

# **AVALIAÇÃO DO EFEITO DA SECAGEM EM LEITO DE JORRO SOBRE O TEOR DE ANTOCIANINAS TOTAIS EM RESÍDUO DE JAMBOLÃO (*Syzygium cumini* L.)**

L. P. MUSSI<sup>1\*\*</sup>, A. O. GUIMARÃES<sup>2</sup>, H. VARGAS<sup>2</sup>, K. S. FERREIRA<sup>1</sup> e N. R. PEREIRA<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Laboratório de Tecnologia de Alimentos

<sup>2</sup> Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Laboratório de Ciências Físicas  
e-mail para contato: \*nadiar@uenf.br, \*\*lara\_pmw@hotmail.com

**RESUMO** – O fruto do jambolão tem despertado interesse por suas propriedades funcionais. Métodos de transformação, como a secagem, favorecem o aproveitamento dessas propriedades, redução da perda de frutos, agregação de valor e preservação da espécie. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da temperatura (60 a 80 °C) e velocidade do ar (1,5 a 2,5 m/s) da secagem em leito de jorro no teor de antocianinas totais e de outros pigmentos do resíduo de jambolão (casca e semente). O teor de antocianinas foi determinado pelo método do pH diferencial e, de maneira complementar, foi explorada a espectroscopia fotoacústica, que se mostrou sensível à presença das antocianinas e de outros pigmentos antes e após a secagem. A temperatura do ar apresentou efeito significativo na degradação das antocianinas do resíduo de jambolão, com redução de 60 a 70% da sua concentração inicial. Não foi possível observar mudanças quantitativas significativas nos resultados da fotoacústica, os correlacionando com os efeitos das variáveis da secagem sobre a degradação das antocianinas. Entretanto, pode-se observar uma alteração sistemática no espectro de absorção do produto antes e após a secagem, que pode estar relacionada à formação de outras substâncias. Estas hipóteses devem ser confirmadas por outros métodos, mas apontam a fotoacústica como método alternativo para monitoramento de processos sem necessidade de preparo das amostras.

## **1. INTRODUÇÃO**

O fruto do jambolão (*Syzygium cumini* L.) tem sido utilizado na medicina popular por apresentar propriedades funcionais e diversos estudos têm revelado a presença de altos teores de antocianinas e de uma potente atividade antioxidante, que podem promover prevenção contra algumas enfermidades (Angelo e Jorge, 2007; Faria *et al.*, 2011). Embora o jambolão apresente benefícios para a saúde a sua utilização na dieta e na fabricação de produtos industrializados no Brasil ainda é bastante restrita. Dessa forma, há necessidade de pesquisas no intuito de esclarecer os benefícios desses frutos à saúde e sobre as formas possíveis de seu beneficiamento e aproveitamento.

A determinação das antocianinas, assim como de outros compostos bioativos, inclui as etapas de extração, isolamento e quantificação por métodos espectrofotométricos e cromatográficos em geral

(Brito *et al.*, 2007; Faria *et al.*, 2011; Sari *et al.*, 2012). A desvantagem destes métodos para os casos de monitoramento de processos é a necessidade de preparação das amostras, que é a etapa de extração. Desde a década de 70, a técnica fotoacústica tem sido amplamente utilizada para a caracterização térmica e espectroscopia óptica de materiais sólidos, gasosos, líquidos e pastosos. Estudos com diversos sistemas de amostras vêm sendo reportados na literatura, incluindo materiais alimentícios (Vargas e Miranda, 1988; Almond e Patel, 1996; Guimarães *et al.*, 2013). Em estudos espectroscópicos, o sinal fotoacústico é registrado para diversos comprimentos de onda da luz incidente, permitindo a obtenção de um espectro de absorção óptica. Este método permite a identificação de diversos centros absorvedores e apresenta a vantagem de ser não destrutivo. Mais que isso, para o caso de materiais alimentícios, o espectro revela a absorção devida a diversos pigmentos sem a necessidade de realizar suas extrações.

A secagem é uma operação unitária que reduz a água no produto, possibilitando segurança microbiológica, praticidade de consumo, capacidade de reconstituição e redução de volume e massa em relação ao produto *in natura* (Fellows, 2006). O secador de leito de jorro é indicado para secagem de materiais sólidos granulares por permitir maior capacidade de processamento, menores custos de operação e promover altas taxas de transferência de calor e de massa pelo contato gás-sólido, que por sua vez é alcançado por movimentos cíclicos das partículas (Freire e Ferreira, 2009). Borges (2011) avaliou a composição de compostos bioativos após a secagem de bagaços de jamelão e de outros frutos em leito de jorro a 60 °C e 1,8 m/s. No entanto, o autor não explorou o efeito das variáveis do processo na degradação das antocianinas.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da temperatura e velocidade do ar da secagem em leito de jorro no teor de antocianinas totais e de outros pigmentos do resíduo de jambolão (casca e semente). O teor de antocianinas foi determinado pelo método do pH diferencial e, de maneira complementar, foi explorada a espectroscopia fotoacústica, que se mostrou sensível à presença das antocianinas e de outros pigmentos antes e após a secagem. Foi possível verificar a redução das antocianinas com a secagem e alterações no perfil de pigmentos do resíduo de jambolão, determinados por espectroscopia fotoacústica.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Matéria-prima**

Os frutos de jambolão foram colhidos em Campos dos Goytacazes, RJ, entre dezembro de 2011 e março de 2012. Ao final de cada coleta, os frutos de jambolão foram encaminhados para o Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), para higienização e sanitização em solução clorada a 100 ppm durante 900 s. Os frutos foram armazenados em freezer a -20 °C, em sacos plásticos, até o momento do despulpamento. Para o despulpamento, os frutos foram descongelados e homogeneizados. A extração da polpa foi realizada em uma despulpadeira comercial de aço inox (Braesi DES-10) durante 240 s, em bateladas de 4 kg de fruto, para obtenção do resíduo úmido de jambolão, que foi triturado em multiprocessador e depois armazenado em freezer em sacos plásticos.

## 2.2. Secagem em leito de jorro

O processo de secagem para obtenção do resíduo seco foi realizado em um secador de leito de jorro cônico-cilíndrico. A base cônica apresenta ângulo incluído de 60°, altura de 140 mm e orifício de entrada de 50 mm e a coluna cilíndrica, diâmetro interno de 200 mm e altura de 300 mm. Os experimentos de secagem seguiram um planejamento experimental fatorial 2<sup>2</sup>, com três repetições no ponto central (Barros Neto, 2001). As variáveis independentes do planejamento foram temperatura e velocidade do ar de entrada e as variáveis dependentes foram o teor de antocianinas totais (Ant.T.bs). Os níveis das variáveis utilizadas no planejamento experimental estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento experimental da secagem do resíduo de jambolão em leito de jorro

	Níveis codificados		
	-1	0	+1
T (°C)	60	70	80
v (m/s)	1,5	2,0	2,5

T é temperatura e v é velocidade do ar de entrada.

Ao começar a secagem, o compressor e os aquecedores foram ligados, regulando-se a velocidade de ar de entrada de jorro e a temperatura de operação das condições experimentais. Após o acionamento do sistema de geração de ar quente e atingida a estabilização térmica do leito, o compressor foi desligado para alimentação de 630 g do material úmido. O produto final foi composto de resíduos secos coletados no ciclone e no leito.

A partir da análise estatística dos resultados obtidos, estimou-se o efeito das condições de processo no teor das antocianinas totais, pelo diagrama de Pareto. Além disso, obteve-se modelos estatísticos capazes de prever o comportamento da variável dependente em função das variáveis independentes, na faixa adotada para as últimas. Para determinação do modelo estatístico preditivo codificado, foi assumido existir uma função matemática  $\omega$  para a resposta  $\Phi$  (Ant.T.bs) em função das duas variáveis independentes (temperatura (T) e velocidade do ar (V)) de acordo com a Equação 1. Na qual  $\beta$  corresponde ao coeficiente da equação e sub-índices 0, 1, 2 e 3 correspondem ao valor médio da função  $\omega$ , temperatura, velocidade do ar e interação entre temperatura e velocidade do ar, respectivamente.

$$\phi = \omega(T, V) = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 V + \beta_3 T \cdot V \quad (1)$$

## 2.3. Determinação de antocianinas totais

O resíduo úmido “*in natura*” foi caracterizado quanto ao teor de antocianinas totais semanalmente durante 3 semanas, período de realização das secagens. As amostras de resíduo úmido congeladas foram liofilizadas e as secas, obtidas após a secagem em leito de jorro, foram compostas do material retido no leito e no ciclone. A análise foi realizada duas semanas após a secagem. A quantificação das antocianinas foi realizada pelo método de pH diferencial, descrito em Teixeira *et al.*

(2008), com modificações no preparo da amostra. Foi utilizado em torno de 1 g de amostra, as quais foram submersas em nitrogênio líquido para abaixar a temperatura e processar em um liquidificador (função pulsar) durante 3 vezes, peneirando sempre, para garantir a uniformização de todas as amostras.

## 2.4. Espectroscopia fotoacústica

A radiação utilizada é fornecida por uma lâmpada de xenônio (600 W, Oriel Corporation) que, após passar por um monocromador (Oriel Corporation, mod. 77 250), é modulada mecanicamente (SR540 chopper) em 17 Hz. A frequência utilizada e a espessura da amostra (3 mm) são escolhidas de modo a garantir um espectro resolvido (Rosencwaig e Gersho, 1976). O feixe modulado e monocromático atinge então a célula fotoacústica (MTEC convencional), onde se encontra a amostra (aproximadamente 5 g), gerando assim as ondas acústicas detectadas pelo microfone. O sinal fotoacústico é registrado por um amplificador *lock-in* (Stanford, mod. SR830) em varreduras de 300 a 750 nm, com passo de 1nm.

Os espectros fotoacústicos foram obtidos para a amostra *in natura* liofilizada e para todas as amostras secas em leito de jorro. As medidas foram feitas em triplicata para cada condição e o espectro considerado foi uma média das repetições. O sinal fotoacústico é proporcional à absorção do material para cada comprimento de onda da radiação incidente, de modo que o espectro pode revelar a presença de diversos centros absorvedores. Neste caso, para a análise dos dados, é realizado um ajuste da curva experimental com base no processo de convolução de curvas gaussianas. A área sob cada gaussiana está relacionada à concentração do centro absorvedor a ela associado.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Determinação de antocianinas totais nos resíduos de jambolão

Os resultados expostos na Tabela 2 revelam a degradação das antocianinas dos resíduos de jambolão após a secagem em leito de jorro nas condições experimentais utilizadas. Ocorreu uma redução de 63 mg/100g de antocianinas da amostra *in natura* para 18-26 mg/100g das amostras secas. Esta redução corresponde a um decréscimo em torno de 60-70% no teor de antocianinas totais.

Tabela 2 – Antocianinas totais em mg/100g matéria seca do resíduo de jambolão para as amostras *in natura* e secas nas condições de secagem do planejamento experimental

Ensaio	<i>In natura</i>	Secas
60 °C e 1,5 m/s	62 ± 6	26 ± 2
80 °C e 1,5 m/s	64 ± 9	19,8 ± 0,9
60 °C e 2,5 m/s	62 ± 6	25 ± 1
80 °C e 2,5 m/s	64 ± 9	18,2 ± 0,3
70 °C e 2 m/s R1	65 ± 9	25 ± 1
70 °C e 2 m/s R2	65 ± 9	24 ± 1
70 °C e 2 m/s R3	64 ± 9	25 ± 1

A análise estatística, demonstrada pelo digrama de pareto na Figura 1, mostrou que a variável temperatura apresentou efeito negativo (ao nível de significância de 5%) sobre a estabilidade das antocianinas totais e a velocidade do ar não apresentou efeito significativo para esta resposta. Ou seja, quanto maior a temperatura da secagem em leito de jorro menor será a concentração de antocianinas totais (maior degradação) no resíduo de jambolão. Pode-se estimar o teor de antocianinas totais em função da temperatura pelo modelo codificado proposto na Equação 2 com o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 79%. Vale lembrar que as antocianinas são pigmentos relativamente instáveis, reativos e degradados durante o processamento, devido à sensibilidade a luz, temperatura, pH, ácido ascórbico, oxigênio e outros fatores (Bobbio e Bobbio, 2003; Damodaran *et al.*, 2010). Por isso é possível relacionar a degradação desses compostos durante a secagem devido às altas temperaturas usadas (60 a 80 °C). A presença de luz e oxigênio, embora não fossem variáveis de processo, também podem ter auxiliado na degradação. O corpo do leito de jorro é confeccionado de acrílico, material transparente, e o escoamento de ar em altas velocidades favorece a oxigenação do leito de partículas.

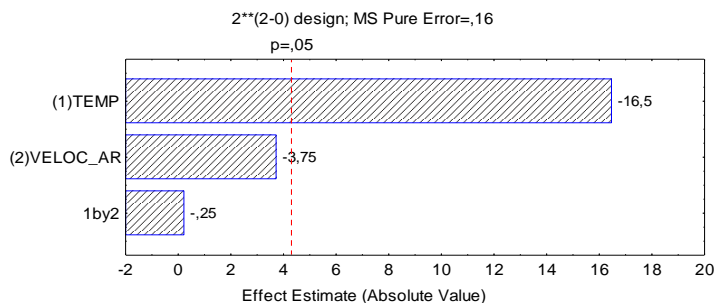


Figura 1 – Diagrama de pareto para teor de antocianinas totais mg/100 b.s. após 3600 s de secagem para as amostras coletadas no leito e no ciclone.

$$AntT \text{ mg} / 100g = 23,3 - 3,3.T \quad (2)$$

A taxa de degradação varia entre as antocianinas, em razão da sua diversidade de estrutura. Com relação às estruturas de antocianinas, em geral, o aumento da hidroxilação diminui a estabilidade, enquanto o aumento de metilação a eleva. Alimentos que contem antocianinas ricas em pelargonidina, cianidina e delphinidina, aglicona tem coloração menos estáveis que dos alimentos com antocianinas ricas em petunidina ou malvidina aglicona (Damodaran *et al.*, 2010). O jambolão, de acordo com estudos cromatográficos de Brito *et al.* (2007) e Faria *et al.* (2011), apresenta quantidades significativas tanto de antocianinas mais estáveis (petunidina, malvidina) quanto das menos estáveis (delphinidina, cianidina) à degradação. No entanto, não foi possível garantir estabilização das antocianinas pelas condições de operação da secagem, mesmo com a menor temperatura do ar de 60 °C. A reação de degradação apresenta hidrólise da ligação 3-glicosídica liberando a aglicona e abertura hidrolítica do anel com formação do derivado de chalcona que se degrada a compostos escuros insolúveis de natureza polifenólica (Bobbio e Bobbio, 2003).

### 3.2. Espectroscopia fotoacústica

Em uma análise exploratória para detecção de antocianinas e outros pigmentos sem necessidade

de preparação da amostra, foram obtidos espectros fotoacústicos das amostras *in natura* liofilizadas e secas em leito de jorro de resíduo de jambolão. Os espectros de absorção fotoacústica da amostra *in natura* (Figura 2a) permitem verificar a presença de compostos que apresentam absorção principalmente em torno de três picos, centrados em 474, 548 e 628 nm. Destaca-se o pico em 548 nm, devido principalmente às antocianinas. As principais antocianinas presentes no jambolão, reportadas na literatura, são cianidina, delphinidina, petunidina e malvidina, as quais absorvem principalmente em 535, 546, 543 e 542 nm, respectivamente (Bobbio e Bobbio, 2003, Brito *et al.*, 2007 e Faria *et al.*, 2011). De um modo geral, as antocianinas apresentam absorção entre os comprimentos de onda 465 e 550 nm e uma banda de absorção menos intensa na região do ultravioleta, entre 270 e 280 nm (Bobbio e Bobbio, 2003). Desta forma, além do pico em 548 nm, estes pigmentos podem contribuir para a absorção centrada em 474 nm. Este pico, por sua vez, pode estar também relacionado à presença de carotenóides, que absorvem entre 380 e 480 nm (Bobbio e Bobbio, 2003). O pico em 628 nm não pode ser classificado de forma conclusiva. É possível que a clorofila, presente principalmente na semente do fruto, seja responsável por tal absorção, no entanto, seriam necessárias análises complementares como, por exemplo, medidas de espectroscopia no infravermelho.

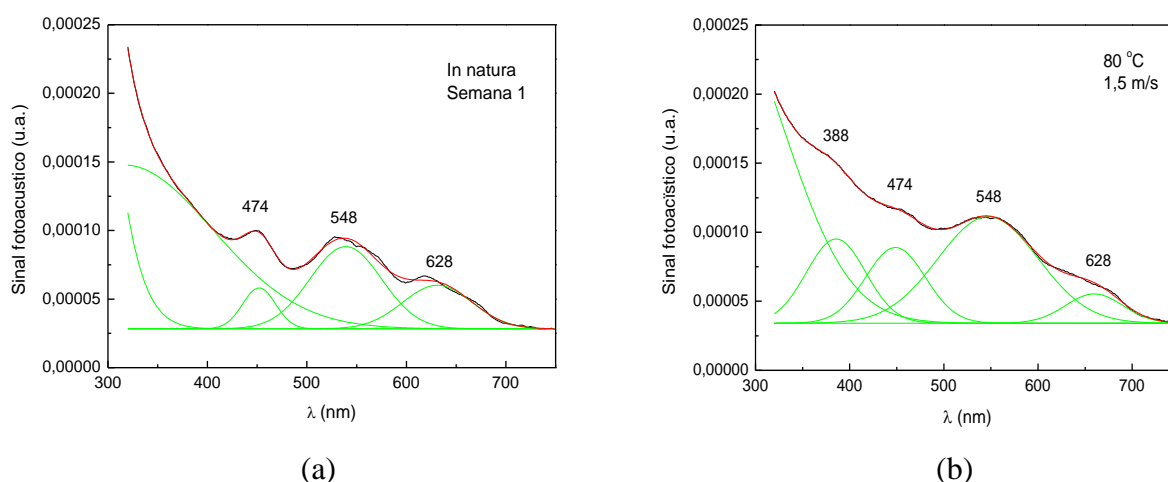


Figura 2 – Sinal fotoacústico de resíduo de jambolão *in natura* liofilizado (a) e seco em leito de jorro com ar a 80 °C e 1,5 m/s (b).

Os espectros das amostras secas, ilustrados pela Figura 2b, apresentam, além dos picos de absorção observados na amostra *in natura*, o surgimento de substâncias que absorvem entre 354 e 420, com centro em torno de 388 nm. Esta foi a principal alteração nos espectros de absorção fotoacústica entre as amostras *in natura* e secas, que apresentaram sistematicamente a presença deste novo pico para todas as condições de secagem. Visualmente, uma alteração marcante é o escurecimento das amostras secas em comparação com a *in natura*. Reporta-se na literatura que pigmentos marrons podem ser resultado da reação de Maillard, em processos de aquecimento, e estes pigmentos são analisados em comprimentos de onda próximos ao intervalo em questão (Santos *et al.*, 2007). Porém, assim como no caso da clorofila, não é possível confirmar esta hipótese com base apenas nos espectros fotoacústicos, seriam necessárias análises adicionais.



Estes resultados, no entanto, além de criarem novas perspectivas de investigação, mostram que a fotoacústica pode ser uma ferramenta útil para o monitoramento de processos. Pois, o espectro de absorção fornece uma visão geral dos compostos que podem estar presentes e a técnica é direta (não requer extração de pigmentos) e não destrutiva.

#### **4. CONCLUSÃO**

A secagem em leito de jorro realizada com temperatura do ar entre 60 e 80 °C apresentou degradação das antocianinas do resíduo de jambolão, com redução de 60 a 70% da sua concentração inicial. Os resultados da espectroscopia fotoacústica revelaram a presença de substâncias que apresentam absorção principalmente em torno de 474, 548 nas amostras de jambolão *in natura* e secas. Essas absorções são indicativas da presença de carotenóides e antocianinas. Não foi possível relacionar a degradação das antocianinas por essa análise, uma vez que a fotoacústica detecta todos os compostos que absorvem no comprimento de onda das antocianinas. Contudo, foi possível identificar o surgimento de uma região de absorção nas amostras secas, com máximo de absorção em 388 nm, que não foi observada nas amostras *in natura*, sugerindo a formação de outras substâncias durante a secagem do jambolão em leito de jorro. Análises adicionais seriam necessárias para confirmar a natureza destes compostos. No entanto, a espectroscopia fotoacústica pode ser uma ferramenta adicional para monitoramento de processo sem necessidade de preparação da amostra, pois fornece uma visão geral dos compostos que podem estar presentes nas amostras.

Os resultados do presente trabalho indicam que ainda é necessário estudar condições de secagem que minimizem as reações de degradação de antocianinas para garantir estabilidade e estimular a incorporação do resíduo do jambolão em pó como corante natural em indústrias alimentícias, além de produtos fitoterápicos nas indústrias farmacêuticas.

#### **5. AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem o apoio financeiro das agências de fomento à pesquisa no Brasil FAPERJ, CAPES e CNPq. Além disso, somos gratos pelo apoio dos laboratórios da UENF, onde as análises foram realizadas.

#### **6. REFERÊNCIAS**

- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, v. 66, p.1-9, 2007.
- ALMOND, D. P. e PATEL, P. M. *Photothermal Science and Techniques*. Chapman and Hall, London, 1996.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. (Coleção Livros Textos). 1ª ed. Campinas: EDUNICAMP, 2001.

- BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. *Introdução à química de alimentos*. 3ª ed. São Paulo: Varela, 2003.
- BORGES, K. C. *Estudo das características físico-químicas e funcionalidade de bagaços de frutas tropicais desidratados em leito de jorro*. UFRN, Natal, RN, 2011.
- BRITO, E. S.; ARAÚJO, M. C. P.; ALVES, R. E.; CARKEET, C.; CLEVIDENCE, B. A. e NOVOTNY, J. A. Anthocyanins Present in Selected Tropical Fruits: Acerola, Jambolão, Jussara, and Guajiru. *J. Agric. Food Chem.*, v. 55, p. 9389-9394, 2007.
- DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. e FENNEMA, O. R. *Química de alimentos de Fennema*. 4ª ed. Porto Alegre, RS, Artmed, 2010.
- FARIA, A. F.; MARQUES, M. C.; MERCADANTE, A. Z. Identification of bioactive compounds from jambolão (*Syzygium cumini*) and antioxidant capacity evaluation in different pH conditions. *Food Chemistry*, v. 126, p. 1571-1578, 2011.
- FELLOWS, P. J. *Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática*. 2ª ed. Porto Alegre, RS, Artmed, 2006.
- FREIRE, J. T. e FERREIRA, M. C. *Aplicações em sistemas particulados*. Universidade Federal de São Carlos. Departamento de engenharia química. São Carlos, SP, 2009.
- GUIMARÃES, A. O.; MANSANARES, A. M.; GUIMARÃES, V. F.; PAES JR., H. R.; VARGAS, H. Assessment of the thermal expansion mismatch in lanthanum strontium cobalt ferrite-yttria stabilized zirconia two-layers systems using photoacoustic methodology. *Applied Physics Letters*, v. 102, p. 131910, 2013.
- ROSENCWAIG, A. e GERSHO, J. Theory of the photoacoustic effect with solids. *J. Appl. Phys.*, v. 47, p. 64-69, 1976.
- SARI, P.; WIJAYA C. H.; SAJUTHI, D. e SUPRATMAN, U. Colour properties, stability, and free radical scavenging activity of jambolan (*Syzygium cumini*) fruit anthocyanins in a beverage model system: Natural and copigmented anthocyanins. *Food Chemistry*, v. 132, p.1908-1914, 2012.
- SANTOS, M. H. DOS; BATISTA, B. L.; DUARTE, S. M. S.; ABREU, C. M. P.; GOUVÊA, C. M. C. P. Influência do processamento e da torrefação sobre a atividade antioxidante do café (*Coffea arabica*). *Química Nova*, v. 30, p. 604-610, 2007.
- TAIZ, L e ZEIGER, E. *Fisiologia Vegetal*. 3ªEd. Porto Alegre, RS: Artmed, 2006.
- TEIXEIRA, L. N.; STRINGHETA, P. C. e OLIVEIRA, F. A. Comparação de métodos para quantificação de antocianinas. *Revista Ceres*, v.55, n.4, p. 297-304, 2008.
- VARGAS, H. e MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic and related photothermal techniques. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, v.161, p. 43-101, 1988.