	22
3.5 MODELAGEM CINÉTICA E TRATAMENTO TÉRMICO	23
4 MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1 PREPARAÇÃO DO PURÊ.....	25
4.2 TRATAMENTO TÉRMICO.....	25
4.3 EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS.....	26
4.4 QUANTIFICAÇÃO DE ANTOCIANINAS	27
4.5 CAPACIDADE ANTIOXIDANTE	28
4.5.1 Método ABTS ^{•+}	28
4.5.2 Método DPPH [•]	29
4.6 MEDIÇÃO VISUAL DE COR	30
4.7 MODELAGEM CINÉTICA	30
4.7.1 Tempo de meia vida.....	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1 DEGRADAÇÃO DE ANTOCIANINAS	32
5.1.1 Degradação cinética de antocianinas totais.....	32
5.1.2 Degradação térmica de antocianinas.....	36
5.2 DEGRADAÇÃO DE COR	37
5.2.1 Relação da degradação de cor visual e teor de antocianinas	39
5.3 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE	40
6 CONCLUSÃO	45
REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

A valorização da comida e bebida de boa qualidade é um dos grandes prazeres da vida. A cor desempenha um papel importante em nosso gosto por alimentos, ela é apreciada tanto por seu papel estético e como base para a avaliação da qualidade. Neste último aspecto, a cor fornece indícios visuais para identificação de limites de sabor e aroma, influenciando preferências, aceitabilidade e a escolha final dos alimentos que irão ser adquiridos por consumidores (BRIDLE & TIMBERLAKE, 1997).

As frutas vermelhas são umas das mais importantes fontes dietéticas de compostos fenólicos, tais como as antocianinas, flavonóis, flavan-3-ols e derivados de ácido benzóico e cinâmico. Numerosos estudos *in vitro* têm relatado vários efeitos sobre a saúde que estes frutos fornecem quando fazem parte da dieta humana, dentre os quais a alta atividade antioxidante e da capacidade de inibir a lipoproteína de baixa densidade (LDL, mas também é conhecida como 'colesterol ruim'). Alguns autores relataram efeitos terapêuticos positivos de antocianinas, tais como a prevenção de atividade anticancerígena e do declínio de doenças neurológicas relacionados com o avanço da idade (BERMFFLDEZ-SOTO & TOMÁS-BARBERÁN, 2004).

Serafini (2006) relata que, o Instituto Nacional do Câncer e do Conselho Nacional de Pesquisa recomenda que uma pessoa deve consumir pelo menos cinco tipos de frutas e vegetais por dia, uma vez que as frutas e os vegetais contêm grande quantidade de antioxidantes naturais, incluindo compostos fenólicos, vitamina C, vitamina E e carotenóides. Os antioxidantes são moléculas bioativas, que ocorrem naturalmente em várias frutas, que são capazes de inibir a oxidação de outros compostos. Estudos têm demonstrado que as antocianinas são compostos antioxidantes eficazes e podem proteger o corpo humano de forma eficiente a partir de danos por radicais (JIAO & WANG, 2000).

Estudos epidemiológicos demonstram que uma dieta rica em frutas pode reduzir o risco de doenças crônicas, incluindo câncer e doenças cardiovasculares (HAMINIUK et al., 2012). Os fitoquímicos presentes em frutas frescas e vegetais são conhecidos por apresentarem um papel importante na melhora da saúde humana. Os consumidores hoje em dia estão em busca de alimentos de alta qualidade e

produtos com sabor natural, e para garantir a estabilidade microbiológica e prolongar a vida de prateleira, os produtos alimentares são muitas vezes pasteurizados ou esterilizados, principalmente através de tratamento térmico (VERBEYST et al., 2010). Como a maioria dos alimentos hoje em dia são processados de alguma forma antes chegar ao consumidor, os fabricantes tem uma necessidade para substituir cores perdidas durante o processamento ou a cor de produtos que de outra forma seriam incolores e desagradáveis (BRIDLE & TIMBERLAKE, 1997). No processamento industrial, é necessário monitorar continuamente as mudanças de cor para garantir a qualidade do produto final.

O processamento térmico de alimentos envolve o aquecimento a temperaturas de 50 a 150°C, dependendo de características do produto e a vida de prateleira pretendida. Estudos recentes relatam que a estabilidade química de antocianinas está em foco, devido às suas abundantes aplicações, seus efeitos benéficos e sua utilização como alternativa aos corantes artificiais em alimentos. A estabilidade das antocianinas é fortemente influenciada pela temperatura. A duração e a combinação de operações unitárias que envolvem calor, tal como o branqueamento e a pasteurização, também podem afetar significativamente a cor e o teor de antocianinas em frutas e vegetais (PATRAS et al., 2010). No entanto, os dados que relacionam a cor visual e antocianinas em frutas vermelhas durante o processamento térmico são escassos.

Modelos cinéticos são muitas vezes utilizados para uma avaliação objetiva, rápida e econômica da segurança alimentar. Modelagem cinética pode também ser utilizada para prever o efeito do processamento de parâmetros críticos de qualidade. O conhecimento da cinética de degradação, incluindo a ordem de reação, constante de velocidade e a energia de ativação, é muito importante para prever a perda de qualidade dos alimentos durante o armazenamento. Um dos fatores importantes a ser considerado no processamento de alimentos é a perda de nutrientes (PATRAS et al., 2010).

Assim, estudos cinéticos são necessários de modo a minimizar a alteração indesejada e para aperfeiçoar a qualidade de alimentos específicos. Alguns estudos relataram um curso logarítmico de destruição de antocianinas com um aumento na temperatura. A maioria dos estudos sobre a cinética de degradação de antocianinas foi realizada sob condições isotérmicas, a temperaturas de até 100°C. No entanto, a degradação das antocianinas em alimentos sólidos ou semi sólidos, como frutas,

grãos, legumes, não é isotérmica, portanto, a modelagem cinética deve incluir condições de tempo-temperatura (PATRAS et al., 2010).

Atualmente, purê de frutas são utilizados em uma variedade de produtos, incluindo compotas, conservas, vitaminas, iogurtes, sucos e contêm muitos antioxidantes naturais que promovem saúde. Sendo assim, este trabalho tem como justificativa avaliar a cinética de degradação térmica de antocianinas em purê de frutas vermelhas e seu efeito sobre a cor e a capacidade antioxidante, contribuindo para estudos sobre o tema.

2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo estudar a cinética de degradação térmica de antocianinas e seu impacto sobre a cor e atividade antioxidante *in vitro* em frutas vermelhas.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Descrever um modelo matemático adequado para a cinética de degradação térmica de antocianinas;
- Avaliar as antocianinas totais, capacidade antioxidante (ABTS^{•+} e DPPH[•]) e a cor visual de purê de frutas vermelhas submetidos ao tratamento térmico;
- Definir uma relação de tempo-temperatura ideal para processamento térmico de purê de frutas vermelhas;
- Estudar a cinética de degradação com o objetivo de minimizar alterações indesejadas e para aperfeiçoar a qualidade de purê de frutas vermelhas submetidos ao tratamento térmico.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 FRUTAS VERMELHAS

Frutas vermelhas como morangos, amoras, cerejas e framboesas são consumidas geralmente como frutas frescas, mas nem sempre é possível encontrar estas frutas *in natura* nos mercados, e hoje com a tendência mundial para o uso de alimentos industrializados, cada vez mais estes consumidores buscam produtos industrializados mais saudáveis possíveis. Estas frutas são usadas para a elaboração de néctar, sucos, sucos concentrados, purês, polpas pasteurizadas, polpas congeladas, congelamento individual, fruta desidratada e/ ou liofilizada (em barras energéticas e de cereais matinais), bem como geleia e frutas em calda (KROLOW, 2012).

Frutas vermelhas têm um maior cultivo em regiões de clima temperado, mas com os avanços no melhoramento genético e o aprimoramento do manejo cultural, algumas cultivares têm sido adaptadas a outras regiões e podem ser cultivadas em regiões com temperaturas mais elevadas no outono e inverno (PINTO, 2008).

A principal fruta vermelha produzida e consumida no Brasil é o morango. Porém como a demanda por produtos naturais estão aumentando cada dia mais, o cultivo de outras frutas vermelhas vem aumentando de forma constante, especialmente em áreas subtropicais dos estados de São Paulo e Minas Gerais, onde as temperaturas são maiores no outono e inverno e principalmente no verão. A cereja é um fruto ainda pouco conhecido e ainda não muito cultivado no Brasil, hoje em regiões de clima temperado e sub tropical onde se tem uma grande produção de morangos, espécies de cereja estão sendo produzidas (SOUZA, 2013).

Segundo Kubota et al. (2012) as frutas vermelhas ou *berries*, são ricas em compostos bioativos, como os compostos fenólicos, ácidos fenólicos, taninos, estilbenos, flavonoides e principalmente antocianinas, que devido às suas propriedades tem sido o foco de muitas pesquisas.

Vários compostos lipofílicos e hidrofílicos são encontrados nas frutas vermelhas, caracterizando-as como frutas com altos níveis de diversos compostos fenólicos. Porém, acredita-se que o efeito complementar, aditivo e/ou sinérgico

resultante dos diversos componentes seja o responsável pelas propriedades biológicas benéficas ao invés de uma única classe ou composto químico. Por este motivo, as frutas vermelhas têm sido fonte de extensivos estudos, incluindo a realização de um simpósio internacional dedicado exclusivamente a estas frutas, iniciado em 2005 nos Estados Unidos (FERREIRA et al., 2010).

3.1.1 Amora-preta

A amora-preta (*Rubus* spp.) pertence à família Rosaceae, gênero *Rubus*, formando um grupo diverso e bastante difundido, para o qual se estima existir entre 400 a 500 espécies (FERREIRA et al., 2010).

Segundo Antunes (2002), antes da chegada dos colonizadores, haviam poucas espécies de amoreira-preta na América do Norte. Mas com a colonização, derrubada e eliminação de matas, as amoras espalharam-se, dando oportunidade para diferentes espécies crescerem lado a lado. Abelhas e outros insetos se incumbiram da troca de pólen e os pássaros da disseminação das sementes pelo país, observando-se um amplo “programa” natural de melhoramento. Difundindo assim esta cultura para o mundo inteiro. Existem inúmeras cultivares de amoreira-preta no Brasil, as mais comuns são: Tupy, Guarani, Negrita, Caingangue, Brazos, Cherokee, Comanche e Ébano (ANTUNES, 2002).

A amora-preta *in natura* é altamente nutritiva. Contêm 85% de água, 10% de carboidratos, com elevado conteúdo de minerais, vitaminas B, A e cálcio (ANTUNES, 2002). São também boas fontes de antioxidantes naturais. Além de vitaminas e minerais, extratos de amoras também são ricos em antocianinas, outros flavonóides e ácidos fenólicos. Frutos silvestres tem demonstrado uma notável alta atividade captadora de radicais gerados quimicamente (JIAO & WANG, 2000). Os extratos de amora-preta apresentam um grande potencial na prevenção e combate de diversas doenças, como câncer e doença crônica não transmissível (VIZZOTTO, 2012).

3.1.2 Cereja

Do ponto de vista da classificação sistemática, a cerejeira pertence à família Rosaceae, sub-família Prunoideae, gênero *Prunus* L., espécie *Prunus avium* L. (BARROS, 1943). A cerejeira é uma planta cujo cultivo deve ser realizado em regiões frias, visto que os cultivares mais importantes necessitam de 800 a 1000 horas de frio para produzirem quantidade satisfatória (RODRIGUES et al., 2012).

A cereja doce é uma fonte importante de antioxidantes e compostos fenólicos, reconhecidos pelo seu efeito benéfico na saúde humana, uma vez que reduzem a peroxidação lipídica e o efeito dos radicais. As antocianinas, principalmente as cianidinas que se encontram nas cerejas, também revelaram-se com atividade antioxidante significativa (GONÇALVES et al., 2003).

As cerejas são frutos muito sensíveis aos danos mecânicos e apresentam curto período de safra, necessitando de estudos que viabilizem o seu aumento do tempo de armazenamento, e estudos sobre preservação de seus compostos benéficos depois de industrializados (CARVALHO et al., 2006).

3.1.3 Framboesa

A espécie framboesa (*Rubus idaeus* L.), também denominada framboesa européia, pertence à subfamília *Ruboideae* e à família Rosaceae (MAEDA & COELHO, 1995). Segundo Guimarães (2012), a framboesa é uma espécie da família das Rosáceas, apresenta fruto composto por pequenos gomos, apresentando seu centro oco, sendo esta característica a principal diferenciação das amoras.

Devido à alta taxa metabólica do fruto, caracterizando seu elevado grau de perecibilidade, a maioria das framboesas produzidas são comercializados na forma de polpa congelada, de purês, conservas, geleias, concentrados, sorvetes, sucos e iogurte, tornado sua venda *in natura* restrita aos mercados locais (GUIMARÃES, 2012).

Os frutos de framboesa adaptam-se a temperaturas bem baixas e verões relativamente frescos. Atualmente, o interesse pelo cultivo de framboesas tem

crescido no Brasil, principalmente no Sul de Minas, na Serra da Mantiqueira e em alguns locais dos estados de São Paulo e do Paraná (MOURA et al., 2012).

A framboesa apresenta grande interesse nutricional devido aos seus altos teores de sais minerais, vitamina C, provitamina A, Vitaminas B1, B2 e B6 (GUIMARÃES, 2012). Estas frutas são conhecidas pela riqueza em compostos bioativos e diversos outros elementos presentes, como capacidade antioxidante e compostos fenólicos em sua composição que lhe conferem ótimas características nutricionais (ALMEIDA, 2012).

A framboesa é um fruto rico em antioxidantes devido ao seu elevado nível de compostos fenólicos, que são essencialmente compostos por antocianinas, elagitaninos, ácidos fenólicos e conjugados do ácido elágico e quercetina. Além das propriedades antioxidantes, a framboesa também possui outros bioativos benéficos, como atividade antimicrobiana contra patógenos intestinais e a anti-proliferação de células cancerosas no fígado, mama, cólon e próstata (GUIMARÃES, 2012).

3.1.4 Morango

O morango (*Fragaria* spp) é uma planta da família Rosaceae, ordem *Rosales*, subfamília *Rosidaeae*, tribo *Potentillae*, gênero *Fragaria* L. Há mais de 20 espécies do gênero *Fragaria* com o nome comum de morangueiro e diversas cultivares produzidas no Brasil (SOUZA, 2013).

Com a diversificação de variedades e de sistemas de produção tem-se conseguido produzir morangos praticamente nos 12 meses do ano. No Brasil, no período de junho a novembro concentra-se o pico de produção (CHAVES, 2011). A região Sul de Minas produz 90% do total da produção de morango no estado, ocupando uma área plantada aproximadamente entorno de mil e oitocentos hectares (IBGE, 2012).

O morango apresenta grande importância econômica na comercialização, sendo ampla sua utilização tanto para seu consumo *in natura* como para industrialização, destacando a produção de geleias, sorvetes, balas, sucos e principalmente iogurte (SANTOS, 2005).

Uma das principais atividades estudadas em extratos de morango é a sua capacidade antioxidante. Extratos de morango estão entre aqueles com maior atividade antioxidante, além da capacidade de inibir a proliferação de células de câncer de fígado, cura de infecções, cicatrização de ferimentos e manter um bom funcionamento do sistema nervoso, cardíaco e digestório. Além disso, oferece resistência aos tecidos, ossos e dentes; sua ingestão pode reduzir o colesterol (VIZZOTTO, 2012; BORGES, 2013).

3.2 COMPOSTOS BIOATIVOS

Substâncias ou compostos bioativos são metabólicos secundários, que ocorrem, tipicamente, em pequenas quantidades, especialmente em frutas e hortaliças. Os compostos fenólicos são um dos maiores grupos desses componentes não essenciais a dieta, encontrados em alimentos de origem vegetal, e englobam mais de 8000 diferentes substâncias (PINELI, 2009). Os compostos fenólicos representam uma grande variedade de substâncias caracterizadas pela presença de um ou mais anéis aromáticos ligados a pelo menos um radical hidroxila e/ou outros substitutos, e podem ser divididos de acordo com o número de anéis fenólicos e com as estruturas às quais estão ligados. Os grupos de compostos fenólicos mais abundantes nas frutas vermelhas são as antocianinas, que dão pigmentação à estas frutas (OLIVEIRA & BASTOS, 2011).

A ingestão insuficiente de compostos bioativos constitui componente de risco para as doenças crônicas não transmissíveis. A constatação de que dietas ricas em frutas e vegetais reduzem o risco das doenças crônicas não transmissíveis interferem em alvos fisiológicos específicos, impulsionou pesquisas que identificaram substâncias nutrientes e não nutrientes que interferem nos processos patogênicos de certas doenças. Essas evidências resultaram, entre outras coisas, em mudanças nas recomendações dos guias alimentares, os quais passaram a indicar a ingestão de maior número de porções de frutas e de hortaliças na dieta (BASTOS, ROGERO & ARÊAS, 2009).

Compostos bioativos como antocianinas e ácido elágico, presentes em frutas de coloração vermelho-intensa possuem diversos grupos de fitoquímicos que podem

trazer benefícios à saúde, se consumidos como parte da dieta usual. Estudos evidenciam que o consumo destas frutas está correlacionado com a prevenção de algumas doenças crônicas não transmissíveis (VIZZOTTO, 2012).

A Figura 1 apresenta a subdivisão dos compostos bioativos:

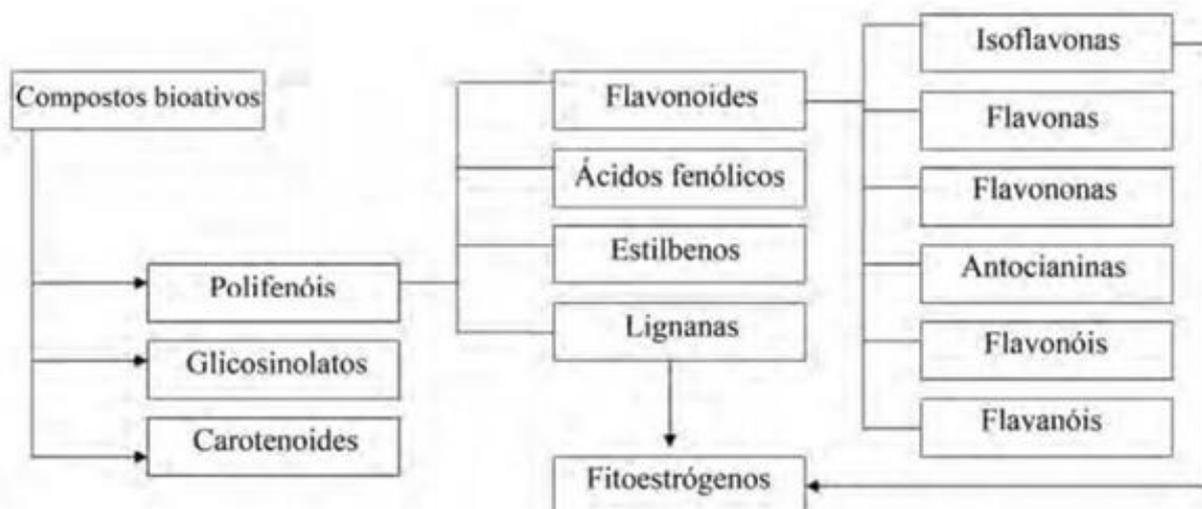


Figura 1 - Subdivisão dos compostos bioativos presentes em alimentos de origem vegetal.
Fonte: Horst & Lajolo (2007).

3.3 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

As células humanas dependem de certa capacidade antioxidante para fornecer proteção contra os efeitos prejudiciais de radicais e espécies reativas do oxigênio, que são consequências inevitáveis da vida aeróbica. O processo respiratório e diversas reações oxidativas, que ocorrem nas células aeróbicas, levam à formação de radicais, que causam danos ao organismo e contribuem para o aparecimento de muitas doenças, tais como: inflamações, tumores malignos, mal de Alzheimer e doenças cardiovasculares, bem como aceleram o processo de envelhecimento (SILVA et al., 2010).

Antioxidante é qualquer substância que quando presente em baixas concentrações, em comparação com a de um substrato oxidável atrasam significativamente ou evita a oxidação do referido substrato. Estes antioxidantes agem de várias maneiras, incluindo a atividade catalítica de íons metálicos, eliminação de radicais e decomposição de peróxidos (HALLIWELL, 2007).

Os processos de oxidação que ocorrem naturalmente no corpo humano contribuem para o desenvolvimento da maioria das principais doenças devido a um sistema de defesa insuficiente. Uma dieta de produtos ricos em componentes oxidados conduz a uma redução do potencial antioxidante ou estado oxidativo em um organismo, aumentando o risco de doenças (BARTOSZ, 2013).

A ação antioxidante, comum em compostos fenólicos, por exemplo, deve-se ao potencial de óxido-redução de determinadas moléculas, à capacidade dessas moléculas em competir por sítios ativos e receptores nas diversas estruturas celulares ou, ainda, à modulação da expressão de genes que codificam proteínas envolvidas em mecanismos intracelulares de defesa contra processos oxidativos degenerativos de estruturas celulares, como DNA e as membranas (BASTOS, ROGERO & ARÊAS, 2009).

O atual interesse em antioxidantes devido aos seus benefícios a saúde levou ao desenvolvimento de uma série de pesquisas de capacidade antioxidante. Frutas e verduras contêm altas concentrações de numerosos metabólitos secundários ou antioxidantes redox-ativo, tais como ácido ascórbico, carotenóides, polifenóis, glutathione, tocoferóis, e enzimas com alta atividade antioxidante que auxiliam contra danos oxidativos (CHARLES, 2013).

Em geral os compostos fenólicos são multifuncionais como antioxidantes, pois atuam de várias formas: combatendo os radicais, pela doação de um átomo de hidrogênio de um grupo hidroxila (OH) da sua estrutura aromática, que possui a capacidade de suportar um elétron desemparelhado através do deslocamento deste ao redor de todo o sistema de elétrons da molécula; quelando metais de transição, como o Fe^{2+} e o Cu^+ ; interrompendo a reação de propagação dos radicais na oxidação lipídica; modificando o potencial redox do meio; reparando a lesão a moléculas atacadas por radicais. Também bloqueiam a ação de enzimas específicas que causam inflamação; protegem a aglomeração plaquetária e inibem a ativação de carcinógenos (RIBEIRO et al., 2009).

3.4 ANTOCIANINAS

As antocianinas são responsáveis pelas cores vermelho, azul e violeta da maioria das frutas, são cátions de O-glicosídeos de 3, 5, 7, 3 - tetrahidroxiflavilium. As antocianinas podem ser usadas como corantes alimentares naturais e, ainda, apresentam potencial na promoção da saúde humana. Numerosos estudos têm mostrado os efeitos terapêuticos positivos das antocianinas, tais como antioxidante, anti-inflamatórios, protetor de DNA e protetor de doenças cardiovasculares (VIZZOTTO, 2012).

O efeito protetor das antocianinas tem sido relacionado ao seu poder antioxidante, pois os compostos fenólicos, incluindo as antocianinas, possuem a capacidade de doar hidrogênios ou elétrons aos radicais (FERREIRA et al., 2010).

A cianidina (3, 5, 7, 3, 4-pentahidroxiflavilium), delphinidina (3, 5, 7, 3, 4, 5-exahidroxiflavilium), malvidina (3, 5, 7, 4 tetra- 3, 5-dimetoxiflavilium), pelargonidina (3, 5, 7, 4-tetrahidroxiflavium), peonidina (3, 5, 7, 4-tetra- 3-metoxiflavilium), e petunidina (3, 5, 7, 3, 4-pentahidroxi- 5 metoxiflavilium) são as seis agliconas (sem presença de açúcar ligado) mais comumente encontradas em frutas. No entanto, dependendo do número e do tipo de açúcar ligado à aglicona podem ser formadas mais de 600 antocianinas diferentes. Os açúcares, que normalmente encontram-se ligados às agliconas, são a glicose, a ramnose, a galactose, a xilose e a arabinose. Além disso, podem estar acilados com ácidos aromáticos ou alifáticos como p-cumárico, cafeico e ferúlico (VIZZOTTO, 2012).

Dentre as frutas que contêm antocianinas, estão incluídas as amoras, as framboesas vermelhas e pretas, as cerejas, as groselhas, as uvas Concord e outras uvas vermelhas, as romãs, as groselhas maduras, as maçãs de casca vermelha, pétalas de flores vermelhas, etc. (WENZEL, 2001). A principal desvantagem das antocianinas frente aos corantes sintéticos deve-se à mudança de coloração decorrente de reações químicas dos produtos alimentícios (XAVIER, 2004). Alguns fatores interferem diretamente na destruição de antocianinas como: uma alta temperatura de processamento e armazenamento, um pH alcalino, presença de oxigênio e a presença de açúcares e do ácido ascórbico (WENZEL, 2001).

Das antocianinas conhecidas as mais comuns em alimentos derivam das agliconas, como pode ser observado na Figura 2.

Estrutura do cátion flavilium	Estrutura do anel B	Nome	Glicosídeo encontrado em
		Pelargonidina	Morango, amora vermelha, bananeira
		Cianidina	Jabuticaba, figo, cereja, uva, cacau ameixa, jambolão amora
		Delfinidina	Berinjela, romã e maracujá
		Malvidina	Uva, feijão
		Peonidina	Uva, cereja
		Petunidina	Frutas diversas, petúnias

Figura 2- Estrutura, nome e localização das principais antocianinas.
Fonte: Bobbio & Bobbio (2001).

3.5 MODELAGEM CINÉTICA E TRATAMENTO TÉRMICO

Devido à perecibilidade dessas frutas vermelhas e devido à limitada produção no Brasil, o processamento das mesmas se torna uma importante forma de aumentar a disponibilidade e agregar ainda mais valor a esses frutos. Pesquisas indicam que uma pequena quantidade é consumida fresca ou congelada, o consumo dessas frutas ocorre principalmente na forma de seus subprodutos como compotas, doces, geleias, xaropes e bebidas fermentadas. Os compostos bioativos tem uma grande importância nutricional nessas frutas vermelhas, em especial devido à alta capacidade antioxidante, alto teor de compostos fenólicos como as antocianinas, a

degradação destes compostos bioativos com o processamento é de fundamental importância e vem sendo alvo de diversos estudos (SOUZA, 2013).

Prevenir a degradação de antocianinas é um aspecto muito importante que pode beneficiar os dois lados, consumidores e processadores. A degradação térmica das antocianinas é um grande problema para a indústria alimentícia. Com a degradação das antocianinas, as frutas vermelhas perdem sua cor atraente. A cor é uma propriedade sensorial importante na determinação da qualidade do produto, minimizando assim as perdas de pigmentos durante o processamento e garantindo a qualidade do produto. É difícil prever a perda de antocianinas individuais durante o processo de aquecimento, então para poder obter uma maior compreensão da degradação térmica de antocianinas, é necessário investigar a cinética de degradação (HOU et al., 2013; KARA & ERÇELEBI, 2013).

O uso de modelos matemáticos cinéticos facilita consideravelmente a otimização, o design, simulação e controle de projetos industriais e contribui para uma melhor utilização do tempo e energia (SANT'ANNA et al., 2012). A determinação dos parâmetros cinéticos é essencial para prever as mudanças de qualidade que ocorrem durante o processamento térmico (KARA & ERÇELEBI, 2013).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO DO PURÊ

As frutas foram adquiridas em uma frutaria local, lavadas em água corrente e separadas. Em seguida, foram moídas utilizando um misturador de laboratório, até a consistência de um purê. As frutas vermelhas utilizadas para fazer o purê foram: Amora-preta (*Morus nigra*), Cereja (*Prunus avium* L.), Framboesa (*Rubus idaeus*) e Morango (*Fragaria vesca*). No total foram preparados quatro purês, um de cada fruta vermelha.

4.2 TRATAMENTO TÉRMICO

Primeiramente, as frutas foram tratadas pelo aquecimento isotérmico a temperaturas selecionadas (ambiente, 50, 70, 90 e 100°C) durante um tempo de residência de 20 minutos. O purê (200 g) foi vertido em um erlenmeyer de vidro de 250 mL coberto com papel alumínio e colocado em um banho de água agitado. As amostras foram periodicamente homogeneizadas para assegurar uma distribuição de temperatura uniforme por toda a massa. A temperatura desejada foi considerada alcançada quando a temperatura do banho de água chegou a esse nível. As amostras retiradas em cada temperatura foram transferidas para um banho de água gelada imediatamente após o tratamento térmico para deter a degradação.

O estudo de cinética de degradação térmica de purê de frutas vermelhas foi realizado utilizando o tempo como parâmetro. O mesmo procedimento descrito acima foi realizado, nos tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos, com uma temperatura fixa de 90°C. Um controle sem aquecimento foi tratado de forma idêntica.

4.3 EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS

Etanol 40% foi utilizado para extração das antocianinas (HAMINIUK et al., 2011). Em tubos falcon foram colocados 2,0 g de cada amostra após o tratamento térmico e adicionados 40 mL do solvente. Os tubos foram colocados em um agitador rotatório e deixados agitar por 24 horas. Logo após, retirou-se os líquidos e foram colocados em tubos de centrifuga tipo falcon e centrifugados a 6000 rpm por 15 minutos. O sobrenadante foi utilizado para a realização das análises. Ao todo foram analisadas 20 amostras do tratamento em relação ao tempo, e 20 em relação à temperatura, como demonstram as Tabelas 1 e 2.

Tabela 1- Relação de amostras analisadas, em relação à variação da temperatura.

Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Amostras analisadas (purês)
Ambiente (controle)	20	Amora, Cereja, Framboesa e Morango
50	20	
70	20	
90	20	
100	20	

Tabela 2- Relação de amostras analisadas, em relação à variação do tempo.

Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Amostras analisadas (purês)
zero (controle)	90	
30	90	
60	90	Amora, Cereja, Framboesa e Morango
90	90	
120	90	

Como demonstram as Tabelas 1 e 2, ao total 40 amostras foram analisadas por testes químicos e teste colorimétrico.

4.4 QUANTIFICAÇÃO DE ANTOCIANINAS

A determinação de antocianinas totais foi realizada utilizando o método de diferencial de pH proposta por Giusti & Wrolsted (2001). Os extratos de antocianinas foram diluídos em tampão de cloreto de potássio (KCl 0,025 M, pH 1,0) e acetato de sódio (CH₃COONa 0,4 M, pH 4,5) com um fator de diluição pré-determinado. Absorbância foi medida a 520 e 700 nm. Etanol 40% foi utilizado como branco nas leituras. As diluições para a amora-preta, cereja, framboesa e morango foram de 1:30 (65 µL de amostra em 1935 µL de solução tampão). Os resultados foram expressos como mg de cianidina 3-glucosídio equivalentes por litro de amostra em base úmida.

Para os cálculos foi usada a equação 1 e para a determinação de concentração de pigmentos de antocianinas monomérica (MA), usou-se a equação 2.

$$A = (A_{510\text{nm}} - A_{700\text{nm}})_{\text{pH } 1,0} - (A_{510\text{nm}} - A_{700\text{nm}})_{\text{pH } 4,5} \quad (1)$$

$$MA = \frac{A \times M \times DF \times 1000}{\epsilon \times \lambda} \quad (2)$$

Onde:

- M= 449,2 g/mol (massa molar da cianidina-3-glucosídio)
- DF= fator de diluição
- ϵ = 26900 L⁻¹ mol⁻¹ cm⁻¹ (coeficiente de extensão molar)
- λ = 1 cm (comprimento caminho óptico da cubeta)

4.5 CAPACIDADE ANTIOXIDANTE

A capacidade antioxidante foi analisada por dois métodos diferentes, primeiro pelo método do radical 2,29-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid), conhecido como ABTS^{•+}, e pelo método 2,2-difenil-1-picrilhidrazil, conhecido como DPPH[•].

4.5.1 Método ABTS^{•+}

A avaliação da atividade antioxidante pelo método ABTS^{•+} foi realizada de acordo com a metodologia de Thaipong et al. (2006). A solução de trabalho foi preparada pela agitação de duas soluções (solução 7,4 mmol/L de ABTS^{•+} e solução 2,6 mmol/L de persulfato de potássio) em quantidades iguais, deixando reagir por 12 horas em temperatura ambiente no escuro. Em seguida, a solução foi diluída pela mistura de 1,0 mL de solução de ABTS^{•+} com 60 mL de metanol para se obter uma absorbância de 1,1 à 734 nm. Um volume de 400 µL de cada extrato de purês de frutas vermelhas será misturado com 2,60 mL da solução de ABTS^{•+} e a reação ocorrerá por 2 horas em ambiente escuro. A absorbância será lida à 734 nm e como controle negativo utilizou-se água no lugar do extrato do purê de frutas vermelhas.

A equação do cálculo da capacidade antioxidante pelo método ABTS^{•+} é apresentado na equação 3.

$$AA \% = 100 - \left[\frac{(Abs_{amostra}) \times 100}{Abs_{controle}} \right] \quad (3)$$

Onde:

- Abs_{amostra}: é a absorbância da amostra;
- Abs_{controle}: é a absorbância do controle.

4.5.2 Método DPPH•

Atividade captadora de radicais usando o radical livre DPPH• foi avaliada como descrito por Mensor et al. (2001). Nas cubetas, 1,0 mL de solução DPPH• à 0,3 mmol/L foi adicionado a 2,5 mL de amostra e reagiu à temperatura ambiente e ao abrigo de luz. Após 30 minutos, a absorbância foi medida a 518 nm e convertida em porcentagem da atividade antioxidante (%AA). Para cada amostra foi feito um branco, que irá conter a 2,5 mL de amostra com 1,0 mL de etanol 40%. Como controle negativo utilizou-se 1,0 mL de solução DPPH com 2,5 mL de etanol. Os controles positivos foram aqueles que utilizaram as soluções padrão (Trolox, BHT e Galato de propila a 50 mg/L).

A absorbância medida a 518 nm foi convertida em porcentagem da atividade antioxidante (% AA) utilizando a seguinte equação 4:

$$AA \% = 100 - \left[\frac{(Abs_{amostra} - Abs_{branco}) \times 100}{Abs_{controle}} \right] \quad (4)$$

Onde:

- Abs_{amostra}: é a absorbância da amostra;
- Abs_{branco}: é a absorbância do controle em branco;
- Abs_{controle}: é a absorbância do controle.

As leituras das absorbâncias de todos os testes foram efetuadas em espectrofotômetro UV-Vis, duplo feixe, T-80 (PG Instruments Limited, Beijing, China) no comprimento de onda específico para cada método.

4.6 MEDIÇÃO VISUAL DE COR

A cor visual foi medida utilizando um Colorímetro Hunter em termos de L^* (brilho), a^* (vermelho e verde) e b^* (azul e amarelo). O instrumento foi calibrado com um azulejo padrões branco e preto. Uma placa de petri contendo cada amostra de purê foi colocada acima da fonte de luz e os valores de L^* , a^* e b^* foram gravados.

A diferença total de cor (TCD) foi calculada utilizando os parâmetros L^* , a^* e b^* , segundo metodologia de Loughrey (2002), conforme demonstra equação 5:

$$TCD = \sqrt{(L_0 - L)^2 + (a_0 - a)^2 + (b_0 - b)^2} \quad (5)$$

Onde:

- L_0 , a_0 e b_0 : cores iniciais, sem tratamento térmico;
- L , a e b : determinada tempo ou temperatura.

4.7 MODELAGEM CINÉTICA

Alguns estudos relatam que a degradação térmica das antocianinas segue de uma reação de primeira ordem. Os parâmetros do modelo cinético de primeira ordem foram estimados por regressão linear.

A complexidade de extratos de frutas e seus derivados implica em uma grande quantidade de reações de escurecimento enzimático e não enzimático provocados por tratamentos térmicos. Então é difícil estabelecer um mecanismo de reação para se obter um modelo que descreve o processo de cinética de forma adequada. As referências existentes sobre a cinética de cor, antocianinas e atividade antioxidante em extratos de frutas na literatura relatam a cinética de primeira ordem, demonstrada pela equação (6), que correlacionam as concentrações finais (C) e iniciais (C_0) com a constante de velocidade de degradação (k).

$$\ln C = \ln C_0 - k.t \quad (6)$$

Onde:

- $\ln C_0$ é o logarítmico da concentração inicial;
- $\ln C$ é o logarítmico da concentração em um dado instante tempo;
- K é a constante de velocidade de primeira ordem;
- t é o tempo em um dado instante.

4.7.1 Tempo de meia vida

O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), que é o tempo necessário para a degradação de 50%, foi calculado pela seguinte equação:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0,5}{k} \ln 2 \quad (7)$$

Onde:

- k : é a constante de velocidade de cinética de primeira ordem.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DEGRADAÇÃO DE ANTOCIANINAS

5.1.1 Degradação cinética de antocianinas totais

Desde muito tempo atrás, os pigmentos de antocianinas são de grande importância em frutas vermelhas e a cor destas frutas são geradas principalmente pelas antocianinas, portanto é importante testar a estabilidade térmica de antocianinas para que esta informação possa ser utilizada no processo de produção (KARA & ERÇELEBI, 2013).

Modelos cinéticos são frequentemente usados para uma avaliação objetiva, rápida e econômica da segurança alimentar. Modelagem cinética pode também ser utilizada para a previsão da influência de processamento em parâmetros críticos de qualidade. Conhecimento de degradação cinética, incluindo ordem de reação, constante de velocidade e tempo de meia vida, são muito importantes para prever a perda de qualidade dos alimentos durante armazenamento, bem como tratamentos de processo térmico. Um dos fatores importantes a serem considerados no processamento de alimentos é a perda de nutrientes. Portanto, são necessários estudos cinéticos a fim de minimizar a variação indesejada e para otimizar qualidade de alimentos específicos (PATRAS et al., 2010).

Figura 3 e Tabela 3 mostram os resultados do estudo da cinética do degradação térmica de antocianinas em frutas vermelhas. O gráfico demonstra que a concentração de antocianina diminui com o tempo, sendo $K_{\text{morango}} > K_{\text{cereja}} > K_{\text{framboesa}} > K_{\text{amora}}$. Para verificar visualmente a aplicabilidade de um modelo cinético de primeira ordem, $\ln(C/C_0)$ é plotado contra o tempo. O ajuste dos dados ocorre por curvas lineares, indicando cinética de primeira ordem degradação das antocianinas. Os valores de R^2 apresentados na tabela confirmam esta conclusão ($R^2 > 0,97$). Estes resultados estão de acordo com relatos anteriores de vários autores, como Cemeroglu (1994), Garzon & Wrolstad (2002); Harbourne et al.

(2008); Markakis et al. (1956) e Wang & Xu (2007), que relataram que a cinética de primeira ordem é o modelo mais adequado para ser utilizado em extrato de frutas.

Tabela 3 – Cinética de primeira ordem da concentração de antocianinas*

Parâmetros	Amora	Cereja	Framboesa	Morango
K (min⁻¹)	8,7360x10 ⁻³	1,2022x10 ⁻²	9,0270x10 ⁻³	1,1432x10 ⁻²
t_{1/2} (h)	4,04	3,72	4,01	3,77
R²	0,9761	0,9963	0,9978	0,9726
Erro padrão	0,000788	0,000418	0,000241	0,001107
p	0,001575	0,000092	0,000042	0,001938

R² - Coeficiente de determinação. Dados ajustados pelo modelo cinético $\ln C = \ln C_0 - kt$; *mg L⁻¹

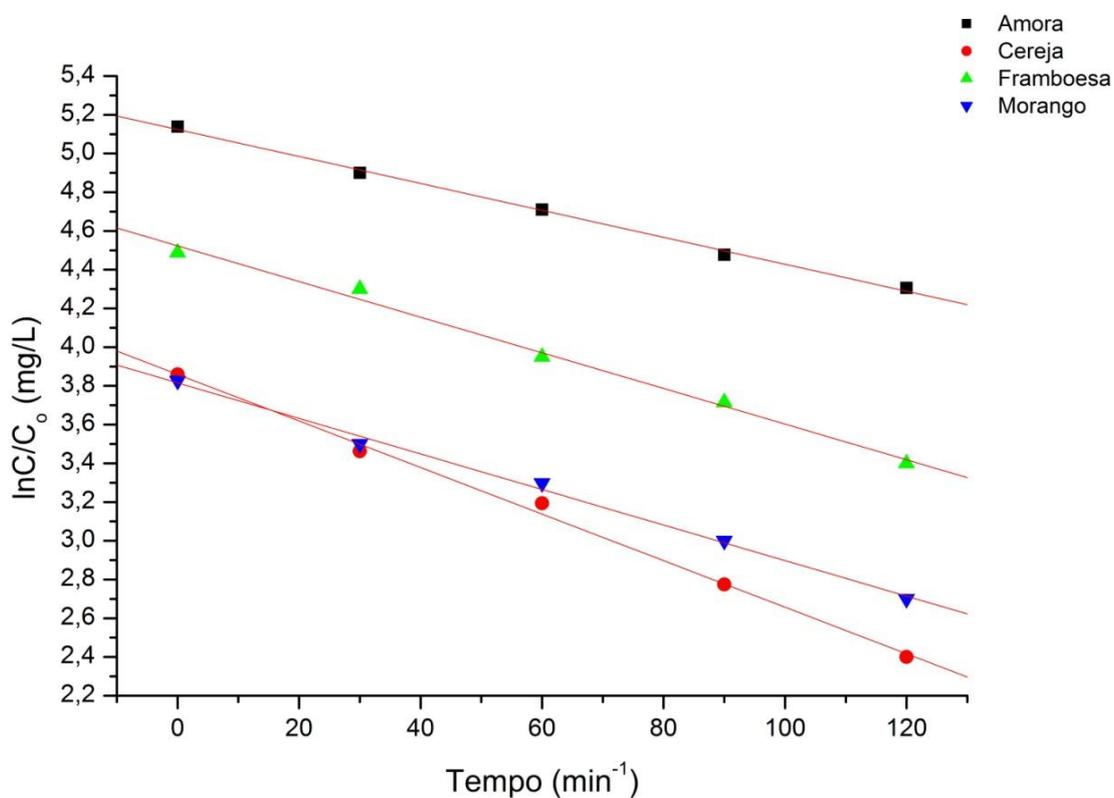


Figura 3– Cinética de degradação de primeira ordem em purê de frutas vermelhas.

Pode ser visto, obviamente, que o tempo teve um grande efeito na degradação das antocianinas, observando que o purê de morango ($k = 1,1432 \times 10^{-2}$) foi mais susceptível à degradação e o purê de amora ($k = 8,7360 \times 10^{-3}$) foi o mais resistente à degradação com uma temperatura de tratamento de 90°C.

Cemeroglu et al. (1994) relataram que os valores de tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para degradação de antocianina foi de 4,4 h em purê cereja utilizando temperaturas de 80°C, respectivamente. Comparado com as antocianinas do purê de cereja deste estudo, o purê de cereja obteve um $t_{1/2}$ de 3,72 h, sendo mais suscetíveis a degradação a uma temperatura de 90°C.

Estes resultados indicam que antocianinas de purê de cereja são menos termoestáveis ($t_{1/2} = 3,72$ h), seguidos purê de morango ($t_{1/2} = 3,77$ h), framboesa ($t_{1/2} = 4,01$ h) e o mais termoestável foi o purê de amora ($t_{1/2} = 4,04$ h), observando que as diferenças entre os tempos de meia vida não são significativas. Diferentes sensibilidades ao calor com variação do tempo, de teor de antocianinas em purê de frutas pode ser devido sua composição variável de antocianinas individuais (WANG & XU, 2007).

Além disso, Wang & Xu (2007) relataram que valores de $t_{1/2}$ para a degradação das antocianinas foram 16,7, 8,8 e 4,7 h no purê de amora a 60, 70 e 80°C, respectivamente. Neste estudo, para purê de amora à 90°C, foram encontrados valores semelhantes ($t_{1/2} = 4,04$ h).

A degradação térmica de antocianinas pode resultar em uma variedade de subprodutos, dependendo da natureza de aquecimento e do tempo de processamento. Figura 4 mostra a degradação de antocianinas e a formação de diversos compostos intermediários. A compreensão de mecanismos de degradação é um pré-requisito para maximizar a qualidade nutricional e visual. Pouco se sabe sobre os mecanismos de degradação de antocianinas, mas a estrutura química e a presença de outros ácidos orgânicos têm uma forte influência. Sabe-se que a taxa de degradação de antocianinas aumenta durante o processamento e armazenamento como o aumento da temperatura (PALAMIDIS & MARKAKIS, 1978).

As antocianinas são antocianidinas glicosiladas, ou seja, açúcares estão ligados à posição 3 - hidroxilo do antocianidina (ou na posição 5 ou 7 do íon flavinium). As variações na estrutura química são principalmente devido a diferenças no número de hidroxilas presentes nos grupos da molécula, o grau de metilação de estes grupos OH, a natureza e o número de unidade de açúcar ligada a molécula

fenólica e em certa medida, da natureza e número de ácidos alifáticos ou aromáticos ligados a ele. A degradação é causada principalmente por oxidação, clivagem da ligação covalente ou reações avançadas de oxidação devido ao processamento térmico (PATRAS et al., 2010).

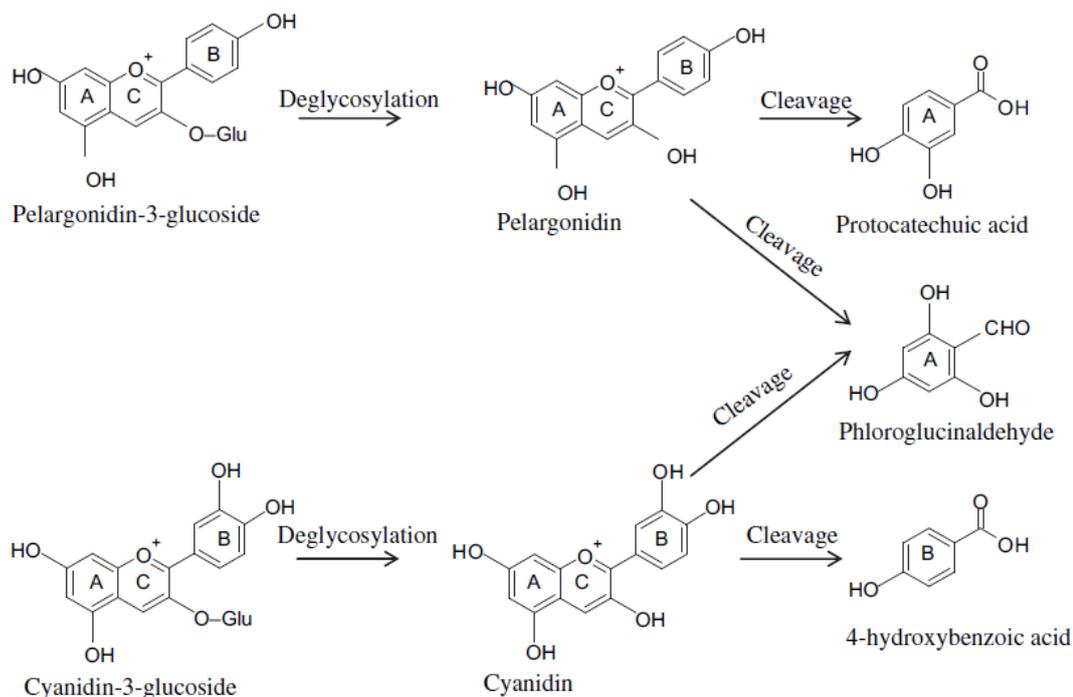


Figura 4- Possíveis mecanismos de degradação térmica de duas espécies comuns de antocianinas.

Fonte: Patras et al. (2010).

Alguns estudos relatam que a cinética de degradação de antocianinas em morango, *elderberry*, conhecido popularmente como sabugueiro, e cenoura preta seguiram uma reação cinética de primeira ordem, reforçando os resultados encontrados neste estudo. Neste mesmo estudo feito por Sadilova (2007), os autores encontraram um tempo de meia vida entre 4,1 e 3,2 h, a uma temperatura de degradação fixa de 95°C. Valores muito próximos de tempo de meia vida foram encontrados para o purê de morango (3,77 h).

5.1.2 Degradação térmica de antocianinas

Recentemente Patras et al. (2009) demonstraram que as antocianinas (cianidina-3-glucosídeo e pelargonidina-3-glucosídeo) em purê de amora e purê de morango foram significativamente afetadas pelo tratamento térmico em processamento com temperaturas de 70°C durante aproximadamente 2 minutos. Este fenômeno pode ser percebido na Figura 5, onde ocorre a degradação das frutas vermelhas, e em temperaturas superiores a 50°C é visível uma maior degradação de antocianinas, e a concentração inicial dos purês degradam aproximadamente 50% em relação à concentração inicial nos primeiros 30 minutos de tratamento térmico. Nos estudos de Aramwit et al. (2010) sobre a estabilidade das antocianinas em amora (*Morus alba*), a temperaturas de 40, 50 e 70°C, o conteúdo de antocianina diminuiu significativamente após a exposição ao calor a 70°C, e os autores concluíram que a melhor forma de processar extratos de fruto da amora, seria uma temperatura inferior a 70°C.

Em relação à concentração inicial, amora apresentou maiores teores de antocianinas, seguida por framboesa, morango e cereja. Em estudos realizados por Takikawa et al. (2012), em extratos de amora preta, framboesa e morango, a amora obteve resultados mais relevantes em comparação com as outras frutas vermelhas estudadas, seguindo a mesma tendência dos dados obtidos neste estudo.

Em sinergia com outros polifenóis, antocianinas são enzimaticamente degradadas na presença de uma enzima denominada polifenol oxidase. Esta enzima pode ser inativada por aquecimento suave. Em revisão realizada por Patras et al. (2010), autores relataram que a inclusão de um passo de branqueamento (aquecimento a aproximadamente 50°C) pode ter um efeito positivo sobre a retenção de antocianinas. Este dado é confirmado neste estudo, pois é perceptível graficamente analisar a tendência da degradação de antocianinas, verificando que em temperaturas de até 50°C quase não ocorre degradação.

A estabilidade térmica das frutas vermelhas foram estudadas em 50, 70, 90 e 100°C. A degradação de antocianinas durante o aquecimento foi representada graficamente como uma função da concentração e temperatura, com um tempo fixo de 20 minutos (Figura 5).

O gráfico demonstra que a concentração do teor de antocianinas diminuiu com o aumento do tempo de exposição ao calor e com o aumento da temperatura do tratamento térmico realizado.

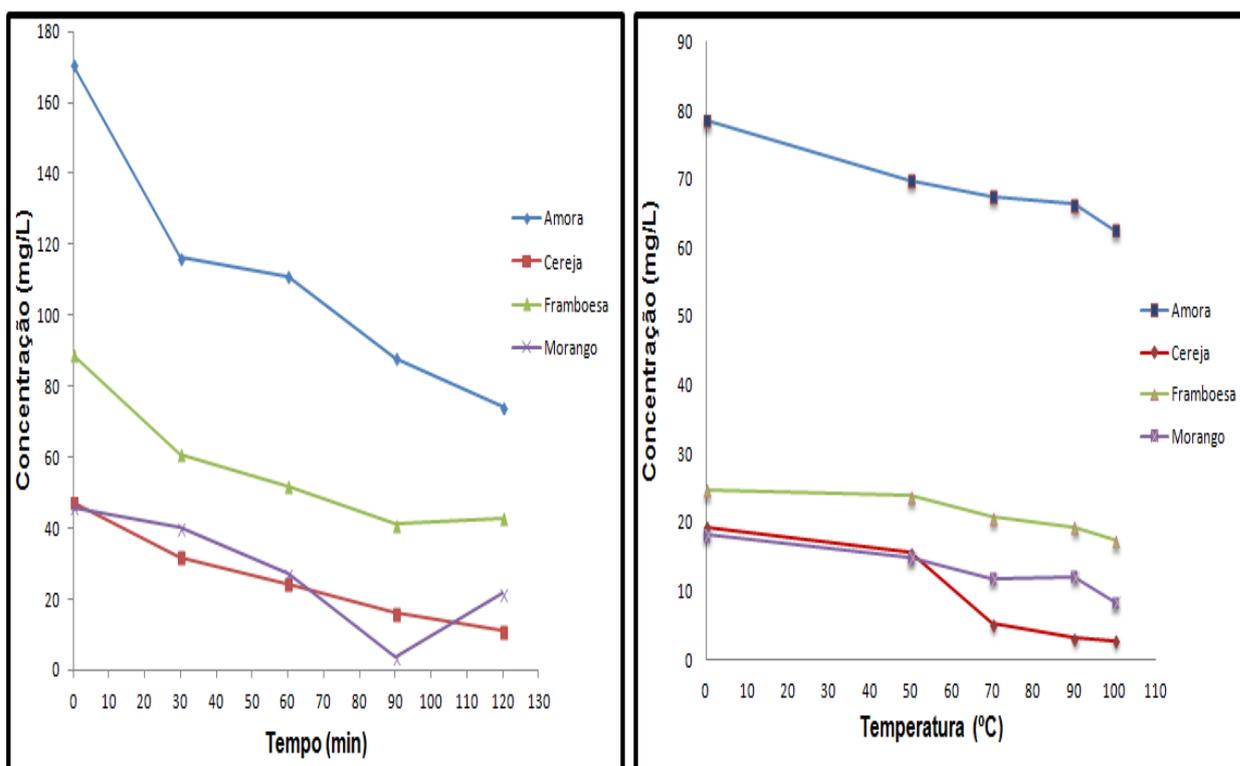


Figura 5– Degradação térmica de antocianinas em purê de frutas vermelhas.

5.2 DEGRADAÇÃO DE COR

A percepção da cor é o resultado de três parâmetros (L^* , a^* e b^*) que são difíceis de interpretar de forma independente. Sendo assim, um dos melhores parâmetros para descrever a variação de cor é a Diferença Total de Cor (TCD), uma vez que é a combinação dos parâmetros L^* , a^* e b^* .

Como demonstra a Figura 6, os resultados sugerem que a diminuição da cor visual foi mais rápida a 90°C, e mais baixa em temperaturas de inferiores à 50°C. Exceto o purê de cereja que teve um comportamento diferente das outras frutas, pois ao longo da variação do tempo e da temperatura, foi ficando mais escuro, ao invés de perder a cor vermelha.

Este fato pode ser explicado pela reação não enzimática que ocorreu no purê de cereja, causando a Reação de Maillard, que em altas temperaturas forma pigmentos escuros chamados de melanoidinas (QUEIROZ et al., 2009).

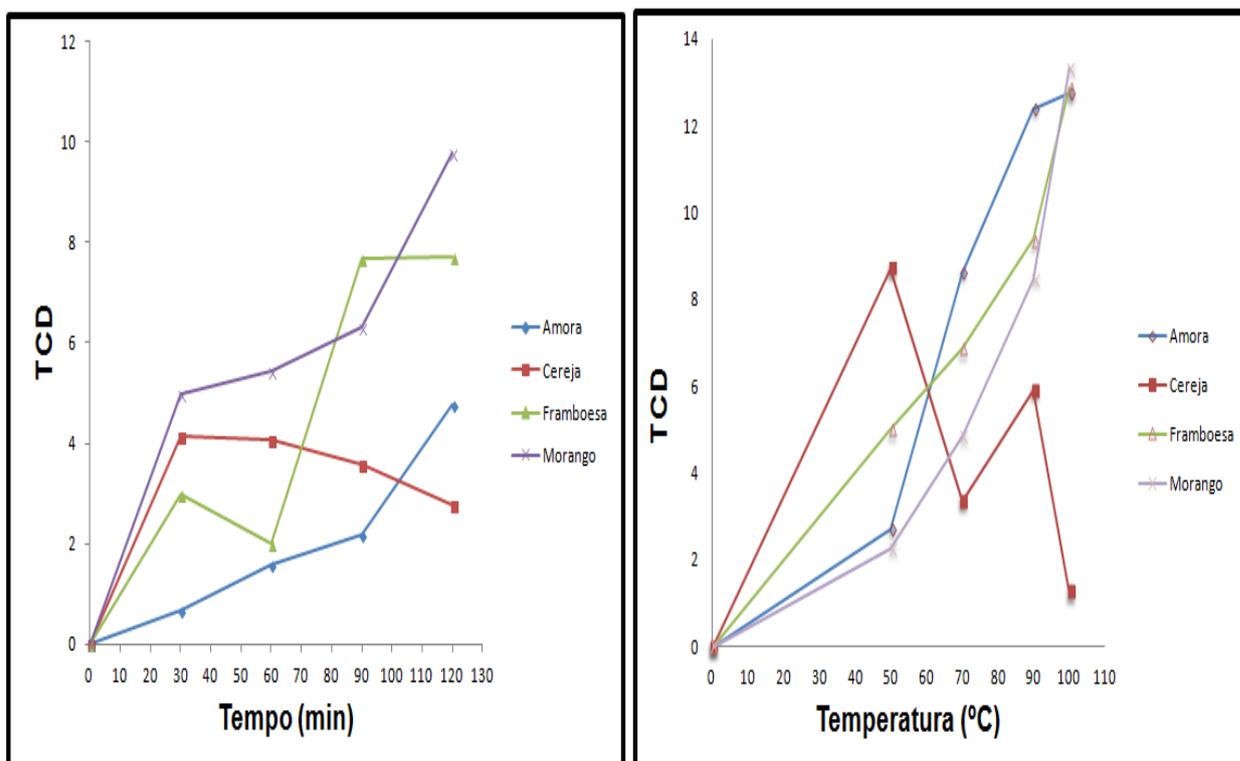


Figura 6– Degradação térmica de cor total (TCD) em purê de frutas vermelhas.

Observou-se, também, o aumento dos valores de TCD (diferença total da cor) com o aumento da temperatura e do tempo de exposição ao calor, representando perdas significativas da cor da amostra original. Purês de amora, framboesa e morango tiveram alterações nos parâmetros de cor ao longo do tempo, tornando-se mais escuras (diminuição de L^*), menos vermelhas (diminuição de a^*) e menos amarela (diminuição de b^*), sendo que as alterações na cor vermelha foram as mais regulares. Os purês que seguiram este comportamento apresentaram-se com a cor vermelha menos intensa no final do tratamento térmico, evidenciando a degradação com o aumento da temperatura e tempo de exposição ao calor.

Resultados semelhantes foram encontrados por Lozano & Ibarz (1997) na quantificação das perdas de cor durante o processamento de polpas de frutas armazenadas a diferentes temperaturas.

As variações nos valores de TCD poderiam ser utilizados para prever a degradação durante o processamento térmico de antocianinas em produtos que utilizam como matéria-prima ou insumos as frutas vermelhas. A vantagem do uso de cor visual era que ela pode ser medida como um parâmetro de qualidade instantânea, não sendo necessário fazer medição de antocianinas por espectrofotometria, que é uma análise mais demorada. Abordagem semelhante foi feito por Ahmed et al. (2004), em purê de ameixa, e por Shao-Qian et al. (2011) no sumo de suco de laranja, demonstrando a degradação de cor visual ao longo da variação de tempo ou temperatura.

Em estudo realizado por Sadilova (2007) sobre a degradação térmica de antocianinas correlacionando-o com a degradação de cor, em purê de morango com temperatura fixa de 95°C variando o tempo de processamento, o valor total de cor (TCD) obteve resultado semelhante em neste estudo, confirmando a degradação de cor em purê de morangos a altas temperaturas. Em estudo realizado em geleadas de morango, a temperaturas mais altas de armazenamento, as amostras tornaram-se menos vermelhas (diminuição de a^*) e mais amarelas (aumento de b^*) (MIGUEL, 2009). Resultados semelhantes foram encontrados neste estudo, diferindo somente no parâmetro b^* , que interfere na cor amarela, pois até uma temperatura de 50°C este parâmetro aumentou, diminuindo após aumento de temperatura.

5.2.1 Relação da degradação de cor visual e teor de antocianinas

Produtos contendo altos teores de antocianinas como é o caso das frutas vermelhas, durante o processamento e estocagem são susceptíveis à deterioração na cor resultante de feitos combinados da degradação de antocianinas e à formação de pigmentos escuros (SKREDE et al., 1992). A degradação de cor visual e teor antocianinas foram acelerados com o aumento da temperatura.

Shao-Qian et al. (2011) relatou que a variação de cor Hunter diminuiu com a redução de antocianina em sumo de suco de laranja. Confirmando a tendência encontrada neste estudo sobre a relação do teor de antocianinas com a cor visual.

As pigmentações das frutas devido à presença de antocianinas são mais sensíveis ao calor e podem ser utilizadas como um indicador da qualidade do

produto. Uma correlação linear entre a cor total e antocianinas infere que a cor total pode também ser usado em vez de antocianina (AHMED, 2004).

Estudo de Miguel et al. (2009), relatou que as alterações na cor durante a estocagem foram diretamente proporcionais ao aumento da temperatura de armazenamento, ou seja, ocorreram de maneira mais pronunciada na gelejada mantida a 40°C. Observou-se, também, que ocorreu um incremento nos valores de TCD (diferença total da cor) proporcional ao aumento da temperatura e do tempo de estocagem, representando perdas significativas da cor da amostra original. Confirmando resultados encontrados neste estudo, que obteve degradação de cor e do teor de antocianinas com aumento de temperatura.

5.3 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE

A fim de avaliar o potencial da atividade antioxidante nos purês de frutas vermelhas estudados, dois ensaios antioxidantes *in vitro* foram realizados. Uma vez que estes valores foram obtidos, a atividade antioxidante de cada concentrado foi relacionada com teor de antocianinas. Todas as amostras estudadas apresentaram forte atividade sequestrante de radicais em ambos os testes, DPPH[•] e ABTS^{•+}.

As Figuras 7 e 8 apresentam o comportamento de degradação dos dois testes antioxidantes realizados (DPPH[•] e ABTS^{•+}, respectivamente) com variação de tempo e temperatura. A capacidade antioxidante por DPPH[•] em geral foi relativamente mais alta que por ABTS^{•+}. Este ensaio demonstrou que as quatro frutas vermelhas estudadas apresentaram alta atividade antioxidante, sendo para DPPH[•] os valores da atividade de eliminação de radicais foram superiores à 95%.

Estudo realizado por Scalzo et al. (2004) em sumo de suco de laranja demonstrou a forte eliminação de compostos antioxidantes que passaram por um tratamento térmico a 80 °C, realizados pelo método de DPPH[•].

Verificou-se que, mesmo depois 20 minutos de tratamento térmico em várias temperaturas, o conteúdo de atividade antioxidante pelo método de DPPH[•] foi altamente preservado nos purês de frutas vermelhas.

Purê de cereja obteve um leve aumento da capacidade antioxidante em um tempo superior a 60 minutos de tratamento térmico, como demonstra Figura 7. Este

fenômeno pode ser explicado pelo fato dos compostos bioativos estarem provavelmente relacionados com diferentes teores de vitaminas e compostos fenólicos, os quais atuam em sinergia, mas são sensíveis à processamentos diferentes (RAVICHANDRAN et al., 2013). A degradação térmica de compostos bioativos pode resultar em uma variedade de espécies e subprodutos, dependendo da intensidade e da natureza de aquecimento, aumentando assim a atividade antioxidante (PATRAS et al., 2010).

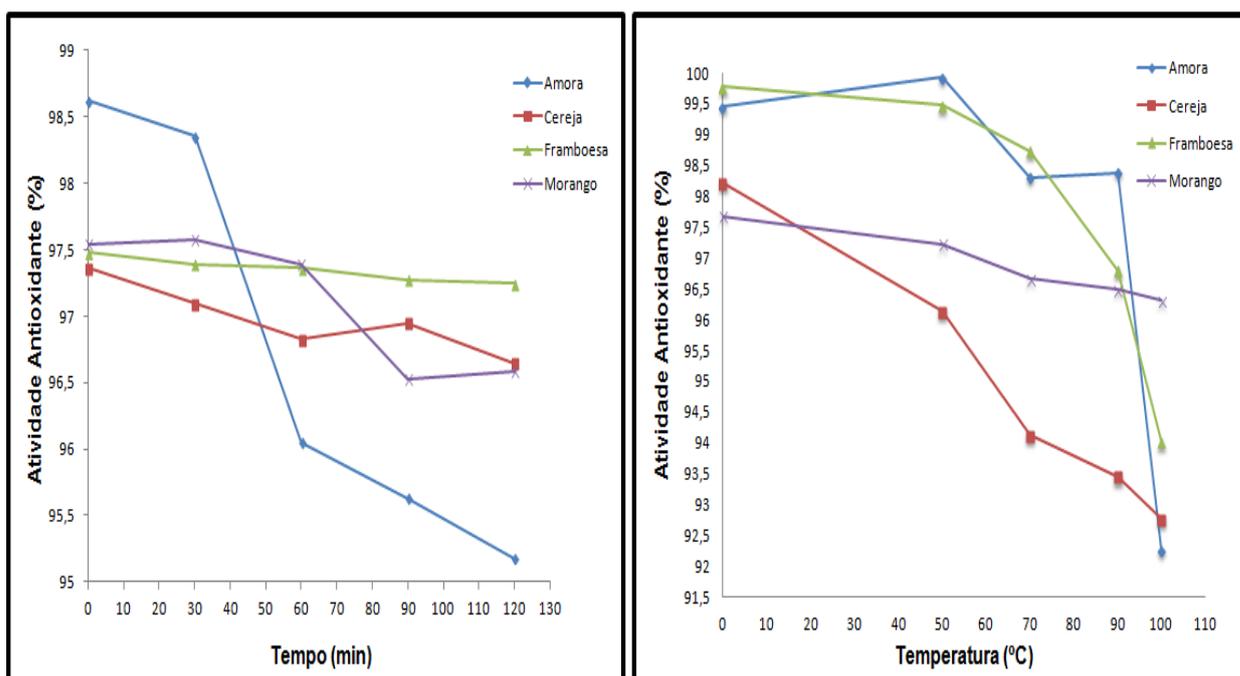


Figura 7– Capacidade antioxidante pelo método DPPH' em purê de frutas vermelhas.

Nota-se na Figura 8 que diferentes atividades antioxidantes foram encontradas pelo método ABTS^{•+}, seguindo a seguinte ordem crescente de concentração inicial: framboesa > morango > cereja > amora, para variação de tempo com temperatura fixa de 90°C, e para variação de temperatura com tempo fixo, obteve-se os seguintes resultados em ordem crescente de atividade antioxidante inicial: morango > framboesa > amora > cereja. O método ABTS^{•+} fornece a medida da atividade antioxidante através de vários carotenóides, fenólicos, e alguns antioxidantes do plasma, determinados pela descoloração do ABTS^{•+}, através da medição da redução do radical, como a percentagem de inibição da absorbância em 734 nm (RE et al., 1999).

Para explicar as diferenças de atividade antioxidante de frutas, quando testado em diferentes condições, é necessário verificar variações nas atividades dos compostos fenólicos e os seus efeitos antagonistas e sinérgicos. As reações com compostos fenólicos e outros compostos presentes nas frutas podem ser de suma importância. No entanto, a interpretação é dificultada pelo fato que os compostos fenólicos são ligados à açúcares ou ésteres, e a maior parte dos antioxidantes fenólicos foram testados quanto suas formas livres (HEINONEN et al., 1998).

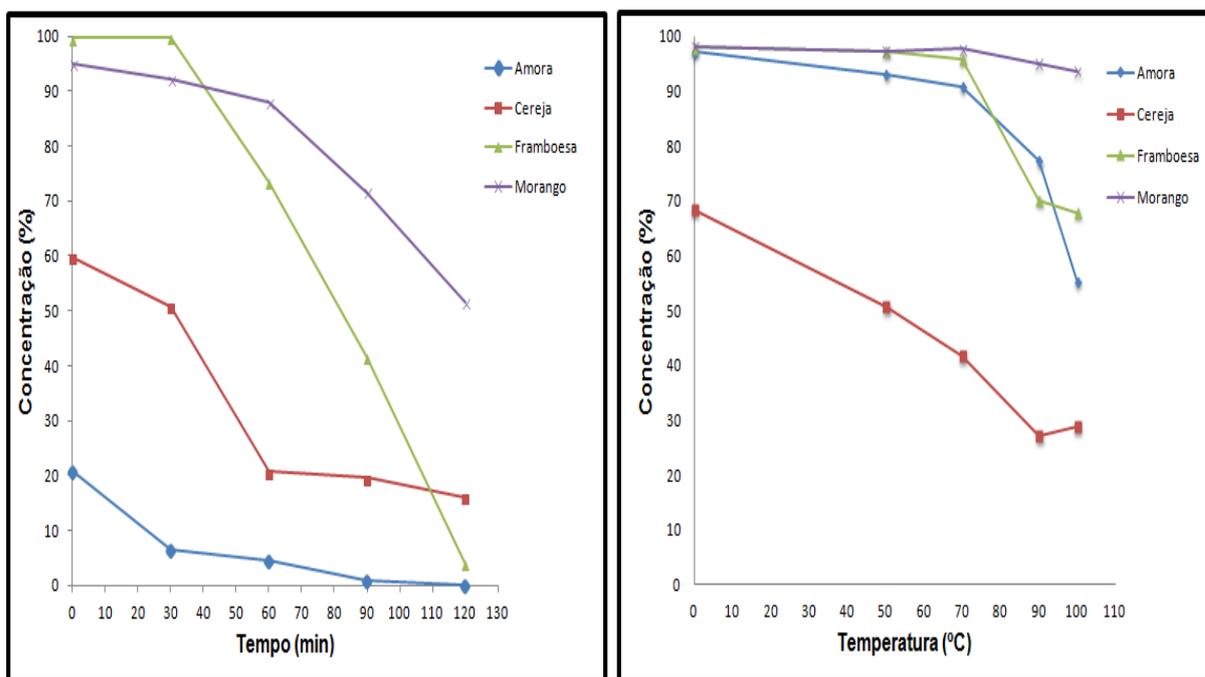


Figura 8– Capacidade antioxidante pelo método ABTS⁺⁺ em purê de frutas vermelhas.

As alterações no conteúdo de capacidade antioxidante antes e depois do processamento térmico que estão resumidos nas Figuras 7 e 8, demonstram claramente a preservação dos compostos antioxidantes durante 10 e 20 minutos de tratamento. Arancibia-Avila et al. (2012) também encontraram valores idênticos em seu estudo sobre a influência de diferentes temperaturas no tratamento térmico em *berries*.

A maioria dos pesquisadores descobriram que o processamento térmico de frutas e vegetais reduz o conteúdo de seus compostos bioativos e do nível de atividade antioxidante (BUSHRA et al., 2008; CISSE et al., 2009; FERRACANE et al., 2008; JIMENEZ-MONTRAL et al., 2009). A preservação destes compostos bioativos é muito importante pois as frutas vermelhas frescas não estão disponíveis

durante todo o ano. Portanto, para agradar os consumidores, parte destas frutas são submetidas a tratamento térmico. No presente estudo procurou-se encontrar um tempo e temperatura ideais para tratamento térmico, que preservasse o máximo da bioatividade nas frutas vermelhas estudadas. Neste estudo, a degradação antioxidante em tempos inferiores que 20 minutos e 70°C foi mínima, ou seja, visivelmente em tratamentos térmicos à 70°C por 20 minutos tem-se uma maior preservação da atividade antioxidante.

Descobriu-se que o tratamento térmico nos tempos de 40 e 60 minutos mostram diminuição significativa na capacidade antioxidante das frutas vermelhas. Também outros investigadores resultados relatados semelhantes (IM et al., 2011; .MPIANA et al., 2009; WAWIRE et al., 2010; WAWIRE et a., 2011).

O ensaio de DPPH[•] é um dos métodos mais utilizados para avaliar atividade antioxidante em frutas, que foram originalmente introduzidos por Marsden Blois em 1958 (BLOIS, 1958). O princípio deste teste é baseado na eliminação da estabilidade DPPH[•] por um antioxidante (redução de DPPH[•] para DPPH₂). A absorbância é monitorada no intervalo de 515-520 nm, em que a cor púrpura da solução muda para amarelo e uma redução na absorbância é observada (HAMINIUK et al., 2012). O teste ABTS^{•+} é baseado na ativação de metamioglobina com peróxido de hidrogênio em presença de ABTS^{•+} para produzir o radical cátion, na presença ou ausência de antioxidantes. A técnica melhorada para a geração de ABTS^{•+} utilizada neste trabalho envolve a produção direta de cromóforo ABTS^{•+} azul/verde através da reação entre ABTS^{•+} e o persulfato de potássio (RE et al., 1999).

Metodologias para determinar a capacidade antioxidante *in vitro* em frutas têm sido frequentemente utilizadas. Como estes ensaios antioxidantes são baseados em diferentes mecanismos usando diferentes fontes de radicais ou oxidantes, os resultados obtidos são expressos em unidades diferentes e, conseqüentemente, não podem ser diretamente comparados (HAMINIUK et al., 2012).

Para entender melhor a atividade antioxidante de frutas vermelhas, dados adicionais são necessários para a atividade de compostos fenólicos, pois como ocorrem naturalmente no limite de suas formas e em suas interações com outros compostos apresentados em *berries*.

Em uma revisão realizada por Arancibia-Avila *et al.* (2012), a maioria dos pesquisadores estudados concluíram que o processamento térmico de frutas e vegetais reduz o conteúdo de seus compostos bioativos e do nível de atividade antioxidante. Os dados obtidos podem ser comparados com os outros estudos, como o de Piasek *et al.* (2011), onde sucos de frutas que são ricas fontes de antocianinas foram submetidos ao tratamento térmico. O rápido declínio do teor de antocianinas acompanhado pela reduzida atividade antioxidante foi observado quando os sucos foram submetidos a aquecimento a temperaturas de 100°C. Confirmando os dados encontrados neste estudo para purê de frutas vermelhas.

Nossos resultados podem ser comparados com o estudo realizado por Hager *et al.* (2008), onde o processamento térmico resultou em perdas acentuadas em antocianinas totais variando de 37% em purê e de 69% à 73% em sucos e as perdas da capacidade antioxidante foram de 38 % à 41% em sucos de framboesa preta que passaram por tratamento térmico de clarificação.

Os dados deste estudo são consistentes com outros estudos, como de Lugasi *et al.* (2011), onde propriedades antioxidantes de frutas dependeram da intensidade do tratamento térmico e outros fatores como tipo de espécie, cultivares, solo e clima, água e fornecimento de nutrientes. A degradação térmica implica que a capacidade antioxidante em purês de frutas tratados termicamente podem ter variações atribuídas a extração, temperatura durante o processamento, teor compostos antioxidantes, tais como ácidos hidroxicinâmicos livres e ligados a antocianinas (SCALZO *et al.*, 2004).

Foi evidente que tratamentos térmicos induziram um decréscimo na atividade sequestradora de radicais e foram responsáveis para a degradação da capacidade antioxidante em purê de frutas vermelhas.

Concluiu-se em estudo realizado por Heinonen *et al.* (1998) que as *berries* contribuem com uma fonte significativa de antioxidantes fenólicos e podem ter efeitos potenciais à saúde.

6 CONCLUSÃO

Nesta pesquisa, a degradação das antocianinas em purês de amora-preta, cereja, framboesa e morango, combinados a tratamentos térmicos com variação de tempo de processamento, foram investigados e descritos de forma adequada por um modelo de primeira ordem. As constantes de velocidade de reação em condições diferentes foram obtidas e mostraram que degradação das antocianinas é reforçada pelo aumento do tempo, em uma temperatura fixa de 90°C. Integrando o efeito das condições dinâmicas de temperatura e de tempo que são válidos por razões práticas, torna-se possível prever o efeito do processo sobre a concentração de antocianinas em purês de frutas vermelhas.

Os resultados deste estudo demonstraram que em altas temperaturas ocorre a degradação de antocianinas em purês de frutas vermelhas, e conseqüentemente, a cor visual e a capacidade antioxidante variaram linearmente com o teor de antocianinas durante o processamento térmico, mostrando que há uma forte relação entre os compostos bioativos estudados e a cor total em purês de amora-preta, cereja, framboesa e morango.

A partir das recentes descobertas, as indústrias alimentícias devem reavaliar o processo de tratamento térmico existentes com base neste e em outros estudos que demonstram uma maior degradação do teor de compostos bioativos presentes em frutas e vegetais. Estudos com o processamento térmico envolvem a otimização de tais processos, tendo como objetivo validar a qualidade da retenção de fitoquímicos e a alta atividade antioxidante frutas após tratamentos térmicos.

A preservação destes compostos bioativos é muito importante, pois além de trazer inúmeros benefícios à saúde, podem ser utilizados como corantes naturais, satisfazendo os consumidores que estão cada vez mais em busca de alimentos saudáveis.

REFERÊNCIAS

AHMED, J.; SHIVHARE, U. S.; RAGHAVAN, G. S. V. Thermal degradation kinetics of anthocyanins and visual colour of plum puree. **European Food Research and Technology**, n. 218, p. 525–528, 2004.

ALMEIDA, L. E. **Qualidade e morango e framboesa - Efeito de diferentes práticas culturais, datas de colheita e estabilidade durante conservação sob congelação**. 2012. 69 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Instituto Superior de Agronomia. Lisboa, 2012.

ANTUNES, L. E. C. Amora--Preta: nova opção de cultivo no Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.32, n.1, p.151-158, 2002.

ARAMWIT, P.; BANG, N.; SRICHANA, T. The properties and stability of anthocyanins in mulberry fruits. **Food Research International**, v. 43, p. 1093–1097, 2010.

ARANCIBIA-AVILA, P.; NAMIESNIK, J.; TOLEDO, F.; WERNER, E.; MARTINEZ-AYALA, A. L.; ROCHA-GUZMÁN, N. E.; GALLEGOS-INFANTE, A.; GORINSTEIN, S. The influence of different time durations of thermal processing on berries quality. **Food Control**, v. 26, p. 587-593, 2012.

BARROS, H.; GRAÇA L. Q. **Árvores de fruta**. Lisboa: Livraria Clássica editor, 1943.

BARTOSZ, G. **Chemical and Functional Properties of Foods Component Series**. Boca Raton: Taylor e Francis Group. 2013.

BASTOS, D. H. M.; ROGERO, M. M.; ARÊAS, J. A. G. Mecanismos de ação de compostos bioativos dos alimentos no contexto de processos inflamatórios relacionados à obesidade. **Arq Bras Endocrinol Metab**, v. 53, p. 5, 2009.

BERMFFLDEZ-SOTO, M. J.; TOMÁS-BARBERÁN, F. A. Evaluation of commercial red fruit juice concentrates as ingredients for antioxidant functional juices. **Eur Food Res Technol.**, vol. 219, p. 133–141, 2004.

BLOIS, M.S. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. **Nature**, v. 181, p. 1199–1200, 1958.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Manual De Laboratório De Química De Alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1995.

BORGES, B. R. S. **Estudo de Caso: O Morango (*Fragaria x ananassa Duch*) na venda e comercialização dentro do programa de aquisição de alimentos (PAA)**. 2013. 46 p. Trabalho de conclusão de curso. Universidade de Brasília – Faculdade de Planaltina. Brasília, 2013.

BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C. F. Anthocyanins as natural food colours-selected aspects. **Food Chemistry**, vol. 58, n.1-2, p. 103-109, 1997.

BUSHRA, S.; FAROOQ, A.; SHAHID, I. Effect of different cooking methods on the antioxidant activity of some vegetables from Pakistan. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 43, p. 560-567, 2008.

CARVALHO, C. D. F.; HONÓRIO, S. L.; GIL, J. M.. Qualidade pós-colheita de cerejas cv. Ambrinés utilizando coberturas comestíveis. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal/SP, v. 28, n. 2, p. 180-184, agosto 2006.

CEMEROGLU, B.; VELIOGLU, S.; ISIK, S. Degradation kinetics of anthocyanins in sour cherry juice and concentrate. **Journal of Food Science**, v. 59, n. 6, p. 1216–1218, 1994.

CHARLES, D. J. **Antioxidant Properties of Spices, Herbs and Other Sources**. Norway: Frontier Natural Products Co-up. 2013.

CHAVES, W. J. N. **Brazilândia, agricultura e identidade: fragarias, da festa do morango e da reificação triunfante da mercadoria ao simulacro e à venda sem charme dos ambulantes**. 2011. 134 p. Dissertação (Mestrado em Geografia) - Universidade de Brasília, Brasília, 2011. Disponível em: http://repositorio.bce.unb.br/bitstream/10482/9877/1/2011_WeberJoseNeivaChaves.pdf>. Acesso em: 22 de Janeiro de 2014.

CISSE, M.; VAILLANT, F.; ACOSTA, O.; DHUIQUE-MAYER, C.; DORNIER, M. Thermal degradation kinetics of anthocyanins from blood orange, blackberry, and roselle using the arrhenius, eyring, and ball models. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 6285-6291, 2009.

FERRACANE, R.; PELLEGRINI, N.; VISCONTI, A.; GRAZIANI, G.; CHIAVARO, E.; MIGLIO, C. Effects of different cooking methods on antioxidant profile, antioxidant

capacity, and physical characteristics of artichoke. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 8601-8608, 2008.

FERREIRA, D. S.; ROSSO, V. V.; MERCADANTE, A. Z.. Compostos bioativos presentes em amora-preta (*Rubus* spp.). **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal/SP, v. 32, n. 3, p. 664-674, set. 2010.

GARZON, G. A.; WROLSTAD, R. E. Comparison of the stability of pelargonidinbased anthocyanins in strawberry juice and concentrate. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 4, p. 1288–1299, 2002.

GIUSTI, M. M.; WROLSTED, R. E. Anthocyanins: characterization and measurement with UV–visible spectroscopy. Current Protocols in **Food Analytical Chemistry** (edited by R.E. Wrolstad & S.J. Schwartz), New York: Wiley, p. 1–13, 2001.

GONÇALVES, M B.; SILVA, A. P.; BACELAR, E.; MOUTINHO-PEREIRA, J.; ROSA, E.; MEYER, A. S. **Varição do teor em compostos fenólicos em cerejas (*Prunus avium* L.)**. In: MERODIO-MARIA, Carmem; ESCRIBANO, Isabel. Maduración y post-recolección de frutos y hortalizas. Madri: Editora Biblioteca de Ciências, 2003.

GUIMARÃES, I. C.. **Tecnologias para conservação e processamento de framboesa (*Rubus idaeus*)**. 2012. 159 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos). Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2012.

HAGER, A.; HOWARD, L. R.; PRIOR, R. L.; BROWNMILLER, C. Processing and storage effects on monomeric anthocyanins, percent polymeric color, and antioxidant capacity of processed black raspberry products. **Journal of Food Science**, v. 73, p. 134-140, 2008.

HAMINIUK, C. W. I.; PLATA-OVIEDO, M. S. V.; GUEDES, A. R.; STAFUSSA, A. P.; BONA, E.; CARPES, S. T. Chemical, antioxidant and antibacterial study of Brazilian fruits. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 46, p. 1529-1537, 2011.

HAMINIUK, C. W. I.; MACIEL, G. M.; PLATA-OVIEDO, M. S. V.; PERALTA, R. M. Phenolic compounds in fruits – an overview. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 47, n. 10, p. 2023-2044, out. 2012.

HALLIWELL, B. Biochemistry of oxidative stress. **Biochemical Society Transactions**. v.35. p. 1147–1149, 2007.

HARBOURNE, N.; JACQUIER, J. C.; MORGAN, D. J.; LYNG, J. G. Determination of the degradation kinetics of anthocyanins in a model juice system using isothermal and non-isothermal methods. **Food Chemistry**, v. 111, n. 1, p. 204–208, 2008.

HEINONEN, I. M.; MEYER, A. S.; FRANKEL, E. N. Antioxidant Activity of Berry Phenolics on Human Low-Density Lipoprotein and Liposome Oxidation. **J. Agric. Food Chem.**, v. 46, p. 4107-4112, 1998.

HORST, M. A.; LAJOLO, F. M. **Biodisponibilidade de compostos bioativos de alimentos**. In: COZZOLINO, S. M. S. Biodisponibilidade de nutrientes. 2ª Ed. São Paulo: Manole, 2007.

HOU, Z.; QIN, P.; ZHANG, Y.; CUI, S.; REN, G.. Identification of anthocyanins isolated from black rice (*Oryza sativa* L.) and their degradation kinetics. **Food Research International**, v. 50, p. 691–697, 2013.

IM, M. H.; PARK, Y. S.; LEONTOWICZ, H.; LEONTOWICZ, M.; NAMIESNIK, J.; HAM, K. S. The thermostability, bioactive compounds and antioxidant activity of some vegetables subjected to different durations of boiling: investigation in vitro. **LWT e Food Science and Technology**, v. 44, p. 92-99, 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Indicadores Agropecuário**, 2012.

JIAO, H.; WANG, S. Y. Correlation of Antioxidant Capacities to Oxygen Radical Scavenging Enzyme Activities in Blackberry. **Journal Agric. Food Chemistry**, v. 48, p. 5672-5676, 2000.

JIMENEZ-MONTRAL, A. M.; GARCIA-DIZ, L.; MARTINEZ-TOME, M.; MARISCAL, M.; MURZIA, M. A. Influence of cooking methods on antioxidant activity of vegetables. **Journal of Food Science**, v. 74, p. 97-103, 2009.

KARA, S.; ERÇELEBI, E. A.. Thermal degradation kinetics of anthocyanins and visual colour of Urmu mulberry (*Morus nigra* L.). **Journal of Food Engineering**, v. 116, p. 541–547, 2013.

KUBOTA, M.; ISHIKAWA, C.; SUGIYAMA, Y.; FUKUMOTO, S.; MIYAGI, T.; KUMAZAWA, S. Anthocyanins from the fruits of *Rubus croce acanthus* and *Rubus sieboldii*, wild berry plants from Okinawa, Japan. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 28, p. 179-182, 2012.

KROLOW, A. C. Beneficiamento de frutas vermelhas. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 33, n. 268, p.96-103, maio/jun 2012.

LOUGHREY, K. Overview of colour analysis. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, v. F5.1.1–F5.1.13, 2002.

LOZANO, J. E.; IBARZ, A. Colour changes in concentrated fruit pulp during heating at high temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 31, n. 3, p. 365-373, 1997.

LUGASI, A.; HOVARI, J.; KADAR, G.; DENES, F. Phenolics in raspberry, blackberry and currant cultivars grown in Hungary. **Acta Alimentaria**, v. 40, p. 52-64, 2011.

MAEDA, J. A.; COELHO, S. M. B. M. Germinação e dormência de sementes de framboesa (*Rubus idaeus* L.). **Revista Brasileira de Sementes**, vol. 17, n. 1, p. 101-106, 1995.

MARKAKIS, P.; LIVINGSTON, G. E.; FELLERS, C. R. Quantitative aspects of strawberry pigment degradation. **Food Research**, v. 22. n. 2, p. 117–130, 1956.

MENSOR, L. L.; MENEZES, F. S.; LEITAO, G. G. Screening of Brazilian plant extracts for antioxidant activity by the use of DPPH free radical method. **Phytotherapy Research**, v. 15, p. 127–130, 2001.

MIGUEL, A. C. A; ALBERTINI, S.; SPOTO, M. H. F. Cinética da degradação de geleia de morango. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 29, n. 1, p. 142-147, jan.-mar, 2009.

MOURA, P. H. A.; CAMPAGNOLO, M. A.; PIO, R.; CURI, P. N.; ASSIS, C. N.; SILVA, T. C. Fenologia e produção de cultivares de framboeseiras em regiões subtropicais no Brasil. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.47, n.12, p.1714-1721, dez. 2012

MPIANA, V. P. T.; MUDOGO, Y. F.; KABANGU, D. S. T.; TSHIBANGU, K. N.; NGBOLUA, E. K.; ATIBU, K. P. Antisickling activity and thermostability of anthocyanins extract from a Congolese plant, *Hymenocardia acida* Tul. (Hymenocardiaceae). **International Journal of Pharmacology**, v. 5, p. 65-70, 2009.

OLIVEIRA, D. M.; BASTOS, D. H. M. Biodisponibilidade de ácidos fenólicos. **Quim. Nova**, v. 34, n. 6, p. 1051-1056, 2011.

PALAMIDIS, N.; MARKAKIS, P. Stability of grape anthocyanin in a carbonated beverage. ***Industrie delle Bevande***, v. 7, p. 106-109, 1978.

PATRAS, A., BRUNTON, N. P., GORMELY, T. R.; BUTLER, F. Impact of high pressure processing on antioxidant activity, ascorbic acid, anthocyanins and instrumental colour of blackberry and strawberry puree. ***Innovative Food Science and Emerging Technologies***, v. 10, n. 3, p. 308-313, 2009.

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, n. 1, p. 3-11, jan. 2010.

PIASEK, A.; KUSZNIEREWICZ, B.; GRZYBOWSKA, I.; MALINOWKA-PANCZYK, E.; PIEKARSKA, A.; AZQUETA, A.; *et al.* The influence of sterilization with EnbioJet microwave flow pasteurizer on composition and bioactivity of aronia and blue-berried honeysuckle juices. ***Journal of Food Composition and Analysis***, v. 24, p. 880-888, 2011.

PINELI, L. L. O. **Qualidade e potencial antioxidante *in vitro* de morangos *in natura* e submetidos a processamentos**. 2009. 222 p. Tese de doutorado (Pós-graduação em Ciências da Saúde) - Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

PINTO, M. S. **Compostos bioativos e cultivares brasileiras de morango (*Fragaria x ananassa* Duch): Caracterização e estudo da biodisponibilidade dos derivados de ácido elágico**. 2008. 138 f. Tese (Doutorado em Agronomia/ Fitotecnia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

QUEIROZ, F.; OLIVEIRA, C.; PINHO, O.; FERREIRA, I. Degradation of Anthocyanins and Anthocyanidins in Blueberry Jams/Stuffed Fish. ***J. Agric. Food Chem.***, v. 57, p. 10712–10717, 2009.

RAVICHANDRAN, K.; SAW, N. M. T.; MOHDALY, A. A. A.; GABR, A. M. M.; KASTELL, A., RIEDEL, H.; CAI, Z.; KNORR, D.; SMETANSKA, I. Impact of processing of red beet on betalain content and antioxidant activity. ***Food Research International***, v. 50, p. 670–675, 2013.

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

RIBEIRO, S.; MATOS, G.; MARQUES, M.; LIMA, A. **Caracterização físico-química, fenólicos totais e capacidade antioxidante de uvas *Benitaka* Cultivadas no estado do Piauí-Brasil**. In: IV Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica, Belém, 2009. Disponível em: http://connepi2009.ifpa.edu.br/connepi-anais/artigos/178_2852_1900.pdf. Acesso em: 22 de Janeiro de 2014.

RODRIGUES, A.; CHAGAS, G.; MANSO, O. M. D. Relação entre a variabilidade climática e a produção de cereja. In: XXXII Jornadas Científicas de la AME, Alcobendas/ Madrid. **Meteorología y Calidad del Aire**, 2012. Disponível em: https://ria.ua.pt/bitstream/10773/10503/1/Rodrigues_etal.pdf. Acesso em: 23 de Janeiro de 2014.

SADILOVA, E.; CARLE, R.; STINTZING, F. Thermal degradation of anthocyanins and its impact on color and in vitro antioxidant capacity. **Mol. Nutr. Food Res**, v. 51, p. 1461 – 1471, 2007.

SANT'ANNA, V.; BRANDELLI, A.; MARCZAKA, L. D. F.; TESSARO, I. C. Kinetic modeling of total polyphenol extraction from grape marc and characterization of the extracts. **Separation and Purification Technology**, v. 100, p. 82–87, 2012.

SANTOS, P. E. T. **Características básicas das principais cultivares de morango plantadas no Brasil**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2005.

SCALZO, R.; IANNOCCARI, T.; SUMMA, C.; MORELLI, R.; RAPISARDA, P. Effect of thermal treatments on antioxidant and antiradical activity of blood orange juice. **Food Chemistry**, v. 85, p. 41–47, 2004.

SERAFINI, M. The role of antioxidants in disease prevention. **Medicine**, v. 34, n. 12, p. 533–535, 2006.

SILVA, M. L. C.; COSTA, R. S.; SANTANA, A. S.; KOBLITZ, M. G. B. Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais. **Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 3, p. 669-682, 2010.

SHAO-QIAN, C.; LIANG, L.; SI-VI, P. Thermal degradation kinetics of anthocyanins and visual color of blood orange juice. **Agricultural Sciences in China**, v. 10, n. 12, p. 1992–1997, 2011.

SKREDE, G. et al. Color stability of strawberry and blackcurrant syrups. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 172-177, 1992.

SOUZA, V. R. Compostos bioativos e o processamento de pequenas frutas vermelhas cultivadas em clima subtropical. 2013. 195 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

TAKIKAWA, A. Y; RAMPAZZO, V; HAMINIUK, C. W. I. **Estudo *in vitro* da capacidade antioxidante e compostos fenólicos de extratos de frutas vermelhas.** XVII Sicitex - UTFPR, Curitiba, 2012.

THAIPONG, K.; BOONPRAKOB, U.; CROSBY, K.; CISNEROS-ZEVALLOS, L.; BYRNE, D. H. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, p. 669-675, 2006.

VERBEYST, L.; OEY, I.; PLANCKEN, I. V.; HENDRICKX; LOEY, A. V.. Kinetic study on the thermal and pressure degradation of anthocyanins in strawberries. **Food Chemistry**, v. 123, p. 269–274, 2010.

VIZZOTTO, M. Propriedades funcionais de pequenas frutas. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.33, n.268, p.84-88, maio/jun. 2012.

WANG, W. D.; XU, S. Y. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. **Journal of Food Engineering**, v. 82. n. 3, p. 271–275, 2007.

WAWIRE, M.; MAKULE, E. E.; OEY, I.; LOEY, A. V.; HENDRICKX, M. Thermal stability of l-ascorbic acid and ascorbic acid oxidase in broccoli (*Brassica oleracea* var. *italica*). **Journal of Food Science**, v. 75, p. 336-340, 2010.

WAWIRE, M.; OEY, I.; MATHOOKO, F.; NJOROGE, C.; SHITANDA, D.; HENDRICKX. Thermal stability of ascorbic acid and ascorbic acid oxidase in african cowpea leaves (*Vigna unguiculata*) of different maturities. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 1774-1783, 2011.

WENZEL, G. E. **Bioquímica Experimental dos Alimentos**. São Leopoldo/RS: Editora Unisinos, 2001.

XAVIER, M. F. **Estudo da Extração de Antocianinas em Colunas Recheadas.** 2004. 120 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.