

ANA PAULA FALCÃO

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO E ESTABILIDADE DE ANTOCIANINAS DE
UVAS EM SISTEMA MODELO DE GELÉIA**

Florianópolis

2006



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

COMPORTAMENTO REOLÓGICO E ESTABILIDADE DE ANTOCIANINAS DE
UVAS EM SISTEMA MODELO DE GELÉIA

ANA PAULA FALCÃO

Florianópolis
2006

ANA PAULA FALCÃO

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO E ESTABILIDADE DE ANTOCIANINAS DE
UVAS EM SISTEMA MODELO DE GELÉIA**

**Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência de Alimentos,
da Universidade Federal de Santa
Catarina, como requisito final à obtenção
do Grau de Mestre em Ciências dos
Alimentos.**

Orientadora: Profa. Dra. Marilde T. Bordignon Luiz

Florianópolis

2006

Dedicatória

*À minha mãe pelo sacrifício
realizado em meu benefício, pela
dedicação e constante apoio.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo Dom da Vida, pelas oportunidades e sabedoria.

A CAPES pelo suporte financeiro no último ano do trabalho.

À Profa Dra. Marilde pela orientação, paciência, instruções e por me aceitar em seu laboratório.

Ao Prof. Dr. Pedro Barreto e Dra. Eugênia Kuskoski pelo apoio técnico fornecido e também aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, pelas lições aprendidas durante esse percurso.

Às Pessoas de minha família e amigos, pelo carinho e constante incentivo. Em especial à minha mãe por me conceder o que jamais pode ter.

À minha irmã e colega de laboratório Leila pelo apoio e atenção dedicados a mim.

Ao meu namorado e amigo Roberto, que sempre acreditou na conclusão desta pesquisa e soube compreender a minha ausência.

Ao Amigo Eduardo Chaves pelo seu bom humor, amizade e profissionalismo.

Aos meus queridos amigos do coração, que conheci durante o mestrado que me acolheram e proporcionaram uma excelente convivência: Bell, Cony, Nei, e colegas Elisa, Joana, Marcela, Rafael, Thays e Vívian, adoro vocês!

Ao casal Eliana e Duda, pela amizade, pelo apoio, enfim, por tudo!

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, o meu sincero agradecimento.

FALCÃO, A. P. **Comportamento reológico e estabilidade de antocianinas de uvas em sistema modelo de geléia**. 2006. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC.

RESUMO

Antocianinas são pigmentos naturais desprovidos de toxicidade que possuem propriedades terapêuticas reconhecidas tais como, atividade antioxidante e anticarcinogênica. A temperatura apresenta efeito deletério sobre estas propriedades. Este trabalho tem por objetivo avaliar a estabilidade das antocianinas de uvas em Sistema modelo de geléia (SMG), bem como determinar a atividade antioxidante, o teor de polifenóis totais e de antocianinas totais e o comportamento reológico deste sistema. A influência do tempo na extração dos pigmentos antociânicos foi avaliada utilizando 0, 2, 4 e 6 minutos e temperatura de 70°C. O SMG foi elaborado em diferentes temperaturas (45, 55 e 65°C) utilizando extrato aquoso de uva, polissacarídios, frutose, aspartame e ácido cítrico. A estabilidade dos pigmentos antociânicos foi determinada espectrofotometricamente, calculando-se o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), a constante de velocidade da reação de degradação (k) e a percentagem de retenção de cor dos pigmentos (%R). Os teores de antocianinas totais, polifenóis totais e a atividade antioxidante (métodos DPPH e ABTS) foram avaliados nos SMGs elaborados com uvas Refosco e Isabel. O comportamento reológico dos SMGs elaborados com extrato de uva Merlot e Bordô foi avaliado utilizando um reômetro rotacional de cilindros concêntricos e as constantes foram determinadas utilizando as relações matemáticas 'Lei da Potência' e 'Herschel-Bulkley'. O tempo de exposição de 6 minutos a 70°C foi o mais indicado para extração dos pigmentos das uvas. O SMG elaborado à 45°C resultou em valores de $t_{1/2}$ significativamente superiores às demais amostras e obteve menor valor de constante de degradação dos pigmentos (k); este SMG também apresentou menor viscosidade aparente e maior estabilidade dos pigmentos antociânicos. O modelo matemático Lei da Potência se ajustou melhor e explicou adequadamente dados reológicos. Os SMGs apresentaram comportamento de fluido não-Newtoniano pseudoplástico, reofluidificante. A uva Refosco apresentou maior atividade antioxidante quando comparada com a uva Isabel. O método utilizado para a elaboração dos SMGs, utilizando temperaturas amenas é viável para evitar a degradação dos pigmentos antociânicos da uva e preservar suas propriedades de cor e terapêuticas.

FALCÃO, A. P. **Rheological behavior and stability of anthocyanins from grapes in jam model system**. 2006. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC.

Abstract

Anthocyanins are natural pigments without any toxicity and with recognized therapeutical properties such as antioxidant and anticancer effects. Temperature presents deleterious effect on these properties. This work aimed to evaluate the stability of anthocyanins from grapes in jam model system (JMS), as well as to determine the antioxidant activity, the content of total polyphenols and anthocyanins and the rheological behavior of this system. The influence of time in the extraction of anthocyanins was evaluated by using 0, 2, 4 and 6 minutes at 70°C. The JMS was produced at different temperatures (45, 55 and 65°C) using watery extract from grape, polysaccharides, fructose, aspartame and citric acid. The stability of anthocyanins was determined by spectrophotometry, calculating half-life time ($t_{1/2}$), the degradation reaction velocity constants (k) and the color retention percentage of pigments (%R). The content of total anthocyanins and polyphenols as well as the antioxidant activity (DPPH and ABTS methods) had been evaluated in the JMSs produced with Refosco and Isable grapes. The rheological behavior of the JMSs produced with extract from Merlot and *Bordo* grapes was evaluated using a rotational rheometer with concentric cylinders. Constants had been determined using the mathematical relations "Power Law" and "Herschel-Bulkley". The time of exposure of 6 minutes at 70°C was more appropriate for extraction of pigments from grapes. The JMS produced at 45°C resulted in significantly higher values of $t_{1/2}$ when compared to the other samples and had a minor value of degradation constant of pigments (k); this JMS also presented a minor apparent viscosity and higher stability of anthocyanic pigments. The mathematical model of Power Law was more appropriate due to its best adjustment in explaining the rheological data. The JMSs presented behavior of pseudoplastic and rheofluidificant non-Newtonian fluid. Refosco grapes presented higher antioxidant activity in relation to Isabel grapes. The method used for JMSs production, using low temperatures, is suitable for preventing the degradation of anthocyanins from grapes and preserving its therapeutical and color properties.

Keywords: Anthocyanins, polyphenols, rheological behavior, jam model system, antioxidant activity.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1: Revisão Bibliográfica	3
2.1 Antocianinas	4
2.1.1 Características gerais das antocianinas	4
2.1.2 Antocianinas de uvas	5
2.1.3 Estabilidade das antocianinas	5
2.1.4 Cálculos dos parâmetros de degradação	9
2.1.5 Análise química das antocianinas	10
2.2 Viticultura – diferentes variedades	11
2.3 Hidrocolóides utilizados em alimentos	12
2.4 Propriedades reológicas	14
3. Referências Bibliográficas	18
CAPÍTULO 2: Estabilidade das antocianinas de uvas merlot (<i>Vitis vinifera</i> L.) e comportamento reológico de sistema modelo de geléia	29
CAPÍTULO 3: Sistema modelo de geléia de uva Bordô (<i>Vitis labrusca</i>) : características reológicas e estabilidade térmica das antocianinas	46
CAPÍTULO 4: Efeito do tratamento térmico na estabilidade das antocianinas de uva Isabel e Refosco, polifenóis e antocianinas totais e capacidade antioxidante em sistema modelo de geléia	62

1 Introdução

A difusão da videira no mundo ocorreu em duas direções principais, sendo uma américo-asiática e a segunda euro-asiática, originando respectivamente as variedades de uvas chamadas americanas (*Vitis labrusca* L.) e européias (*Vitis vinifera* L.) (EPAGRI, 1998).

Antocianinas são pigmentos naturais e pertencem à família dos flavonóides, são responsáveis por conferir cor vermelha, azul e púrpura a diversos tecidos de plantas, sendo que sua ocorrência em flores e frutos é de significativa importância ecológica, pois estes pigmentos atraem animais polinizadores que realizam a dispersão de sementes (TAIZ e ZEIGER, 1998). Possuem propriedades anti-inflamatórias (WANG et al., 2000), antibacteriana (BAYDAR, OZKAN e SAGDIÇ, 2003), anticarcinogênica (HAGIWARA et al., 2001), entre outras, reconhecidas.

Embora apresentem diversos efeitos farmacológicos, o uso destes pigmentos ainda é limitado pois, são instáveis a variação de temperatura, pH, luz, oxigênio e à presença de enzimas (DELGADO-VARGAS, JIMÉNEZ e PAREDEZ-LÓPEZ, 2000). A temperatura é um fator importante na degradação destes pigmentos. O aumento da temperatura é diretamente proporcional à degradação das antocianinas (MARKAKIS, 1982); isto ocorre também durante o armazenamento e estocagem dos alimentos (REDALEN e HAFFNER, 2002; GARCÍA-VIGUERA et al. 1999; MAZZA e MINIATI, 1993).

As geléias produzidas industrialmente são tradicionalmente estocadas em recipientes de vidro e em temperatura ambiente nos armazéns e supermercados. A temperatura de refrigeração na estocagem não é considerada necessária, devido a alta concentração de açúcar neste produto, ao processo de pasteurização a que é submetido, bem como à presença de agentes conservantes. A vida de prateleira de geléias, oscila entre 6-12 meses (WICKLUND et al., 2005) e sendo assim, um monitoramento da estabilidade da cor dos pigmentos durante o período de estocagem é importante, devido à instabilidade destes perante fatores como presença de luz e variação de temperatura.

A goma xantana é um polissacarídeo de alto peso molecular produzido por processo de fermentação microbiana (*Xanthomonas campestris*). Devido as suas propriedades reológicas é um estabilizador muito eficaz em sistemas aquosos. São muitas as áreas de aplicação dessa goma, sendo por isso utilizada em grande escala (KATZBAUER, 1997). A goma locusta é um polissacarídeo natural, extraído de sementes da planta Caroba (*Ceratonia siliqua* L.), comumente utilizada na indústria de alimentos como estabilizador, melhorador de viscosidade e agente gelificante em produtos tais como sucos, bebidas dietéticas, doces e alimentos para crianças (HIGIRO, HERALD e ALAVI, 2005). Ambas estas gomas possuem temperatura de gelificação inferior à pectina, tradicionalmente utilizada para fornecer a consistência em geléias na indústria de alimentos. A elaboração de geléias utilizando temperaturas inferiores ao processo tradicional pode auxiliar na conservação da cor e das propriedades funcionais das antocianinas.

Reologia é a ciência que estuda o escoamento e a deformação dos materiais (ALVES, 2003). A textura de geléias é um fator que interfere na sua comercialização. A força do gel é um parâmetro de avaliação objetiva que classifica a qualidade das geléias (GROSS, 1977).

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a estabilidade das antocianinas de uvas em sistema modelo de geléia e a atividade antioxidante deste. Avaliou-se paralelamente o tempo para extração dos pigmentos antociânicos (0, 2, 4 e 6 minutos) sob temperatura de 70°C. Determinou-se ainda os teores de polifenóis e de antocianinas totais no sistema modelo de geléia, bem como, o comportamento reológico deste sistema em diferentes temperaturas (45, 55 e 65°C).

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Antocianinas

2.1.1 Características gerais das antocianinas

Compostos fenólicos contribuem com a cor e a adstringência do suco de uvas tintas. Se atribui a estes compostos, a ação benéfica de regular a permeabilidade e a resistência dos vasos sanguíneos (RIZZON, MANFROI e MENEGUZZO, 1998).

Antocianinas são compostos fenólicos pertencentes à família dos flavonóides e diferenciam destes por absorver fortemente a luz visível; são os pigmentos que colorem as flores e frutas, raízes, hastes, folhas e sementes em azul, vermelho, cor-de-rosa ou laranja (DANGLES, WIGAND e BROUILLARD, 1982; BROUILLARD e DANGLES, 1993; SAONA-RODRIGUEZ, GIUSTI e WROLSTAD, 1998). São substâncias polihidroxi e polimetoxi derivadas do cátion flavilium, glicosídeos de antocianidinas (Figura 1). As antocianinas freqüentemente encontradas em alimentos são: cianidina, malvidina, delphinidina, perlagonidina, peonidina e petunidina (TIMBERLAKE, 1975).

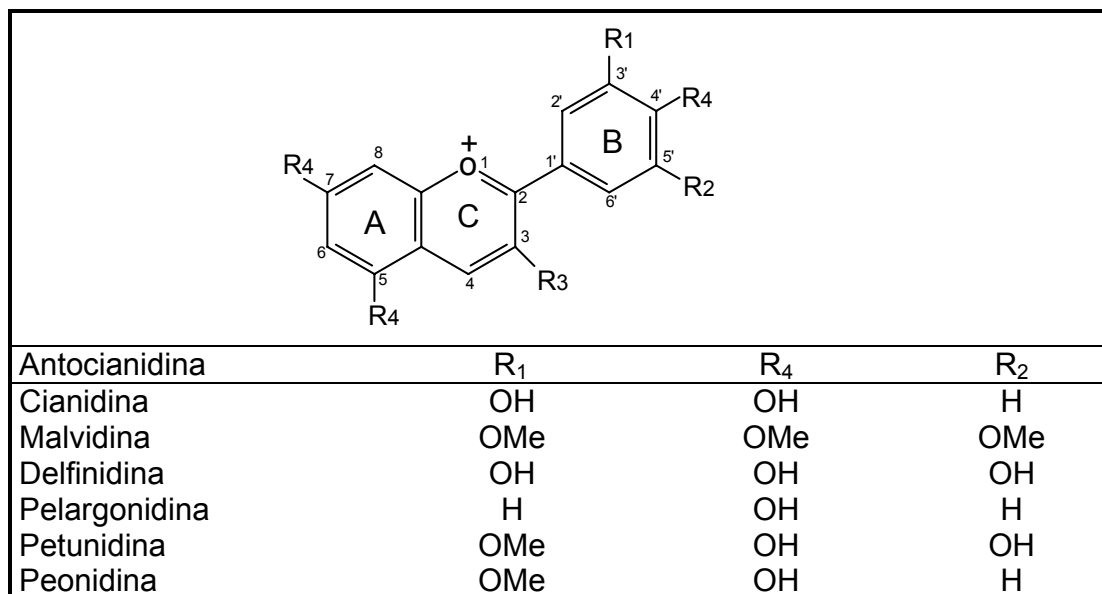


Figura 1 - Cátion flavilium e radicais ligantes ao anel B, caracterizando as principais antocianidinas de ocorrência em alimentos. Fonte: MAZZA e MINIATI (1993).

O cátion flavilium é deficiente em elétrons e conseqüentemente altamente reativo, instável e susceptível a ataques por vários reagentes nucleofílicos, incluindo água, peróxidos, dióxido de enxofre, entre outros. Esses ataques ocorrem principalmente nas posições C-2 e C-4, sendo que a posição C-4 parece ser a mais susceptível (VIGUERA e BRIDLE, 1999). A glicosilação das antocianidinas ocorre com mais freqüência nas posições C-3 (TIMBERLAKE e BRIDLE, 1975; BROUILLARD e DANGLES, 1993; MAZZA e MINIATI, 1993), C-5 e C-7 e mais raramente nas posições 3', 4' e 5', devido a impedimentos estéricos (BROUILLARD, 1982). A presença de um grupo glicosídico na posição C-3 do cátion flavilium (antocianina) proporciona maior estabilidade à cor quando comparado a antocianidina hidroxilada nesta mesma posição. Nesta última ocorre um rearranjo em seu equilíbrio quando em soluções aquosas conduzindo rapidamente para a forma carbinol (incolor) (TIMBERLAKE e BRIDLE, 1967 apud VIGUERA e BRIDLE, 1999). A mesma antocianina poderá ter diferentes cores,

dependendo do pH, do número de hidroxilas e metoxilas ligados à molécula, da presença de copigmentos, entre outros fatores (MAZZA e BROUILLARD, 1987).

2.1.2 Antocianinas de uvas

Antocianinas de uvas são baseadas em cinco agliconas, que diferem entre si pelos radicais de substituição no anel B. Segundo Wulf e Nagel (1978) que verificaram a distribuição percentual das antocianinas em uvas Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.), a malvidina 3-glicosídeo e derivados correspondem à aproximadamente, 70% dos pigmentos presentes.

Uvas *Vitis labrusca* são conhecidas por conter uma mistura de antocianinas aciladas e não aciladas mono e diglicosídios de antocianinas (GOLDY, BALLINGER e MANESS, 1986).

2.1.3 Estabilidade das antocianinas

A utilização de antocianinas na indústria de alimentos e cosméticos ainda é restrita devido à sua baixa estabilidade em meios aquosos e pH acima de 2,0. Diferentes fatores comuns ao processamento de alimentos podem contribuir significativamente na degradação da cor deste corante natural, entre estes pode-se citar pH, temperatura, luz, oxigênio e enzimas. O pH influencia na estabilidade das antocianinas; em meio ácido, a cor das antocianinas monoaciladas é determinada pela substituição no anel B da aglicona. Um aumento na coloração vermelha requer um maior grau de metoxilação, enquanto que a coloração azul exige maior grau de hidroxilação (OTT, 1992).

Estes equilíbrios podem ser afetados por vários fatores físico-químicos comuns ao processamento de alimentos, tais como alteração de temperaturas, presença de luz, entre outros. Geralmente, antocianinas apresentam a coloração vermelha (Figura 2) em baixos valores de pH, azul em valores de pH intermediários e incolor em valores de pH elevados. Em soluções aquosas, as antocianinas estão presentes como uma mistura de diversas moléculas: cátion flavilium (AH^+ = vermelho), pseudobase carbinol (B = incolor) e base quinoidal (A = azul) e chalcona (C = incolor à amarelada) (MAZZA e MINIATI, 1993).

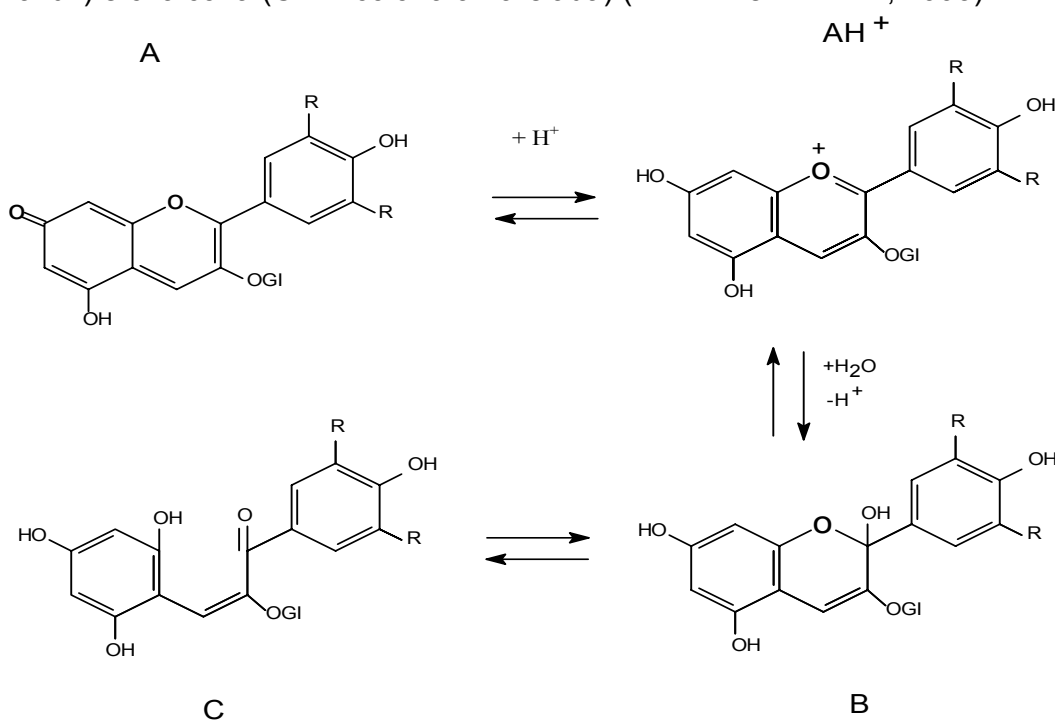


Figura 2 - Formas estruturais de antocianinas em equilíbrio em solução aquosa

Fonte: FRANCIS (1992).

A temperatura é um fator importante na degradação destes pigmentos. De acordo com Brouillard e Dubois (1977), o mecanismo de degradação das antocianinas pelo calor ocorre provavelmente devido à abertura do anel do cátion flavilium (AH^+) e sua conversão à forma chalcona (C), que é incolor (Figura 2). Essa degradação confere a formação de produtos de coloração marrom.

Normalmente, o aumento da temperatura causa um aumento logarítmico na destruição das antocianinas (MARKAKIS, 1982).

O efeito da temperatura sobre a decomposição da cor de antocianinas monoméricas (peonidina-3-glicosídeo e malvidina-3-glicosídeo) de cascas de uva Red Globe (*Vitis vinifera* L.) foi avaliado por Morais et al. (2002). Estes pesquisadores verificaram que a degradação das antocianinas foi significativamente dependente do tempo de estocagem e da temperatura. Para as soluções aquosas acidificadas (HCl 0,01%) de malvidina-3-glicosídeo, mantidas no escuro, verificou-se uma diminuição na concentração inicial (100%) para 35,3; 21,7 e 0% após 14 dias sob exposição às temperaturas de 24, 32 e 40°C, respectivamente.

Muitas pesquisas são feitas visando avaliar a aplicabilidade das antocianinas de uva como corante natural em alimentos. Gris et al. (2004), avaliaram a estabilidade e a viabilidade da aplicação de antocianinas de uva Cabernet Sauvignon em “sorbet”. As absorvâncias das amostras foram monitoradas durante 7 semanas. Os resultados demonstraram que a utilização desses pigmentos em “sorbet” é viável, apresentando tempo de meia vida de 8 meses e percentagem de retenção de cor de 87,7% ao final do experimento. Outro estudo realizado por Kuskoski, Bordignon-Luiz e Fett (2001), que estudaram a estabilidade de antocianinas obtidas de *Eugenia umbelliflora* Berg em iogurte. Através dos parâmetros cinéticos, estes pesquisadores concluíram que a utilização destes pigmentos em iogurte é viável e podem ser utilizados como substitutos potenciais de corantes artificiais. Bordignon-Luiz et al. (2006), também avaliaram em sistema modelo de iogurte, a influência da temperatura e outros fatores na estabilidade da cor de antocianinas de uva Isabel (*Vitis labrusca*). Estes pesquisadores verificaram um tempo de meia vida de 11.459 horas para estes pigmentos. Os resultados obtidos indicaram que estes pigmentos são estáveis quando aplicados neste alimento. Falcão et al. (2003), aplicaram

antocianinas extraídas da casca de uva Isabel e Cabernet Sauvignon em sistema modelo de bebida isotônica que foram mantidos no escuro e na presença de luz a 4 e 29°C. O aumento de temperatura degradou significativamente a cor dos pigmentos antociânicos. As antocianinas de uva Isabel obtiveram melhores resultados para a estabilidade do que as de uvas Cabernet Sauvignon, principalmente quando as soluções foram mantidas à 29°C. As amostras mantidas a 4°C apresentaram tempo de meia vida (horas) de 737 e 662 horas para antocianinas de uva Isabel e Cabernet Sauvignon respectivamente e quando estas foram mantidas a 29°C estes valores diminuíram para 330 e 159 horas. Os valores do tempo de meia vida das amostras indicaram que outros fatores além da temperatura devem ser controlados para viabilizar a aplicação deste corante natural em bebida isotônica, tais como a presença de luz.

Ochoa et al. (1999), avaliaram as características químicas e físicas de polpas de *raspberry*, bem como, o efeito da temperatura de estocagem (4, 20 e 37°C) sobre cor dos pigmentos antociânicos ao longo de 60 dias. Estes pesquisadores concluíram que os pigmentos antociânicos são degradados durante o armazenamento e praticamente desaparecem após 50 dias de armazenamento à temperatura de 37°C. A polpa de *raspberry* pasteurizada, obteve a cor mais estável e apresentou melhor aparência visual a 4°C. Kirca e Cemeroglu (2003) avaliaram, entre outros fatores, a influência de diferentes faixas de temperaturas sobre a estabilidade térmica de antocianinas de extratos brutos de laranjas pigmentadas (variedade *Moro*) preparados em diferentes concentrações finais de sólidos totais (11,2; 45 e 69 °Brix). A análise cinética dos dados sugeriu uma reação de primeira ordem para a reação de degradação das antocianinas. Para as antocianinas de extratos brutos concentrados até 45 °Brix, a exposição a temperaturas de 5, 20 e 37°C resultou em valores de $t_{1/2}$ de 55,7; 9,7 e 2,1 horas, enquanto que quando estas temperaturas foram elevadas para 70, 80 e 90°C, estes valores diminuíram para 3,4; 1,3 e 0,7 horas, respectivamente. Gradinaru et

al. (2003), confirmam uma cinética de reação de primeira ordem para a degradação térmica de antocianinas de *roselle* (*Hibiscus sabdariffa* L), avaliadas sem a adição de ácido clorogênico (AC), em solução aquosa, numa faixa de temperatura de 55-98°C. As antocianinas totais apresentaram tempos de meia vida de 25,4; 9,4; 3,9 e 2,2 horas quando submetidas a 55, 70, 85 e 98°C. Além da temperatura, a estabilidade das antocianinas é também geralmente influenciada negativamente pela luz, apresentam-se bastante instáveis quando expostas à luz visível ou raios UV (MARKAKIS, 1982). Antocianinas monoaciladas e diglicosiladas são mais estáveis que as monoglicosiladas (FRANCIS, 1989).

Falcão et al. (2004), avaliaram a estabilidade de antocianinas de uvas Cabernet Sauvignon frente a diversos fatores e verificaram a forte influência da luz na degradação dessas antocianinas. Amostras mantidas em pH 3,0 e a 29°C, apresentaram valor de tempo de meia vida de 128h e 1.015h, na presença de luz e no escuro, respectivamente.

O oxigênio pode degradar antocianinas através de um mecanismo de oxidação direta ou indireta, oxidando os constituintes do meio que reagem com as antocianinas (MARKAKIS, 1982).

Calvi e Francis (1978), estudaram a estabilidade das antocianinas de uvas “Concord” (*Vitis labrusca*) em sistemas de alimentos líquidos e sólidos e concluíram que o oxigênio foi um importante fator importante na degradação das antocianinas.

Em uvas maduras, a degradação das antocianinas é também atribuída à atividade de enzimas, principalmente antocianases e polifenoloxidasas (PPOs), (HUONG, YADA e TUNG 1955). As glicosidasas, que também estão naturalmente presentes na uva, são enzimas que hidrolisam o glicosídeo de antocianina, produzindo açúcar livre e aglicona. A alta instabilidade da aglicona resulta na transformação do cromóforo em produtos incolores (MARKAKIS, 1982).

A inativação da enzima polifenoloxidase é importante para preservar a cor das bagas da uva quando estas são esmagadas, para serem transformadas em doces e geléias. Na baga intacta, as enzimas e os seus substratos estão em compartimentos diferentes. Durante o esmagamento, estes compartimentos são destruídos e as enzimas entram em contato com os compostos fenólicos, oxidando-os com mais facilidade (SOUSA, RICARDO-DA-SILVA e LAUREANO, 2003).

2.1.4 Cálculos dos parâmetros de degradação

Para analisar a degradação dos pigmentos antociânicos em função do tempo, foram utilizados os cálculos da constante de degradação (k), tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) e percentagem de retenção de cor (%R) (MARTINEZ e GUEDES, 1998). A constante k e $t_{1/2}$ foram calculados de acordo com KIRCA e CEMEROGLU (2003), de acordo com as equações 1 e 2.

$$\ln (A_t/A_0) = -k \cdot t \quad (1)$$

$$t_{1/2} = -\ln 0,5 \cdot k^{-1} \quad (2)$$

Onde:

A_t = absorvância do tempo t

A_0 = absorvância no tempo zero

k = constante de degradação

t = tempo (horas)

A percentagem de retenção de cor foi avaliada de acordo com a Equação 3, segundo Katsaboxakis, Papanicolaou e Melanitou (1998).

(3)

$$A_t/A_0 \cdot 100 = \%R$$

Onde,

A_t = absorvância no tempo t

A_0 = Absorvância no tempo 0

%R = percentagem de retenção de cor

2.1.5 Análise química das antocianinas

Extração

A extração das antocianinas é o primeiro passo para determinação quantitativa das antocianinas em qualquer tipo de tecido de plantas (FULEKI e FRANCIS, 1968). Como estes pigmentos estão localizados nos vacúolos das células hipodérmicas (JACKMAN, YADA e TUNG, 1987), o procedimento de extração geralmente envolve o uso de solventes polares ácidos que desnaturam a membrana do tecido celular e simultaneamente dissolvem os pigmentos (GIUSTI e WROLSTAD, 2001).

As antocianinas são pigmentos hidrossolúveis que normalmente são extraídas dos vegetais com metanol contendo ácido clorídrico ou ácido fórmico. O etanol pode ser preferido quando pretende-se utilizar estes pigmentos em alimentos, pois seu potencial de extração é apenas levemente inferior ao metanol e pode-se evitar a toxicidade deste (Kuskoski et al. 2003).

Diversos estudos da aplicação de solventes em diferentes proporções de água são encontrados na literatura, tais, como acetona:MeOH:H₂O (Jackman, Yada e Tung, 1987), n-butanol:acetona(0-100%) (Ylmaz, 2006).

2.2 Viticultura – diferentes variedades

Duas características marcantes da vitivinicultura brasileira são a diversidade e a complexidade. Na verdade, temos diversas vitiviniculturas no país, cada uma com sua realidade climática, fundiária, tecnológica, humana e mercadológica. Entretanto, para qualquer uma delas, o cenário que se esboça neste início de século XXI é o de competição acirrada, tanto no mercado interno quanto no externo, exigindo grande esforço para o estabelecimento de um Programa Estratégico, com projetos e ações estruturais, que facilite a organização e oriente o estabelecimento de uma política setorial de desenvolvimento a curto, médio e longo prazo (EMBRAPA, 2003).

Em Santa Catarina a viticultura apresenta expressão econômica principalmente na Região do Vale do Rio do Peixe, ocupando uma área de 1.706,91 ha (EMBRAPA, 2001).

A variedade Isabel ou Isabella é uma híbrida espontânea da variedade Bailey, ou seja, um *Vitis labrusca* x *Vitis vinifera* L. (SOUZA, 1996). É provavelmente originária da Carolina do Sul (Sudeste dos Estados Unidos), onde foi multiplicada e difundida em 1816 pela princesa Isabella Gibbs, de onde provém seu nome. Uma das razões para seu cultivo expressivo tem sido a grande procura no mercado estadual e nacional por sucos de uvas (CVE, 2002). Além da variedade Isabel, predomina em Santa Catarina o cultivo de espécies híbridas e outras variedades americanas (*Vitis labrusca*), com destaque para a Niágara Branca, Rosada e a Bordô, sendo que aproximadamente 75% de sua produção, destina-se à elaboração de sucos e de vinhos de consumo (EMBRAPA, 2001).

Uma segunda variedade *Vitis labrusca* com uso na elaboração de vinhos tinto é a uva Bordô, esta variedade foi trazida para o Brasil em 1872, onde foi

cultivada primeiramente em São Paulo, sendo posteriormente introduzida em Minas Gerais e Rio Grande do Sul. É utilizada na produção de vinho tinto e de suco, sendo também utilizada como consumo *in natura* e, devido ao alto poder de seu mosto, para cortes com outros vinhos (SOUZA, 1996).

A uva Merlot juntamente com Cabernet Sauvignon e Cabernet Franc, constitui-se uma importante e tradicional *Vitis vinifera* L., utilizada para a elaboração dos melhores vinhos tintos finos do Sul. É uma cultivar produtiva, porém, bastante requerida pelo setor industrial brasileiro, a exemplo do que vem acontecendo em outros países vitícolas. Pode ser utilizada para a elaboração de vinho varietal ou para cortes com outros vinhos tintos (EMBRAPA, 2006).

A uva Refosco é uma *Vitis vinifera* L. uma das especialidades da região de Friuli, Itália. A cepa, originária do leste da França, se adaptou muito bem aos campos da Serra Gaúcha. O vinho produzido é varietal vigoroso de boa estrutura, de aromas intensos e de sabor dominado pela fruta, uma mescla de framboesa, ameixas e amêndoas. Apresenta tanicidade mas não excessiva (PANIZZON, 2006).

Segundo a Epagri até 1998 a produção de uvas do Estado de Santa Catarina constituía-se basicamente de uvas de origem americana e híbrida, as quais são importantes fontes de renda, principalmente dentro de um sistema de diversificação de culturas nas pequenas propriedades. A utilização desses tipos de uvas é, em sua maior parte, para elaboração de vinhos comuns, para o consumo de mesa e para elaboração de suco de uva. Em 1998 iniciou no estado o cultivo de variedades *V. vinifera*, com destaque para a cultivar Cabernet Sauvignon tanto no Vale do Rio do Peixe como no Planalto Sul catarinense, destacando os municípios de Tangará, Pinheiro Preto e Videira no vale e o município de São Joaquim no planalto (EPAGRI, 2001).

2.3 Hidrocolóides utilizados em alimentos

Hidrocolóides, colóides hidrofílicos ou gomas são polímeros solúveis em água que têm, principalmente, a propriedade de espessar, estabilizar ou gelificar sistemas aquosos. O homem primitivo já empregava plantas trituradas para melhor fixação de suas pinturas nas paredes das cavernas. No Oriente, há registros de 800 a.C. que mostram a utilização de algas marinhas na alimentação (GLICKSMAN, 1982). As gomas podem ser provenientes de plantas, sementes, sintéticas e microbiológicas. São obtidas com tratamentos químicos e enzimáticos de amido e celulose (DICKINSON, 2003).

A goma xantana (Figura 3) é um polissacarídeo microbiano produzido por linhagens de *Xanthomonas campestris*. Apresenta interações sinérgicas com outros hidrocolóides como goma locusta, guar e Konjac (NITSCHKE e RODRIGUES, 2001). Solúvel em água quente ou fria, podendo formar soluções viscosas mesmo em baixas concentrações, apresentam alta estabilidade, são resistentes a grandes variações de temperatura (RHÔNE-POULENC, 1986). É formada por unidades de β -D-glicose unidos através de ligações de β -1,4, possui uma cadeia lateral constituída por trissacarídeo, uma molécula de ácido glucorônico e duas moléculas de mannose (KATZBAUER, 1997).

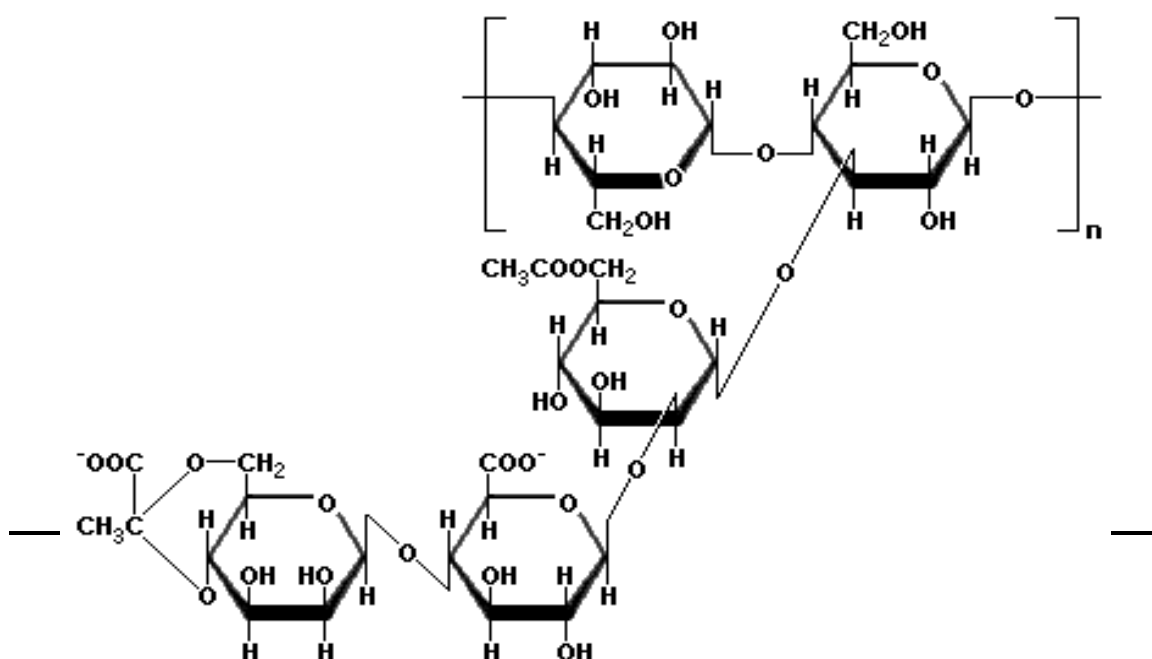
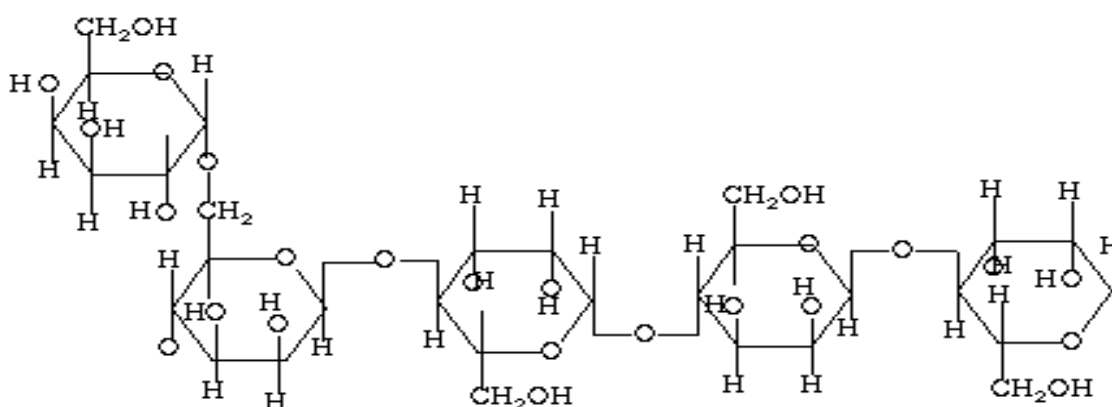


Figura 3 - Estrutura química da goma xantana.

A goma locusta (Figura 4) é obtida a partir de sementes de *Ceratonia siliqua*, a qual apresenta em peso 30-33% de casca, 42-46% de endosperma. É formada de uma cadeia principal de unidades de D-manopiranosose; unidas por ligações β -(1-4) á qual se ligam por ligações α -(1-6) resíduos de D-galactopiranosose. Os dois componentes na proporção 4:1 respectivamente. O endosperma das sementes de locusta é praticamente composto por galactomananas puras, é separado das sementes através de um processo que constitui da retirada da casca através de um tratamento com ácidos minerais, seguido de lavagem e secagem em estufas. Em seguida as sementes sem casca são trituradas e o embrião é separado do endosperma através da moagem e peneiramento do material (PANEGASSI, SERRA e BUCKERIDGE, 2000). Esta goma não forma gel, pode ser usada com outros polissacarídeos, visando retardar a sinerese em gel. A mistura de goma xantana e locusta confere um gel resistente e elástico (RHÔNE-POULENC, 1986).

**Figura 4** - Estrutura química da goma locusta.

2.4 Propriedades reológicas

Reologia é a ciência que estuda o escoamento e a deformação dos materiais. As determinações reológicas permitem que sejam obtidas informações sobre a forma como um determinado material reage quando submetido a forças externas (ALVES, 2003).

Conceitos específicos utilizados em medidas reológicas: a) fluxo: quando se aplica uma força de cisalhamento em um líquido este origina uma deformação b) tensão de cisalhamento: quantidade de força aplicada em uma determinada área do fluido. A força cisalhante aplicada em uma determinada área de um fluido em contato com um plano estacionário é a tensão de cisalhamento, matematicamente definida pela Equação 4; c) taxa de cisalhamento: é o gradiente de velocidade de cisalhamento por uma determinada distância, Equação 5 (BRASEQ, 2005).

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4)$$

Onde:

F = força aplicada na direção do escoamento (dinas)

A = área da superfície exposta ao cisalhamento (cm²)

$$\gamma = \frac{dv}{dx} = s^{-1} \quad (5)$$

Onde:

dv = diferença de velocidade entre duas camadas de fluido adjacentes (cm/s)

dx = distância entre elas (cm)

Os fluidos se classificam em Newtonianos e não-Newtonianos; Newton, considerou que a curva equivalente à sua Equação para um fluido ideal, seria uma linha reta com início na origem dos eixos. Portanto, os fluidos são Newtonianos quando a viscosidade só é influenciada pela temperatura e pressão. No

escoamento de um fluido Newtoniano, em regime laminar, existe uma proporcionalidade entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento. Uma única determinação experimental é suficiente para definir o único parâmetro reológico do fluido Newtoniano. A sua viscosidade é única e absoluta, pois a razão entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento é constante (MACHADO, 2002).

A propriedade física que traduz a resistência ao escoamento e que resulta do atrito interno entre as camadas de fluido é a viscosidade (η) (ALVES, 2003)

No modelo proposto por Newton (Equação 6) as tensões tangenciais num escoamento laminar são proporcionais à velocidade de deformação (ALVES, 2003).

$$\sigma = \eta \times \gamma \quad (6)$$

Onde:

σ = tensão de cisalhamento (Pa)

η = viscosidade (Pa s)

γ = taxa de cisalhamento (s^{-1})

A relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento define, de certo modo, o comportamento reológico dos líquidos considerados puramente viscosos. A Equação matemática entre estas duas variáveis é conhecida como Equação de fluxo, e a sua representação gráfica é conhecida como “curva de fluxo” (MACHADO, 2002).

Todo fluido, cuja relação entre a tensão cisalhante e taxa de cisalhamento não é constante, é denominado de não-Newtoniano, considerando ainda a temperatura e pressão constantes e o escoamento laminar. Esses fluidos são classificados conforme o aspecto da curva de fluxo e correlação com alguma Equação ou modelo matemático. A viscosidade desses fluidos, não é única e varia

com a magnitude da taxa de cisalhamento. Qualquer fluido não-Newtoniano pode ser definido pela relação, Equação 7:

$$\mu_a = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (7)$$

Onde:

σ = tensão de cisalhamento (Pa)

μ_a = viscosidade aparente (Pa s)

γ = taxa de cisalhamento (s^{-1})

A força do gel é um parâmetro de avaliação objetiva que classifica a qualidade das geléias. Testes subjetivos para determinar a aceitação de produtos são bastante utilizados (GROSS, 1977).

A viscosidade dos hidrocolóides podem ser significativamente afetada pela taxa de cisalhamento, temperatura, pressão e tempo de cisalhamento. Para fluidos Newtonianos, em temperatura e pressão constante, a viscosidade não varia com a taxa de cisalhamento (MARCOTTE, TAHERIAN-HOSHAHILI e RAMASWAMY, 2001).

Vários modelos matemáticos são utilizados para descrever o comportamento de fluxo de soluções de hidrocolóides, por exemplo, linear (Newtoniano ou Bingham), Lei da Potência (Ostwald-de-Waele) (Equação 8), Lei da Potência com limite de escoamento (Herschel- Bulkley) (Equação 9). O modelo matemático Lei da Potência é talvez o mais comumente utilizado para líquidos não-Newtonianos e é muito usado para descrever as propriedades de fluxo de líquidos em análises teóricas bem como em aplicações práticas de engenharia (BARNES, HUTTON e WALTERS 1989).

$$\sigma = K (\gamma)^n \quad (8)$$

Onde:

σ = tensão de cisalhamento (Pa)

γ = taxa de cisalhamento (s^{-1})

K = índice de consistência ($Pa \cdot s^n$; $dina \cdot s^n/cm^2$)

n = índice de comportamento ou de fluxo (adimensional)

O modelo matemático Herschel-Bulkley é também conhecido como fluido de potência com limite de escoamento ou fluido de potência modificado, este tem três parâmetros reológicos. Assim é denominado de modelo a três parâmetros (MACHADO, 2002), definido pela Equação 9 .

$$\sigma = \sigma_0 + K \gamma^n \quad (9)$$

Onde:

σ = tensão de cisalhamento (Pa)

σ_0 = limite de escoamento (Pa)

γ = taxa de cisalhamento (s^{-1})

K = índice de consistência ($Pa \cdot s^n$; $dina \cdot s^n/cm^2$)

n = índice de comportamento ou de fluxo (adimensional)

A viabilização do uso das gomas xantana e locusta em alimentos e a interação entre estas, está sendo estudado por vários pesquisadores alcançando bons resultados.

Gaspar, Laureano e Sousa (1998), estudaram o sistema gelificante de gomas gelana, xantana e locusta para a produção de geléia de suco de uva hipocalórica. Dentre as formulações testadas a geléia elaborada com 39,3% açúcar e 0,54% de gomas (xantana, locusta e gelana) foram que obtiveram os melhores resultados. Estas gomas, apresentaram similaridade com uma geléia de suco de uva elaborada com pectina BTM (baixo teor de metoxilação) quanto às

características de textura, coesividade, dureza e flexibilidade. Os resultados obtidos indicaram que as gomas avaliadas, podem ser utilizadas como substitutos da pectina para elaboração de geléias.

Um estudo realizado pelos pesquisadores Bresolin et al. (1997), que avaliaram o efeito sinérgico da mistura de goma xantana e galactomanas obtidas de sementes brasileiras (*Mimosa scabrella* e *Schizolobium parahybum*), com diferentes estruturas. A melhor interação foi observada com xantana:galactomanas de *Schizolobium parahybum*, diluídas em água. Os resultados mostraram que a interação dessas gomas ocorreu principalmente quando estas foram diluídas em água a temperatura de 80°C. Observou-se que ocorreu sinergismo entre a goma xantana e as galactomanas analisadas.

Carbonell, Costell e Durán (1991), estudaram o comportamento reológico de geléias, estas foram elaboradas utilizando diferentes frutas. A estrutura do gel foi analisada através do viscosímetro Rheomat. Observaram que o aumento da viscosidade foi proporcional ao aumento do conteúdo de fruta utilizado para na elaboração das geléias.

3 Referências Bibliográficas

ALVES, M. M. M. A reologia. In: de Castro, A. G. A química e a reologia no processamento dos alimentos. **Ciência e Técnica**. p. 37-61, 2003.

BARNES, H. A., HUTTON, J. F., WALTERS, K. Viscosity. In: **An introduction to rheology**. New York : Elsevier Applied Science, p.11-35, 1989.

BAYDAR, G.N., OZKAN, G., SAGDIC, O. Total phenolic contents and antibacterial activities of grape *Vitis vinifera* L. extracts. **Food Control**, v. 15, p. 335-339, 2003.

BORDIGNON-LUIZ, M. T., GAUCHE, C., GRIS, E. F., FALCÃO, L. D. Colour stability of anthocyanins from Isabel grapes (*Vitis labrusca* L.) in model systems. **LWT - Food Science and Technology**, " In press" 2006.

BRASEQ- Brasileira de equipamentos Ltda. Viscosidade e reologia: noções básicas. Acesso em 2006. Disponível em: <<http://www.braseq.com.br/pdf/brookfield.pdf>>

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Resolução da Diretoria Colegiada RDC nº 272, de 22 de setembro de 2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Delegacia Federal da Agricultura de Santa Catarina. Cadastro vitícola do Vale do Rio do Peixe. Florianópolis, DAS/EPAGRI, 310, 2001.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Delegacia Federal da Agricultura do Estado do Rio Grande do Sul. Cadastro vitícola do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS: SDR-DENACOOP/EMBRAPA-CNPUV/EMATER-RS/FECOVINHO, 2006, 43p.

BRESOLIN T. M., SANDER, P. C., REICHER, F., SIERAKOWSKI, M. R., RINAUDO, M. E., GANTERB, J. L. M. S. Viscometric studies on xanthan and galactomannan systems, **Carbohydrate Polymers**, v. 3, n. 3, p. 131-138, 1997.

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

BROUILLARD, R ; DANGLES, O. 1993. **The Flavonoids. Advances in research since 1986**. In: HARBORNE, J. B., London:Chapman & Hall Ltda, p. 565-588.

BROUILLARD, R. **Anthocyanins as food colors**. In: MARKAKIS, P. New York: Academic Press, 1982 p. 1-38.

BROUILLARD, R.; DUBOIS, J. E. Mechanism of the structural transformations of anthocyanins in acidic media. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 5, p. 1359-1364. 1977.

CALVI, J. P., FRANCIS, F. J. Stability of concord grape (*V. labrusca*) anthocyanins in model systems. **Journal of Food Science**, v. 43, n. 5, p. 1448-1456, 1978.

CARBONELL, E., COSTELL, E., DURÁN, L. Rheological behaviour of shared jams. Relation with content. **Journal Texture Stud. Westport**, v. 22, n. 1, p. 33-34, 1991.

CVE- Escola Agrotécnica Federal Presidente Juscelino Kubitschek. Disponível em: <www.tche.br/agrotecnica>. Acesso: 10/12/2004.

CRUESS, W. V. **Produtos industriais de frutas e hortaliças**. São Paulo: Edgard Blucher, v. 1, p. 410-446, 1973.

DANGLES, O., WIGAND M. C., BROUILLARD, R. Anthocyanin anti-copigment effect. **Phytochemistry**, v. 31, n. 11, p. 3811-3812, 1982.

DELGADO-VARGAS, F., JIMÉNEZ, A. R., PAREDES-LÓPEZ, O. Natural pigments: carotenoids anthocyanins and betalains-characteristics, biosynthesis, process-ing and stability. **Critical Reviews in Food and Nutrition**, v. 3, n. 40, p.173-289, 2000.

DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**, v. 17, p. 25-39, 2003.

EPAGRI (Empresa de Pesquisa e Extensão Agropecuária de Santa Catarina) Normas técnicas para o cultivo da videira em Santa Catarina. Florianópolis: Epagri, 50p., 1998.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). Ministério da Agricultura Embrapa uva e vinho. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>> Acesso 20/11/2005.

FALCÃO, L. D., GAUCHE, C., BARROS, D., PRUDÊNCIO, E. S., GRIS, E. F., SANT'ANNA, E. S., OGLIARI, P. J., LUIZ, M. T. B. Stability of anthocyanins from grape (*Vitis vinifera* L.) skins with tannic acid in a model system. **Italian Journal of Food Science**, v. 16, n. 3, p. 323-332, 2004.

FALCÃO, L. D., GAUCHE, C., PRUDÊNCIO, E., GRIS, E. F., SANT'ANNA, E., FETT, R., LUIZ, M.T. B. Aplicação de antocianinas de uvas Isabel e Cabernet Sauvignon como corante natural em bebida isotônica. In: **5º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos**, v. 1, 2003, Campinas, SP. **Anais...** Campinas: Unicamp, 2003.

FEDUCHY, E. **Les anthocyanes, nature caractéristiques et dosage**. Bull. Off. In. Vin., Paris, n. 495, p. 423-433, 1972.

FMC Corporation/Marine Colloids Division. **Water gelling properties of carrageenan**. ed. Philadelphia, 16p., 1988.

FRANCIS, F. J. Food colorants: Anthocyanins. CRC Critical reviews. **Food Science and Nutrition**, v. 28, p. 273-314. 1989.

FRANCIS, F. J. A new group of foods colourants. **Food Science & Technology**, v. 3, p. 27-30, 1992.

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

GANTER, J. L. M. S., ZAWADZKI-BAGGIO, S. F., LEITNER, S. C., SIERAKOWSKI, M. R., REICHER, F. Structural studies on galactomannans from Brazilian seeds. **Journal Carbohydrate Chemistry**, v. 12, n. 6, p. 753-767, 1993.

GASPAR, C., LAUREANO, O., SOUSA, I. Production of reduced-calorie grape juice jelly with gellan, xanthan e locust bean gums: sensory and objective analysis of texture. **Z. Lebensm Unters Forsch**, v. 206, p. 169-174, 1998.

GIUSTI, M. M., WROLSTAD, R. E. Characterization and measurement of anthocyanins by uv-visible spectroscopy. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**. New York: John Willey & Sons, 2001.

GLICKSMAN, M. Origins and classification of hydrocolloids. In: Glicksman, M., ed **Food hydrocolloids**. Boca Raton: CRC Press, v.1, p. 3 -18, 1982.

GRADINARU, G., BILIADERIS, C. G., KALLITHRAKA, S., KEFALAS, P., GARCIA-VIGUERA, C. Thermal stability of Hibiscus sabdariffa L. Anthocyanins in solution and solid state: effects of copigmentation and glass transition. **Food Chemistry**, v. 83, p. 423-436, 2003.

GOLDY, R. G., BALLINGER, W. E., MANESS, E. P. Fruit anthocyanin content of some Euvitis times Vitis rotundifolia hybrids. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, v. 111, n. 6, p. 955-960, 1986.

GRIS, E. F., FALCÃO, L. D., FERREIRA, E. A., BORDIGNON-LUIZ, M. T. Avaliação do tempo de meia vida de antocianinas de uvas Cabernet Sauvignon

em Sorbet. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**. v. 22, n. 2, p. 376-386, 2004.

GROSS, D.R. Fruit preserves and jellies. In: **Elements of food technology**. Desrosier, N. W. ed. Westport, AVI, p. 307-313, 1977.

HAGIWARA, A., MIYASHITA, K., NAKANISHI, T. Pronounced inhibition by a natural anthocyanin, purple corn color, of 2-amino-16-phenylimidazo (4,5-b) pyridine (PhIP)-associated colorectal carcinogenesis in male F344 rats pretreated with 1,2-dimethylhydrazine. **Cancer Letters**, v. 171, p. 17-25, 2001.

HERALD, C. *Locust/carob bean gum*. In: Glicksman, M. **Food Hydrocolloids**. Boca Raton: CRC Press, p. 161-170, 1986.

HEREDIA, F. J., ARICHA, E. M. F., GONZALO, J. C. R., VICARIO, I. M., BUELGA, C. S. Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes-I. pH effect. **Food Chemistry**, v. 63, n. 4, p. 491-498, 1998.

HIGIRO, J., HERALD, T. J., ALAVI, S. Rheological study of xanthan and locust bean gum interaction in dilute solution. **Food Research International**, v. 39, p. 165-175, 2005.

HUONG, H. T. Decoloration of anthocyanins by fungal enzyme. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 3, p. 141-145, 1955.

JACKMAN, R. L., YADA, R. Y., TUNG, M. A. A review: Separation and chemical properties of anthocyanins used for their qualitative and quantitative analysis. **Journal of Food Biochemistry**, v. 29, p. 279-308, 1987.

KATZBAUER, B. Properties and applications of xanthan gum. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 81-84, 1997.

KATSABOXAKIS, K., PAPANICOLAOU, D., MELANITOU, M. Stability of pigmented orange anthocyanins in model and real food system. **Italian Journal Food Science**, v. 10, n. 1, p. 17-25, 1998.

KELCO BIOPOLYMERS, Tadworth- Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC **Xanthan gum**. Monsanto ed., capítulo 6, 2000.

KIRCA, A., CEMEROGLU, B. Degradation kinetics of anthocyanins in blood orange juice and concentrate, **Food Chemistry**, v. 81, p. 583 – 588, 2003.

KUSKOSKI, E.M., BORDIGNON-LUIZ, M. T., FETT, R. Estudo da estabilidade de antocioninas de *Eugenia umbelliflora* Berg. em iogurte. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**. v. 56, n. 322, p. 33-35, 2001.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e escoamento de fluidos - Ênfase na indústria de petróleo**. Interciência: Rio de Janeiro, p.250, 2002.

MARCOTTE, M., A. R., TAHERIAN HOSHAHILI, RAMASWAMY, H. S. Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. **Food Research International**, v. 34, p. 695-703, 2001.

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

MARTINEZ, J., GUEDES, M. C. Betalaínas: desnitrificação e estudo da estabilidade em alimentos processados. *In: Anais... 2º Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de alimentos*, Rio de Janeiro, p. 1101-1104, 1998.

MAZZA, G., MINIATI, E. **Anthocyanins in fruits, vegetables and grains**. Boca Raton, : CRC Press Inc., 362p., 1993.

MAZZA , G., BROUILLARD, R. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. **Food Chemistry**, v. 25, p. 207-225, 1987.

METIVIER, R. P., FRANCIS, F. J., CLYDESDALE, F. M. Solvent extraction of anthocyanins from wine pomace. **Journal of Food Science**, v. 45, p. 1099 –1100, 1980.

MORAIS, H., RAMOS, C., FORGÁCS, E., CSERHÁTI, T., OLIVEIRA, J. Influence of sotrage conditions of monomeric anthocyanins studied by reversed-phase high-performance liquid chromatography. **Journal of Chormatography B**, v. 770, p. 297-301, 2002.

NITSCHKE, M., RODRIGUES,V. Formulação de meios de cultivo à base de soro de leite para a produção de goma xantana por *X. campestris* C7L. **Ciência e Tecnologia em Alimentos**. v. 21, n. 1, p. 83-84, 2001.

OTT, D. B. **Manual de laboratório de ciencia de los alimentos**. Zaragoza: Acribia S. A., p. 168-174, 1992.

PANEGASSI, V. R., SERRA, G. E., BUCKERIDGE, M. S. Potencial tecnológico do galactomanano de sementes de faveiro (*dimorphandra mollis*) para uso na

indústria de alimentos. **Ciência e Tecnologia em Alimentos**. v. 20, n. 3, p. 406-415, 2000.

PANIZZON, 2006. Acesso em 13/03/2006. Disponível em: <www.imigrantesbebidas.com.br>

RIZZON, L. A., MANFROI, V., MENEGUZZO, J. **Elaboração de suco de uva na propriedade vinícola**. Bento Gonçalves. EMBRAPA, n. 22, 1998.

RHÔNE-POULENC Rhodigel: **Gomme xanthane qualité alimentaire**. Coubevoie, Rhône-Poulenc, s. d., 0-20, Catálogo RP.SC.BIO.86.47.1, 1986.

SAONA-RODRIGUEZ, L. E., GIUSTI, M.M., WROLSTAD, R. E. Anthocyanin pigment composition of red-fleshed potatoes. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 3, p. 458-463, 1998.

SOUSA, I., RICARDO-DA-SILVA, LAUREANO, O. Inativação da enzima polifenoloxidase em bagos de uva para preservação da cor e dos compostos fenólicos em produtos derivados de uva. In: **X Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia**, n. 10, p. 105-113, 03 a 05 dez. 2003, Bento Gonçalves, RS. **Anais...** Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2003. p.190.
SOUZA, J. I. **Uvas para o Brasil**. Piracicaba: FEALQ, 791p., 1996.

TAIZ, L., ZEIGER, E. Surface protection and secondary defense compounds. **Plant physiology**. New York: Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 1991: 320-345.

TIMBERLAKE, C.F., BRIDLE, P. **The anthocyanins**. In: The flavonoids. London: Chapman e Hall, 1975. p. 215-266.

TOLEDO, R. T. **Fundamentals of Food Process Engineering**. 2ª ed. An Aspen Publications Inc.: Gaithersburg, MD., 1999.

VIGUERA, C. G., BRIDLE, P. Influence of structure on colour stability of anthocyanins and flavylum salts with ascorbic acid. **Food Chemistry**, v. 64, p. 21-26, 1999.

WANG, C. J., WANG, J. M., WEA, L. L., CHIA, Y. C., CHOU, F.P., TSENG, T. H. Protective effect of Hibiscus anthocyanins against *tert*-butyl hidroperoxide-induced hepatic toxicity in rats. **Food and Chemical Toxicological**, v. 38, p. 411-416, 2000.

WULF, L. W., NAGEL, C. W. High-pressure liquid chromatographic separation of anthocyanins of vitis vinifera. **American Journal Enology Viticulture**, v. 29, n. 1, p. 42-49, 1978.

YLMAZ, Y., TOLEDO, R. T. Oxygen radical absorbance capacities of grape/wine industry by products and effect of solvent type on extraction of grape seed polyphenols. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, p. 41-48.

CAPÍTULO 2

ESTABILIDADE DAS ANTOCIANINAS DE UVAS MERLOT (*Vitis vinifera* L.) E COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SISTEMA MODELO DE GELÉIA

Estabilidade das antocianinas de uvas Merlot (*Vitis vinifera L.*) e comportamento reológico de sistema modelo de geléia

Resumo

Antocianinas são responsáveis pela coloração de uvas tintas, são facilmente degradadas por vários mecanismos de reação, afetadas pelo oxigênio, enzimas, pH e temperatura, entre outras variáveis. A influência do tempo na extração de pigmentos antociânicos de uvas Merlot *Vitis vinifera L.* foi avaliada utilizando quatro tratamentos (0, 2, 4 e 6 minutos) e temperatura de 70°C. Um sistema modelo de geléia (SMG) foi elaborado utilizando extrato de uva Merlot e polissacarídios (xantana e locusta) em diferentes temperaturas de elaboração 45, 55 e 65°C. A estabilidade dos pigmentos antociânicos e o comportamento reológico do sistema modelo de geléia foram estudados. Calculou-se o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), constante de degradação (k) e percentagem de retenção de cor (%R) para o estudo da estabilidade. Para o comportamento reológico foram determinadas as constantes através das relações matemáticas Lei da Potência e Herschel-Bulkley. O tratamento 6 resultou uma melhor extração dos pigmentos antociânicos. O SMG elaborado utilizando temperatura de 45°C apresentou o melhor resultado de $t_{1/2}$. Observou-se que com o aumento da temperatura de elaboração do sistema modelo de geléia, ocorreu um aumento no índice de consistência $K(\text{Pa s}^n)$ nos dois modelos matemáticos e um aumento no limite de escoamento do sistema, determinado pelo modelo de Herschel-Bulkley.

Palavras-chave: *Vitis vinifera L.*, antocianinas, comportamento reológico.

Legenda

LBG- Goma locusta

$t_{1/2}$ - tempo de meia vida (horas)

%R - percentagem de retenção de cor (%)

k - constante de degradação (s^{-1})

γ - taxa de cisalhamento (s^{-1})

σ - tensão de cisalhamento (Pa)

σ_0 - limite de escoamento (Pa)

K - coeficiente de consistência ($Pa s^n$)

η - viscosidade aparente (Pa s)

n - índice de comportamento de fluxo (adimensional)

m/v - massa / volume

1 Introdução

A cor é um atributo importante em vinhos e em outros produtos que utilizam uva para sua elaboração, como licores, doces e geléias (SOUSA et al., 2003). Antocianinas são um grupo de pigmentos reponsáveis pela coloração de flores e frutas em azul, vermelho, cor-de-rosa ou laranja. São glicosídeos, polihidroxi e polimetoxi derivados de 3,5,7,3- tetrahidroxi cation flavilium, pertencem a família dos flavonóides. A deficiência de elétrons do cátion flavilium faz com que as agliconas livres (antocianidinas) sejam altamente reativas (MAZZA e MINIATI, 1993). Antocianinas de uvas são baseadas em cinco agliconas, que diferem entre si pelos radicais de substituição no anel B. Elas ocorrem como 3-glicosídeos nas variedades *Vitis vinifera* (HEREDIA et al., 1998). Uvas *Vitis labrusca* são conhecidas por conter uma mistura de antocianinas aciladas e não aciladas mono e diglicosídeos de antocianinas comuns (GOLDY et al., 1986).

A concentração de antocianinas em uvas pode variar de 30 à 750 mg/100g, de acordo com a variedade, safra e fatores ambientais (BRIDLE e

TIMBERLAKE, 1997). As antocianinas podem ser fonte de pigmento para indústria de alimentos, embora atualmente a dificuldade do uso destas na indústria é devida a baixa estabilidade que apresentam.

Estes pigmentos possuem atividades bioquímicas e farmacológicas, que podem estar correlacionadas com a habilidade de capturar radicais livres e inibição da peroxidação lipídica (TSUDA et al., 1994; SATUÉ-GRACIA et al., 1997), despertando ainda mais o interesse da aplicação destes corantes em alimentos. A dificuldade do uso destes pigmentos na indústria de alimentos é devida a baixa estabilidade, que depende extremamente das condições de processamento; tais como o pH, luz, oxigênio, enzimas e altas temperaturas podem degradar significativamente a cor das antocianinas (BROUILLARD, 1982). Pesquisas têm demonstrado que o uso de altas temperaturas é um dos principais fatores responsáveis pela perda da cor destes pigmentos (BROUILLARD e DUBOIS, 1977; DYRBY et al., 2001; MORAIS et al., 2002; KIRCA e CEMEROGLU 2003; GRADINARU et al., 2003; FALCÃO et al., 2004; GRIS et al., 2005).

Polissacarídeos são comumente utilizados na indústria de alimentos para controle das propriedades reológicas. Xantana é um polissacarídeo produzido pela fermentação aeróbica do *Xanthomonas campestris*. É bastante empregada em alimentos por apresentar características especiais como: alta viscosidade em baixas concentrações (HIGIRO et al., 2006); solubilidade e estabilidade em sistemas ácidos e interação com outras gomas, como as galactomananas, conferindo aumento da viscosidade e formação do gel (FENNEMA, 1996; RAMÍREZ et al., 2002; KAYACIER e DOGAN (2006). A goma locusta (LBG) é uma galactomanana, obtida do endosperma da semente de *Ceratonia siliqua L.* A interação sinérgica entre xantana e LBG em solução diluída foi confirmada em estudos de HIGIRO et al. (2005). Dados reológicos são muito importantes na indústria de alimentos, para determinar a funcionalidade de ingredientes no desenvolvimento de produtos, no controle de qualidade, avaliação de textura e correlação com análise sensorial, estabilidade e aceitação do produto pelo consumidor (ABUL-JDAYIL et al., 2002; RAO, 1999). Temperatura e concentração

são variáveis, que afetam consideravelmente as propriedades reológicas (RAO, 1999).

Os objetivos deste trabalho foram: 1) determinar o melhor tempo para a extração dos pigmentos antociânicos de uva Merlot (*Vitis vinifera L.*); 2) avaliar a estabilidade de antocianinas em sistema modelo de geléia (SMG) elaboradas utilizando diferentes temperaturas (45, 55 e 65°C); 3) avaliar o comportamento reológico dos SMGs.

2 Material e métodos

2.1 Material

O estudo foi realizado utilizando uva tinta Merlot (*Vitis vinifera L.*) da safra de 2004, que foi gentilmente cedida pela Empresa de Pesquisa e Extensão Agropecuária de Santa Catarina (EPAGRI), Estação Experimental de São Joaquim (altitude 1415 m), Santa Catarina, Brasil. As amostras foram lavadas em água corrente e posteriormente submetidas ao seguinte processo: tratadas em uma solução de hipoclorito de sódio (200ppm), emergidas em água quente (100°C) por três minutos e posteriormente colocadas em um banho de gelo Gaspar et al. (1998). As frutas inteiras foram pesadas em balança analítica (Sartorius AG, Gottingen, Germany), congeladas em congelador de placas (Frigostrella, São Paulo) e conservadas a -18°C. O polissacarídeo xantana foi gentilmente doado pela empresa Allimentus/Chapecó/SC e locusta pela empresa Kerry do Brasil, o sorbato de potássio, frutose e etanol absoluto (Vetec), ácido cítrico monohidratado (Nuclear) e o aspartame (FINN).

2.2 Métodos

2.3 Extração e estudo da estabilidade dos pigmentos antociânicos

Cem gramas de uvas foram amassadas e transferidas para copos de Becker com o auxílio de 20 mL de solução de ácido cítrico 6% m/v, obtendo-se pH final 3,0 (pHmetro (MP 220 Metler–Toledo). As amostras foram mantidas à temperatura de 70°C em banho termostatizado (De Leo, Porto Alegre-RS-Brasil), durante 0, 2, 4 e 6 minutos; estas foram designadas como tratamento zero, 2, 4 e 6 respectivamente. O extrato obtido foi filtrado em papel Whatman n. 2. O melhor tempo de extração foi definido através das espectrofotométricas (540 nm). Monitorou-se a absorvância das soluções na faixa visível do espectro (UV-Visível Hitachi U2010) (CA, USA), no comprimento de onda máximo para absorção dos pigmentos antociânicos (540nm), até ser observado 50% dos valores de absorvância inicial. Etanol foi utilizado como branco (Giusti, Saona- Rodríguez e Wrolstad, 1999; Fuleki e Francis, 1968). As leituras foram realizadas a cada dois dias. A determinação dos sólidos solúveis totais do extrato obtido, foi realizada à 25°C utilizando refratômetro de Abbe (MARCONI, São Paulo).

O SMG (goma xantana 0,7%, goma locusta 0,2%, sorbato de potássio 0,1%, aspartame 2% e frutose 1%), foi elaborado à 55°C, pré-hidratado com 20 mL de água deionizada e adicionado do extrato antociânico.

A estabilidade dos pigmentos antociânicos em SMG, extraídos sob diferentes tempos de extração (tratamentos zero, 2, 4 e 6), foi avaliada espectrofotometricamente até 50% de degradação dos pigmentos. As amostras foram mantidas em temperatura ambiente (23°C) na presença de luz fluorescente (lâmpada 40 W, ~ 2.500 lumens).

O extrato utilizado para estudo da estabilidade em SMG foi aquele que obteve os melhores resultados de estabilidade na avaliação dos diferentes tempos de extração. Para avaliar a influência da temperatura de elaboração do SMG sobre o comportamento reológico e estabilidade dos pigmentos antociânicos, foi utilizado três temperaturas: 45, 55 e 65°C; estas amostras foram designadas como tratamento 45, 55 e 65 respectivamente. As amostras foram mantidas à temperatura ambiente (23°C), sob luz fluorescente (lâmpada 40 W~2.500 lumens) até que 50% dos pigmentos estivessem degradados.

Para estudo da estabilidade dos pigmentos antociânicos em função do tempo no SMG, 2,0 g de amostra foi adicionada de 10 mL de etanol e posteriormente centrifugada a 8,000 rpm (Janetzki K-24, Germany) por 30 minutos. O sobrenadante foi filtrado em papel filtro Whatman n.02 (Bedford, MA). As leituras de absorvância foram realizadas no comprimento de onda de máxima absorção para os pigmentos antociânicos na faixa visível do espectro (540nm). A constante de degradação (k), ($\ln(A_t / A_0) = -k \cdot t$) e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) ($t_{1/2} = -\ln 0,5 \times k^{-1}$), foram calculados, onde: t = tempo (horas), A_t = Absorvância do tempo t , A_0 = Absorvância inicial do tempo zero, os valores foram calculados segundo Kirca e Cemeroglu (2003). A percentagem de retenção de cor (%R), ((Abs do tempo t /Abs do tempo zero) 100= %R), foi calculada de acordo Katsaboxakis, Papanicolaou e Melanitou (1998).

O experimento foi realizado com três repetições. Realizou-se análise de variância dos valores de $t_{1/2}$, k e %R (ANOVA/MANOVA) utilizando o software STATISTICA versão 6.0 (2001) e quando detectada diferença significativa ao nível de 95% de confiança aplicou-se o teste de Tukey (HSD).

2.4 Comportamento reológico do SMG

O comportamento reológico do SMG para cada tratamento (45, 55 e 65) foi realizado com um reômetro rotacional tipo Searle, com cilindros concêntricos (Brookfield, modelo RVDV-III ultra). Foi utilizado um adaptador de pequenas amostras e o sensor SC4-27. Após acondicionamento na câmara de amostra, estas foram deixadas em repouso na temperatura teste de 23°C por cerca de 15 minutos para eliminar o histórico de cisalhamento da amostra. O comportamento das curvas de fluxo para o sistema modelo de geléia submetido a diferentes tratamentos foi ajustado pelos de Lei da Potência ($\sigma = K (\gamma)^n$) (ABU-JDAYIL et al., 2002) e Herschel-Bulkley ($\sigma = \sigma_0 + K \gamma^n$) (ABU-JDAYIL et al., 2001) onde σ é a tensão de cisalhamento (Pa), γ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}), σ_0 é o limite de

escoamento calculado por extrapolação, as constantes K e n são o índice de consistência e índice de comportamento de fluxo, respectivamente.

3 Resultados e Discussão

3.1 Extração e estabilidade dos pigmentos antociânicos

O espectro de absorção de antocianinas do extrato de uva (19°Brix) na faixa visível do espectro (Figura 1), foi obtido utilizando diferentes tempos de extração. Observou-se que o tratamento 6, apresentou o maior valor de absorvância no comprimento de onda de máxima absorção, indicando que no tempo de 6 minutos foi extraído maior quantidade de pigmentos.

O tratamento zero (não submetido ao tratamento térmico) apresentou os menores valores de absorvância seguido do tratamento 2, 4 e 6, indicando que o aumento do tempo de exposição à temperatura de 70°C influenciou positivamente a extração dos pigmentos antociânicos da uva Merlot.

Este resultado está de acordo com Takeda, Inomata, Matsuoka, Hikuma e Furusaki (2003) que estudaram a aplicação de tratamento térmico no sistema de produção de antocianinas, utilizando cultura de células de morangos. O tempo de tratamento térmico (0 - 90 minutos) e a concentração de antocianinas extraídas foi estudado utilizando HPLC. O estudo indicou que a extração das antocianinas aumentou após 45 minutos de exposição ao tratamento térmico (45°C), indicando que a liberação destas depende do tempo de exposição ao calor.

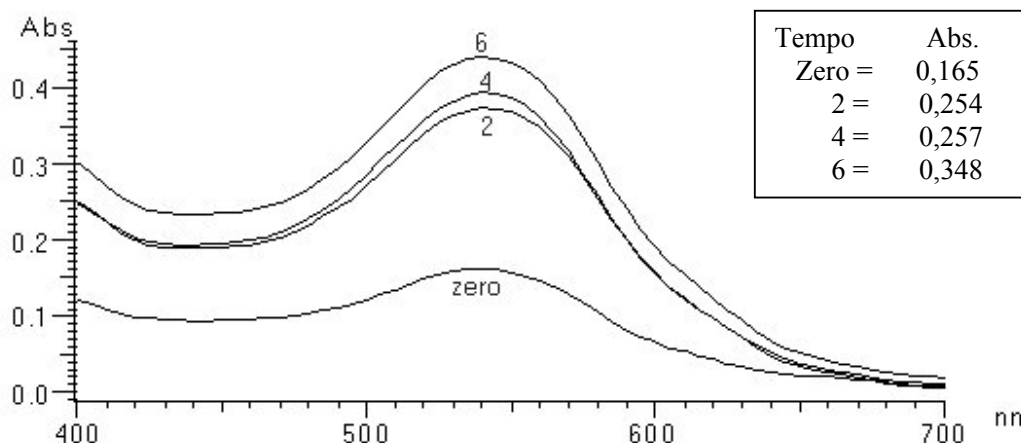


Figura 1 - Espectro Visível do extrato de antocianinas de uva Merlot ($\lambda = 540 \text{ nm}$) submetido a diferentes tempos de extração (temperatura de 70°C), tratamento zero = não submetido ao tratamento térmico; tratamento 2 = 2 minutos; tratamento 4 = 4 minutos; tratamento 6 = 6 minutos.

A avaliação da estabilidade dos pigmentos antociânicos em SMG mostrou que não houve diferença entre os valores de %R e $k t^{1/2}$ dos extratos de uva Merlot referentes aos tratamentos zero, 2 e 4, ($p > 0,05$). Este resultado foi similar ao encontrado por Sousa et al. (2003), que avaliaram a cor do suco de uva Napoleão (*Vitis vinifera L.*) por colorimetria e verificaram que a exposição dos cachos de uva a vapor fluente em diferentes tempos de 0 a 4 minutos, não conferiu efeito significativo sobre a cor do suco obtido (valores C^* e h^*).

Através da análise de variância e teste de Tukey verificou-se que o tratamento 6 conferiu %R e $t^{1/2}$ significativamente superior às demais amostras ($p = 0,01$) e obteve menor valor de k para a reação de degradação dos pigmentos antociânicos no sistema modelo de geléia.

A Tabela 1 apresenta os valores da constante de degradação (k) de primeira ordem, do $t^{1/2}$ e da %R dos pigmentos antociânicos em SMG para os tratamentos 0, 2, 4, 6 (70°C).

Tabela 1 - Valores de tempo de meia vida ($t_{1/2}$), constante de degradação (k) e percentagem de retenção de cor (%R) dos pigmentos antociânicos em sistema modelo de geléia, pH 3,0 mantidos na presença de luz (23°C) submetidos a diferentes tempos de extração (55°C).

Tratamento (minutos de exposição a 70 °C)	$t_{1/2}$ (horas)	k (s ⁻¹)	%R
Zero	216 ^a	3,06 x 10 ^{-3 a}	50 ^a
2	218 ^a	3,03 x 10 ^{-3 a}	62 ^a
4	223 ^a	3,00 x 10 ^{-3 a}	65 ^a
6	351 ^b	1,97 x 10 ^{-3 b}	75 ^b

*Letras diferentes em uma mesma coluna apresentam diferença estatística entre si (Tukey HSD p<0,05).

Para avaliar a influência da temperatura na estabilidade dos extratos antociânicos, foram elaborados SMGs utilizando o extrato referente ao tratamento 6 e temperaturas de 45, 55 e 65 °C. A Tabela 2 apresenta os valores da constante de velocidade (k) e $t_{1/2}$ dos pigmentos antociânicos em SMG.

Tabela 2 - Valores de tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e constante de degradação (k) dos pigmentos antociânicos em sistema modelo de geléia elaborados a 45, 55 e 65°C,

Temperatura (°C)	$t_{1/2}$ (horas)	k (s ⁻¹)
45	746 ^a	1,3 x 10 ^{-3 a}
55	473 ^{a, b}	1,5 x 10 ^{-3 a}
65	287 ^b	2,5 x 10 ^{-3 a}

utilizando 6 minutos à 70°C para extração dos pigmentos.

*Letras diferentes em uma mesma coluna apresentam diferença estatística entre si (Tukey HSD, p<0,05). Tratamento 45, 55 e 65, corresponde a temperatura de elaboração de 45°C, 55°C e 65°C, respectivamente.

O tratamento 55 não diferiu significativamente dos tratamentos 45 e 65 ($p > 0,05$). Os tratamentos 45 e 65 apresentaram diferença significativa nos valores de $t_{1/2}$ ($p < 0,05$), sendo que o tratamento 45 conferiu a maior estabilidade dos pigmentos antociânicos obtendo o maior valor de $t_{1/2}$ e o menor valor de k em SMG. O aumento da temperatura utilizada na elaboração resultou no aumento da degradação dos pigmentos antociânicos. Estes resultados estão de acordo com Kirca e Cemeroglu (2003), que avaliaram entre outros fatores, a influência de diferentes temperaturas sobre a estabilidade térmica de antocianinas de extratos brutos de laranjas pigmentadas, preparados em diferentes concentrações de sólidos totais (11,2; 45 e 69 °Brix). Para as antocianinas dos extratos brutos (45 °Brix), a manutenção em temperaturas de 5, 20 e 37°C resultou em valores de $t_{1/2}$ de 55,7; 9,7 e 2,1 horas, enquanto que quando estas temperaturas foram elevadas para 70, 80 e 90°C, estes valores diminuíram para 3,4; 1,3 e 0,7 horas.

3.2 Medidas Reológicas

A Figura 2 mostra a viscosidade aparente pela taxa de cisalhamento do sistema modelo de geléia dos tratamentos elaborados utilizando temperaturas de 45, 55 e 65°C. As curvas de fluxo destes sistemas evidenciam um comportamento característico de fluido não-Newtoniano, pseudoplástico (reofluidificante). Pode-se observar que com o aumento da taxa de cisalhamento houve uma queda na viscosidade aparente do sistema. Comportamento similar foi também observado por Kayacier e Dogan (2006), que prepararam soluções com diferentes gomas entre elas xantana e guar e determinaram as propriedades reológicas dessas soluções usando o modelo Lei da Potência. Estes pesquisadores verificaram que a viscosidade aparente diminuiu com o aumento da velocidade de deformação em corte.

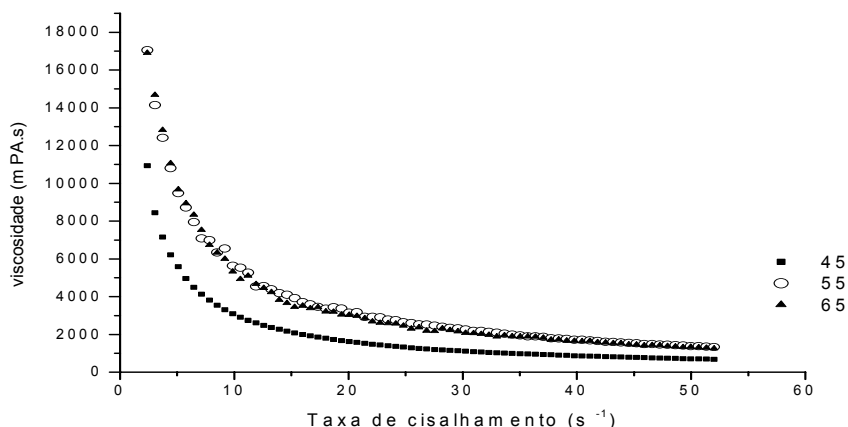


Figura 2 - Efeito da taxa de cisalhamento sobre a viscosidade aparente do sistema modelo de geléia elaborado com extrato antociânico de uva Merlot, nos tratamentos 45 (45°C), 55 (55°C) e 65 (65°C).

Yoshida et al. (1998), a partir de resultados de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e de tempo de queda em viscosímetro de bola, utilizando sistema xantana/água com “annealing” (aquecimento seguido de resfriamento), sugerem que as moléculas de xantana quando dissolvidas a frio, formam aglomerados moleculares grandes impedindo que as cadeias moleculares possam se expandir ou formar zonas de junção, resultando em uma grande quantidade de água livre. Por outro lado, quando estes sistemas de xantana/água são aquecidos ocorre maior mobilidade das moléculas de água e as cadeias moleculares de xantana tornam-se mais móveis e o sistema apresenta-se homogêneo, permitindo a formação de zonas de junção intra ou intermoleculares, resultando em um gel firme.

No presente trabalho, observou-se um comportamento semelhante, pois o tratamento “annealing” a que foram submetidas às soluções de goma xantana/locusta/água em três diferentes temperaturas (45, 55 e 65°C) resultou em gel mais firme quanto maior a temperatura de “annealing”. De acordo com a Figura 2, a viscosidade aparente do SMG aumentou com o aumento da temperatura.

Os tratamentos 55 e 65 apresentaram maior viscosidade aparente no intervalo de taxa de cisalhamento estudado quando comparados com o tratamento 45. Com base nos dados estatísticos observou-se que a viscosidade aparente dos sistemas 55 e 65 não diferiram entre si.

A Tabela 3 apresenta as constantes reológicas baseadas no modelo matemático Lei da Potência, onde se verificou que o aumento do índice de consistência K ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$) foi proporcional ao aumento da temperatura de elaboração do SMG.

Tabela 3 - Constantes reológicas baseadas no modelo Lei da Potência para sistema modelo de geléia elaborado em diferentes temperaturas, utilizando um extrato antociânico de uva Merlot, em pH 3,0.

Tratamentos ($^{\circ}\text{C}$)	K ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$)	n	R
45	23,947	0,1013	0,9938
55	38,115	0,1623	0,9685
65	39,036	0,1400	0,9607

K = índice de consistência, n = índice de comportamento de fluxo, R = correlação linear.

A Tabela 4 apresenta as constantes reológicas baseadas no modelo matemático Herschel-Bulkley (Abu-Jdayil et al., 2001).

Observa-se um aumento nos valores de K e nos limite de escoamento (σ_0), proporcionado pelo aumento da temperatura de elaboração do SMG. Abul-Jdayil et. al (2002), estudaram o efeito da temperatura de aquecimento no comportamento reológico de pasta de amido, leite e açúcar e observaram a influência positiva da temperatura de aquecimento no limite de escoamento e K ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$) para o sistema.

Tabela 4 - Constantes reológicas baseadas no modelo Herschel-Bulkley para o sistema modelo de geléia em diferentes tratamentos.

Tratamentos (°C)	K (Pa s ⁿ)	n	σ_0 (Pa)	R
45	23,76	0,4329	233,68	0,9646
55	70,12	0,4399	348,78	0,9395
65	73,38	0,3906	349,65	0,9344

K = índice de consistência; n = índice de comportamento de fluxo; σ_0 = limite de escoamento; R = correlação linear.

Os modelos matemáticos Herschel-Bulkley e Lei da Potência descreveram o sistema com coeficiente de correlação ($R > 0,93$). Comparando-se os modelos matemáticos utilizados observou-se que o modelo Lei da Potência descreve de maneira melhor o comportamento reológico do sistema modelo de geléia, pois apresentou melhores coeficientes de correlação linear. O modelo Lei da Potência e o modelo Herschel-Bulkley apresentaram características similares, isto é, valores de K que aumentam concomitantemente com o aumento da temperatura de elaboração, sugerindo que o aumento da temperatura estabelece uma rede tridimensional mais firme entre as moléculas dos polissacarídeos presentes nos sistemas (xantana e locusta) (ou um gel forte). O valor do limite de escoamento no modelo de Herschel-Bulkley apresentou um aumento proporcional ao aumento da temperatura.

4 Conclusões

Os resultados demonstram que o tratamento 6 (6 minutos a 70°C) foi o mais indicado para extração dos pigmentos da uva Merlot. Quanto à temperatura de elaboração deste sistema o tratamento 45 resultou em valores de $t_{1/2}$ significativamente superior às demais amostras e obteve menor valor da constante de velocidade para a reação de degradação dos pigmentos antocianínicos no sistema. O SMG apresentou comportamento de fluido não-Newtoniano pseudoplástico, o aumento da temperatura influenciou positivamente, aumentando o limite de escoamento (modelo de Herschel-Bulkley) e o índice de consistência

(Herschel-Bulkley e Lei da Potência). O modelo matemático Lei da Potência descreveu melhor o comportamento reológico do sistema modelo de geléia. O tratamento 45 apresentou menor viscosidade aparente e maior estabilidade dos pigmentos antociânicos.

5 Referências bibliográficas

ABU-JDAYIL, B., AL-MALAH, K., ASOUD, H. Effect of glucose and storage time on the viscosity of wheat starch dispersions. **Carbohydrate Polymers**, v. 46, p. 207-215, 2001.

ABU-JDAYIL, B., AL-MALAH, K., ASOUD, H. Rheological characterization of milled sesame (tehineh). **Food Hydrocolloids**, v. 16, p. 55-56, 2002.

BRIDLE, P., TIMBERLAKE, C. F. Anthocyanins as natural food colours-selected aspects. **Food Chemistry**, v. 58, n.1-2, p. 103-109, 1996.

BROUILLARD, R., DUBOIS, J. E. Mechanism of the structural transformations of anthocyanins in acidic media. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 5, p. 1359-1364, 1977.

DYRBY, M., WESTERGAARD, N., STAPELFELDT, H. Light and heat sensitivity of red cabbage extract in soft drink model systems. **Food Chemistry**, v. 72, p. 431-437, 2001.

FALCÃO, L. D., GAUCHE, C., BARROS, D. M., PRUDÊNCIO, E. S., GRIS, E. F., SANT'ANNA, E. S., OGLIARI, P. J., LUIZ, M. T. B. Stability of anthocyanins from grape (*Vitis vinifera L.*) skins with tannic acid in a model system. **Italian Journal of Food Science**, v.16, n. 3, p. 323-332, 2004.

FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**, University of Wisconsin Madison, Wisconsin, Third Edition, Board (Ed.), 1996, 1069p.

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

GASPAR, C., RICARDO-DA-SILVA, J. M., LAUREANO, O., SOUSA, I. Effect of heat treatment of grapes on colour and polyphenoloxidase activity in order to produce jams. In: **XXIII Congrès Mondial de la Vigne et du Vin Lisboa**, p. 552-557, 1998. Lisbonne, PORTUGAL. **Anais...** Lisbonne, 1998.

GIUSTI, M. SAONA-RODRIGUEZ, L. E., WROLSTAD, R. E. Molar absorptivity and color characteristics of acylated and non-acylated pelargonidin-based anthocyanins. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 47, p. 4631-4637, 1999.

GOLDY, R. G., BALLINGER, W. E., MANESS, E. P. Fruit anthocyanin content of some Euvitis times *Vitis rotundifolia* hybrids. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, v. 111, n. 6, p. 955-960, 1986.

GRADINARU, G., BILIADERIS, C. G., KALLITHRAKA, S., KEFALAS, P., GARCIA-VIGUERA, C. Thermal stability of *Hibiscus sabdariffa* L. anthocyanins in solution and in solid state: effects of copigmentation and glass transition. **Food Chemistry**, v. 83, p. 423-436, 2003.

GRIS, E. F., FERREIRA, E. A., FALCÃO, L. D., BORDIGNON-LUIZ M.T. Caffeic acid copigmentation of anthocyanins from Cabernet Sauvignon grape extracts in model systems. **Food Chemistry**. "In press", 2005.

HEREDIA, F. J., ARICHA, E. M. F., GONZALO, J. C. R., VICARIO, I. M., BUELGA, C. S. Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes, pH effect. **Food Chemistry**, v. 63, n. 4, p. 491-498, 1998.

HIGIRO, J., HERALD, T. J., ALAVI, S. Rheological study of xanthan and locust bean gum interaction in dilute solution. **Food Research International**, v. 39, p.165-175, 2006.

KAYACIER, A., DOGAN, M. Rheological properties of some gums-salep mixed solutions. **Journal of Food Engineering**, v. 72, p. 261-265, 2006.

KATSABOXAKIS, K., PAPANICOLAOU, D., MELANITOU, M. Stability of pigmented orange anthocyanins in model and real food systems. **Italian Journal Food Science**, v. 10 n. 1, p.17-25, 1998.

KIRCA, A., CEMEROGLU, B. Degradation kinetics of anthocyanins in blood orange juice and concentrate. **Food Chemistry**, v. 81, p. 583-587, 2003.

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

MAZZA, G., MINIATI, E. **Anthocyanins in fruits, vegetables and grains**. Boca Raton, : CRC Press Inc., 362p., 1993.

MORAIS, H., RAMOS, C., FORGÁCS, E., CSERHÁTI, T., OLIVEIRA, J. Influence of storage conditions on the stability of monomeric anthocyanins studied by

reversed-phase high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 770, p. 297-301, 2002.

RAMÍREZ, J. A., BARRERA, M., MORALES, O. G., VÁZQUEZ, M. Effect of xanthan and locust bean gums on the gelling properties of myofibrillar protein. **Food Hydrocolloids**, v. 16, p. 11-16, 2002.

RAO, M.A. **Rheology of fluid and semisolid foods: principles and applications**. Aspen: Gaithersburg, 433p., 1999.

SATUÉ-GRACIA, M.T., HEINONEN, M. FRANKEL, E.N. Anthocyanins as Antioxidant on Human Low Density Lipoprotein and Lecithin-Liposome Systems. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 45, p. 3362-3367, 1997.

SOUSA, I., RICARDO-DA-SILVA, LAUREANO, O. Inativação da enzima polifenoloxidase em bagos de uva para preservação da cor e dos compostos fenólicos em produtos derivados de uva. In: **X Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia**, n. 10, p. 105-113, 03 a 05 dez. 2003, Bento Gonçalves, RS. **Anais...** Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2003. p.190.

TAKEDA, T., INOMATA, M., MATSUOKA, H., HIKUMA, M., FURUSAKI, S. Release of anthocyanin from strawberry cultured cells with heating treatment. **Biochemical Engineering Journal**, v. 15, p. 205-210, 2003.

TSUDA, T., WATANABE, M., OHSHIMA, K., NORINOBU, S., CHOI, S. W., KAWAKISHI, S., E OSAWA, T. Antioxidative activity of the anthocyanin pigments cyanidin 3-O- β -D-glucoside and cyanidin. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 42, p. 240-2410, 1994.

YOSHIDA, T., TAKAHASHI, M., HATAKEYAMA, T., HATAKEYAMA, H. Annealing induced gelation of xanthan / water / systems. **Polymers**, v. 39, n. 5, p.1119-1122, 1998.

CAPÍTULO 3

SISTEMA MODELO DE GELÉIA DE UVA BORDÔ (*Vitis labrusca*) : CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS E ESTABILIDADE TÉRMICA DAS ANTOCIANINAS

Sistema modelo de geléia de uva Bordô (*Vitis labrusca*) : características reológicas e estabilidade térmica das antocianinas

Resumo

A estabilidade dos pigmentos antociânicos da uva Bordô (*Vitis labrusca*) em um sistema modelo de geléia (SMG) (elaborado com goma xantana/locusta), bem como as características reológicas do SMG, foram avaliadas em diferentes temperaturas (45, 55 e 65°C). Utilizou-se um viscosímetro rotacional de cilindros concêntricos. A avaliação da estabilidade dos pigmentos foi feita através de cálculos de tempo de meia vida, constante de degradação e valores de percentagem de retenção de cor. O tempo de extração de 6 minutos sob temperatura de 70°C, resultou em uma maior concentração das antocianinas. O SMG elaborado a 45°C apresentou a maior estabilidade dos pigmentos antociânicos. O modelo matemático que melhor se ajustou aos dados foi o modelo Lei da Potência. Foi observado um aumento do coeficiente de consistência K e índice de comportamento de fluxo n proporcional ao aumento da temperatura de elaboração do SMG.

Palavras-chave: antocianinas, sistema modelo, comportamento reológico, *Vitis labrusca*.

1 Introdução

Para a indústria de alimentos a produção de geléias é importante, visto que estas são produtos com alto valor agregado e proporcionam uma alternativa para utilização de uvas de baixo potencial enológico ou para excedentes de produção (GASPAR, LAUREANO e SOUSA, 1998).

Algumas pesquisas relacionadas com a elaboração de geléias de frutas merecem destaque na literatura. Carbonell, Costell e Durán (1991) avaliaram a influência do conteúdo da polpa de fruta na força do gel em geléias de morango e

pêssego; Grigelmo-Miguel e Martín-Belloso (1999) estudaram a influência da adição de fibra dietética sobre as propriedades físicas e sensoriais de geléia de morango; García-Viguera, et al. (1999), avaliaram a cor, propriedades físico-químicas e de fluxo, de geléias elaboradas de forma tradicional e utilizando tratamento térmico reduzido (30°C/ 1 hora); Wicklund et al. (2005), avaliaram a influência do cultivar e condições de estocagem sobre a capacidade antioxidante e cor de geléia de morango. Na maioria das pesquisas realizadas, as características de cor são avaliadas. Isto porque a cor é um importante fator na escolha dos alimentos; é uma das características que define a qualidade dos produtos e possui influência decisiva na aceitação ou rejeição pelos consumidores (BLENDFORD, 1995; HENDRY e HOUGHTON, 1996). Atualmente no mundo todo se observa uma tendência crescente na preferência do uso de corantes naturais devido às propriedades benéficas à saúde atribuídas a estes bem como, devido à estudos toxicológicos que condenam o uso da maioria dos corantes artificiais em alimentos. Entretanto, corantes artificiais ainda são utilizados para melhorar e/ou estabelecer a cor de geléias devido a sua alta estabilidade frente ao tratamento térmico, bem como a facilidade de manipulação.

Uma revisão geral sobre a estrutura e ocorrência de antocianinas em frutas, vegetais e grãos é mostrado por Mazza e Miniati (1993). Estudos comprovam que estes pigmentos são desprovidos de toxicidade e propriedades terapêuticas reconhecidas, tais como, antioxidante, antiinflamatória, anticarcinogênica e antibacteriana (BRIDLE e TIMBERLAKE, 1997; BAYDAR, ÖZKAN e SAGDIÇ 2004). Além disso, as antocianinas são solúveis em água, possuem cores brilhantes e atrativas e alto potencial para substituição dos corantes artificiais vermelhos em alimentos com valores de pH ácidos; entretanto, não são largamente utilizados na indústria alimentícia devido à baixa estabilidade da cor frente a fatores comuns ao processamento de alimentos, tais como pH, luz, oxigênio, presença de enzimas e temperaturas elevadas (BROUILLARD, 1982). Estudos indicam um aumento logarítmico na degradação das antocianinas com o aumento da temperatura (GARCÍA-VIGUERA et al., 1999; GARCÍA-MARTÍNEZ, et al., 2002; FALCÃO et al., 2004).

A uva Bordô é uma variedade *Vitis labrusca* originária dos Estados Unidos e foi trazida para o Brasil em 1872. É utilizada na produção de vinho tinto e de suco, como também consumo *in natura* e devido ao alto poder tintorial de seu mosto, para cortes com outros vinhos (SOUZA, 1996). Uvas *Vitis labrusca* são conhecidas por conter uma mistura de antocianinas aciladas e não aciladas mono e diglicosídeos de antocianinas comuns (GOLDY, BALLINGER e MANESS, 1986).

A goma xantana é um polissacarídeo de alto peso molecular produzido por processo de fermentação microbiana (*Xanthomonas campestris*). Devido as suas propriedades reológicas, é um estabilizador muito eficaz em sistemas aquosos. São muitas as áreas de aplicação desta goma, utilizada em grande escala desde a indústria de alimentos até a indústria de petróleo. As aplicações mais comuns na área de alimentos são molhos, laticínios, doces e alimentos de baixo valor calórico. O polímero é formado por unidades β -D-glicose unidos através de ligações de β -1,4; possui uma cadeia lateral constituída por um trissacarídeo, uma molécula de ácido glucorônico e duas moléculas de manose (KATZBAUER, 1997). A goma locusta é um polissacarídeo natural, extraído de sementes da planta caroba (*Ceratonia siliqua* L.) comumente utilizada na indústria de alimentos como estabilizador, melhorador de viscosidade e agente gelificante em sucos, bebidas dietéticas, doces e alimentos para crianças (HIGIRO, HERALD e ALAVI, 2005)

A elaboração de um sistema modelo de geléia (SMG) utilizando temperaturas inferiores à do processo tradicional é realizada neste estudo visando à preservação da cor das antocianinas de uvas e conseqüentemente outros fatores como *flavor* e propriedades funcionais. Os objetivos deste trabalho foram: 1) determinar o melhor tempo de extração dos pigmentos antociânicos da uva Bordô (*Vitis labrusca*); 2) avaliar a estabilidade dos pigmentos antociânicos em SMGs elaborados utilizando diferentes temperaturas; 3) estudar o comportamento reológico destes SMGs.

2 Material e Métodos

2.1 Material

As uvas tintas Bordô (*Vitis labrusca*) cultivar da safra de 2004, foram gentilmente cedidas pela Empresa de Pesquisa e Extensão Agropecuária de Santa Catarina (EPAGRI), Estação Experimental de Videira (770 m de altitude), Santa Catarina, Brasil. As amostras foram lavadas em água corrente e depois tratadas em uma solução de hipoclorito de sódio (200ppm), emergidas em água quente (100°C) por três minutos e posteriormente colocadas em um banho de gelo (Gaspar et al., 1998b). As frutas inteiras foram pesadas em uma balança analítica (Sartorius AG, Gottingen, Germany), congeladas em um freezer de placas (Frigostrella, São Paulo-Br) e estocadas a -18°C. Os polissacarídeos xantana e locusta (Kerry) foram gentilmente cedidos por Allimentus-Chapecó-SC; sorbato de potássio, frutose e etanol absoluto (Vetec), ácido cítrico monohidratado (Nuclear) e aspartame comercial (FINN), foram também utilizados.

2.2 Métodos

2.2.1 Extração e estudo da estabilidade dos pigmentos antociânicos

As uvas (50 g) foram pesadas amassadas e transferidas para copos de Bécker com adição de 10 mL de ácido cítrico (6% m/v), pH 3,0. A extração das antocianinas foi realizada em um banho termostatizado (De Leo, Porto Alegre-RS-Brazil), a temperatura de 70°C por 0, 2, 4 e 6 minutos; estes foram designados de extrato zero, 2, 4 e 6 respectivamente. O extrato obtido foi filtrado em Whatman n.2. Os valores de absorvância dos extratos lidos no comprimento de onda de máxima absorção para antocianinas (540 nm), utilizando espectrofotômetro de absorção UV-Visível (Hitachi U2010, Hitachi, CA, USA) e o melhor tempo de extração foi definido pelo maior valor de absorvância.

Para a elaboração do sistema modelo de geléia foi misturado cuidadosamente goma xantana e locusta, aspartame, frutose e sorbato de potássio, posteriormente foi adicionado 10 mL de água deionizada e então homogeneizado. O extrato obtido (6 minutos de extração à 70°C) foi adicionado ao sistema, que foi submetido a três diferentes temperaturas de elaboração 45, 55 e 65°C e estes foram designados como sistema 45, 55 e 65. A estabilidade dos pigmentos antociânicos foi avaliada em função do tempo, utilizando espectrofotometria de absorção UV-VIS (Hitachi U 2010), monitorou-se a absorvância das soluções em comprimento de onda máximo para absorção dos pigmentos antociânicos na parte visível do espectro (540nm), até ser observado 50% ou mais da degradação dos pigmentos. As amostras dos SMG, foram mantidas em temperatura ambiente (23°C) sob a luz fluorescente (40 W lamp, ~2,500 lumens). Para extração dos pigmentos presentes nos SMG, dois gramas dos SMG foram adicionados de 10 mL de etanol e centrifugados a 8.000 rpm (Janetzki K-24, Germany) por 30 minutos. O sobrenadante foi filtrado em papel Whatman n.2 e utilizado para a leitura espectrofotométrica (Bedford, MA). Etanol foi utilizado como branco (Giusti, Saona- Rodríguez e Wrolstad, 1999; Fuleki e Francis, 1968). As leituras foram realizadas em intervalos de tempo regulares, a cada dois dias.

Os valores da constante de velocidade de reação de primeira ordem (k) Equação (1) e tempo de meia vida ($t_{1/2}$) Equação (2), foram calculados de acordo com Kirca e Cemeroglu (2003). Os valores de percentagem de retenção de cor (%R) Equação (3), foram calculados de acordo com Katsaboxakis, Papanicolaou e Melanitou (1998).

$$\ln \frac{A_t}{A_0} = -kt \quad (1)$$

$$t_{1/2} = -\ln 0,5 \cdot k^{-1} \quad (2)$$

$$\frac{A_t}{A_0} \cdot 100 = \% R \quad (3)$$

onde: A_t = Absorvância final (“tempo t”) A_0 = Absorvância inicial (“tempo zero”) e t = tempo (horas).

O experimento foi realizado em triplicata. Análises de variância foram realizadas dos valores do $t_{1/2}$, k e %R (ANOVA/MANOVA) usando STATISTICA versão 6.0 software (2001) e quando detectada a diferença entre os valores ao nível de 5% de significância, aplicou-se o teste de Tukey's (HSD).

2.3 Medidas Reológicas

Medidas da viscosidade foram feitas com um viscosímetro rotacional de cilindros concêntricos, modelo RVDV-III ultra , Reômetro Digital, com um torque de 673,7 dynes/cm e velocidade de 0,01-250 rpm aumento variando de 0,1 rpm. Para controle e análise dos dados um software de aplicação de RHEOCALC®. Utilizou-se um adaptador de pequenas amostras, SC4-27 para acondicionamento do SMG e após este acondicionamento estas amostras foram deixadas em repouso em temperatura ambiente 24°C por cerca de 15 minutos para eliminar o histórico de cisalhamento. O modelo matemático Lei da Potência (Equação 4) foi utilizado para interpretação dos dados. Outros modelos foram testados tais como Herschel - Bulkley e Casson, mas estes se não se mostraram adequadamente adaptados aos dados.

$$\sigma = K (\dot{\gamma})^n \quad (4)$$

Onde:

σ = Tensão de cisalhamento, (Pa)

K = índice de consistência (Pa.sⁿ; dina.sⁿ/cm²)

$\dot{\gamma}$ = Taxa de cisalhamento, (s⁻¹)

n = índice de comportamento de fluxo (adimensional)

3 Resultados e Discussão

3.1 Extração e avaliação da estabilidade dos pigmentos antociânicos

O espectro de absorção dos extratos de antocianinas de uva na faixa visível, obtido em diferentes tempos de extração (Figura 1) mostra que o extrato 6, apresentou o maior valor de absorvância no comprimento de onda de máxima absorção, ou seja a maior concentração de pigmentos antociânicos.

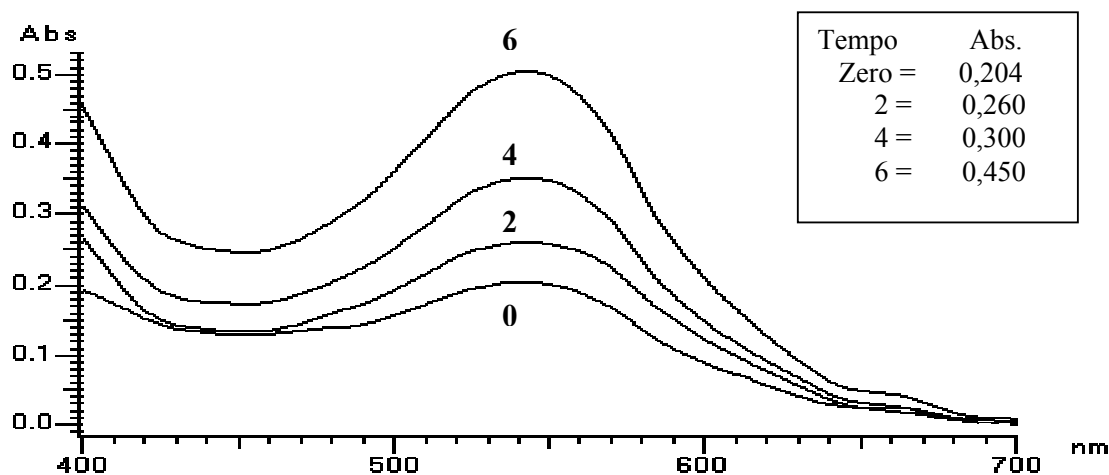


Figura 1 - Espectro visível dos extratos antociânicos de uva Bordô ($\lambda = 540 \text{ nm}$) submetidos a diferentes tempos de extração (temperatura de 70°C), 0 = não submetido ao tratamento térmico; 2 = extração por dois minutos; 4 = extração por quatro minutos; 6 = extração por seis minutos.

O aumento do tempo de exposição à temperatura de 70°C conferiu maior extração dos pigmentos antociânicos da uva Bordô. A concentração de sólidos solúveis do extrato foi de 18°Brix . Kirca, Özkan e Cemeroglu (2006), avaliaram a estabilidade de antocianinas obtidas de suco de cenouras pretas (*Daucus carota* L.) adicionadas com o objetivo de colorir néctares e em sucos de frutas. Os sucos e néctares foram aquecidos a temperaturas de 70 , 80 e 90°C e posteriormente estocados 4 , 20 e 37°C . Produtos estocados a 37°C resultaram na maior degradação dos pigmentos antociânicos. A maior estabilidade foi observada para as antocianinas em sucos de uva e maçã durante o aquecimento em 70 e 80°C . O estudo mostrou que as antocianinas possuem boa estabilidade a temperaturas de aquecimento de 70°C .

A estabilidade dos pigmentos antociânicos em função do tempo foi avaliada nos SMGs elaborados utilizando o extrato 6, que apresentou o melhor tempo de extração (Figura 1). Avaliou-se três diferentes temperaturas de elaboração do SMG, ou seja, 45, 55 e 65°C. Valores do tempo de meia vida ($t_{1/2}$), constante de velocidade de reação de primeira ordem (k) e percentagem de retenção de cor (%R) dos pigmentos antociânicos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e percentagem de retenção de cor (%R) dos pigmentos antociânicos em sistema modelo de geléia (SMG) elaborado com extrato antociânico (6 min. a 70°C) de uva Bordô.

Temperatura (°C) de elaboração dos SMGs	$t_{1/2}$ (horas)	k (s ⁻¹)	%R
45	731 ^a	$1,04 \times 10^{-3a}$	46 ^a
55	568 ^b	$1,34 \times 10^{-3a}$	38 ^{a, b}
65	415 ^b	$1,68 \times 10^{-3a}$	24 ^b

*Diferentes letras em uma mesma coluna indicam diferença significativa (teste de Tukey HSD, $p < 0,05$).

O SMG elaborado utilizando a temperatura de 45°C foi o que obteve os melhores valores de tempo de meia vida e de percentagem de retenção de cor em função do tempo; dentre as temperaturas avaliadas, esta é a mais indicada para sua elaboração.

García-Viguera et al. (1999), estudaram a estabilidade de três cultivares de morango e avaliaram as alterações da cor em geléia e a qualidade desta durante o processamento e estocagem a 20, 30 e 37°C durante 200 dias. O conteúdo de antocianinas foi determinado por HPLC e o efeito da estocagem nos pigmentos da geléia, foi avaliado por colorimetria (L^* , a^* , b^*). Quanto às antocianinas totais nenhuma diferença na degradação cinética foi encontrada entre os cultivares estocados na mesma temperatura, todos os cultivares exibiram um decréscimo muito rápido da cor quando estocadas na temperatura mais alta (37°C). Este

estudo vem a confirmar que os pigmentos antociânicos necessitam de especial atenção durante o processamento e estocagem, pois são sensivelmente afetados pelo aumento da temperatura.

3.2 Medidas Reológicas

O modelo matemático Lei da Potência descreveu o comportamento reológico do SMG. O melhor valor de correlação linear encontrado foi referente ao sistema 45 (R igual a 0,97). As curvas de fluxo referentes ao SMG são mostradas na Figura 2, onde a viscosidade pela taxa de cisalhamento é evidenciada, indicando para o SMG um comportamento característico de fluido não-Newtoniano reofluidificante.

Yoshida et al. (1998), estudaram o comportamento sistema xantana/água com “annealing” (aquecimento seguido de resfriamento), através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e de tempo de queda em viscosímetro. Estes pesquisadores sugerem que as moléculas de xantana quando dissolvidas a frio, formam aglomerados moleculares grandes impedindo que as cadeias moleculares possam se expandir ou formar zonas de junção, resultando em grande quantidade de água livre. Por outro lado, quando estes sistemas de xantana/água são aquecidos ocorre maior mobilidade das moléculas de água e as cadeias moleculares de xantana tornam-se mais móveis e o sistema apresenta-se homogêneo, permitindo a formação de zonas de junção intra ou intermoleculares, resultando em um gel firme. No presente trabalho, observou-se um comportamento semelhante, pois o tratamento “annealing” a que foram submetidas as soluções de goma xantana/locusta/água, em três diferentes temperaturas (45, 55 e 65°C), resultou em gel mais firme quanto maior a temperatura de “annealing”.

Em nossa pesquisa, de acordo com a Figura 2, a viscosidade aparente do SMG aumentou concomitantemente com o aumento da temperatura.

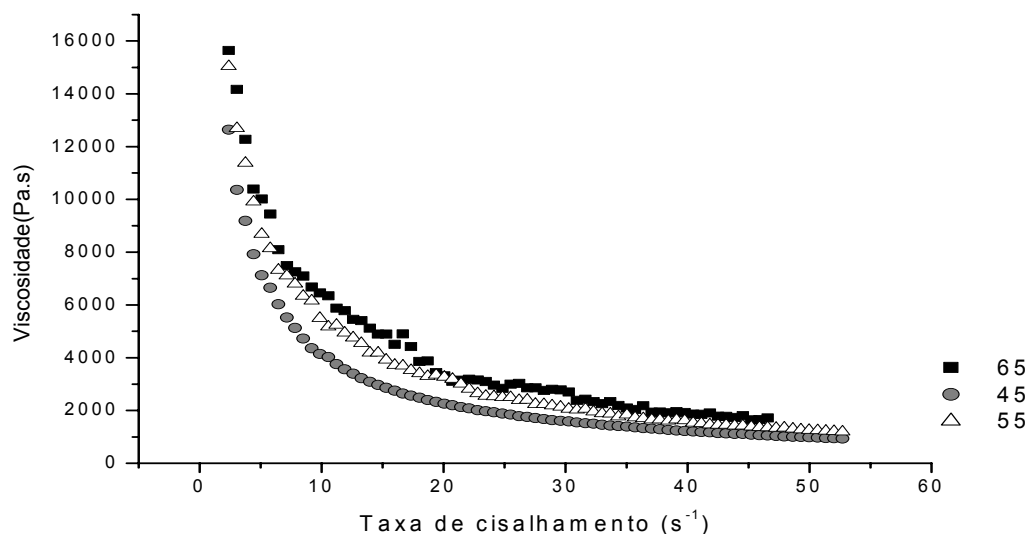


Figura 2 - Efeito da taxa de cisalhamento na viscosidade aparente do sistema modelo de geléia elaborado com extrato antociânico de uva Bordô nos tratamentos 45 (45°C), 55 (55°C) e 65 (65°C).

Xuewu et al. (1994), estudaram o comportamento reológico da goma xantana em várias temperaturas (20 - 100°C) e concentrações (0,3 - 1,3%) e observaram que a viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento, e modelo que descreveu o comportamento da goma xantana mais adequadamente foi Lei da Potência.

Todos os SMG exibiram um comportamento reofluidificante, caracterizado pelos valores de $n < 1$ (Tabela 2). Para os SMG o aumento da temperatura de elaboração foi acompanhado do aumento dos valores do coeficiente de consistência (K).

Haminiuk et al. (2006), avaliaram o efeito da temperatura (10 - 60°C) no comportamento reológico de polpa de araçá (*Psidium cattleianum sabine*). A viscosidade aparente obtida pelo modelo Lei da Potência, diminuiu com o aumento da temperatura e apresentou comportamento reofluidificante.

Tabela 2 - Parâmetros do modelo matemático Lei da Potência para o sistema modelo de geléia (SMG) elaborado com extrato antociânico de uva Bordô, pH 3,0.

Temperatura (°C) de elaboração dos SMGs	K (Pa s ⁿ)	n	R
45	29,47 ^a	0,14 ^a	0,98 ^a
55	33,61 ^a	0,19 ^b	0,91 ^b
65	37,91 ^a	0,26 ^b	0,93 ^{a,b}

*Diferentes letras em uma mesma coluna indicam diferença significativa entre estes valores (Tukey's HSD $p < 0.05$)

Marcotte, Taherian-Hoshahili e Ramaswamy (2001), avaliaram as propriedades reológicas dos polissacarídeos carragena, pectina, amido e goma xantana, em diferentes concentrações (1 - 6%) e em quatro diferentes temperaturas (20, 40, 60 e 80°C). Estes pesquisadores observaram um comportamento reofluidificante com aumento do coeficiente de consistência e concluíram que as características reológicas dependem da concentração e temperatura de elaboração.

Os valores do coeficiente de consistência (K), aumentaram proporcionalmente com o aumento da temperatura de elaboração dos sistemas (Figura 2). Estes valores provavelmente foram obtidos pelo aumento do grau de agregação molecular ocorrida durante a formação dos SMGs.

4 Conclusões

O sistema modelo de geléia elaborado com extrato de uva Bordô e gomas xantana e locusta, nas temperaturas de 45, 55 e 65°C, apresentou um comportamento de fluido não-Newtoniano, reofluidificante. O modelo Lei da Potência descreveu adequadamente os dados. O sistema elaborado utilizando temperatura de 45°C apresentou os melhores resultados de estabilidade dos pigmentos antociânicos da uva Bordô.

produce jams. In: **XXIII Congrès Mondial de la Vigne et du Vin Lisboa**, p. 552-557, 1998. Lisbonne, PORTUGAL. **Anais...** Lisbonne, 1998.

GIUSTI, M., SAONA-RODRIGUEZ, L. E., WROLSTAD, R. E. Molar absorptivity and color characteristics of acylated and non-acylated pelargonidin based anthocyanins. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 47, p. 4631-4637, 1999.

GOLDY, R. G., BALLINGER, W. E., MANESS, E. P. Fruit anthocyanin content of some *Vitis rotundifolia* hybrids. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, v. 111, n. 6, p. 955-960, 1986.

GRIGELMO-MIGUEL, N. MARTÍN-BELLOSO, O. Influence of fruit dietary fibre addition on physical and sensorial properties of strawberry jams. **Journal of Food Engineering**, v. 41, p. 13-21, 1999.

HAMINIUK, C. W. I., SIERAKOWSKI, M. R., VIDAL, J. R. M. B., MASSON, M. L. Influence of temperature on the rheological behavior of whole araçá pulp (*Psidium cattleianum* Sabine). **LWT- Food Science and Technology**, v. 39, p. 426-430, 2006.

HENDRY, G. A., HOUGHTON, J. D. **Natural food colorants**. Glasgow: Blackie Academic and Professional, 348p., 1996.

HIGIRO, J., HERALD, T. J., ALAVI, S. Rheological study of xanthan and locust bean gum interaction in dilute solution. **Food Research International**, v. 39, p. 165-175, 2005.

KATZBAUER, B. Properties and applications of xanthan gum. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 81-84, 1997.

KATSABOXAKIS, K., PAPANICOLAOU, D., MELANITOU, M. Stability of pigmented orange anthocyanins in model and real food systems. **Italian Journal Food Science**, v. 10, n. 1, p. 17-25, 1998.

KIRCA, A., CEMEROGLU, B. Degradation kinetics of anthocyanins in blood orange juice and concentrate. **Food Chemistry**, v. 81, p. 583-587, 2003.

KIRCA, A., ÖZKAN, M., CEMEROGLU, B. Stability of black carrot anthocyanins in various fruit juices and nectars. **Food Chemistry**, v. 97, p. 598-605, 2006.

MARCOTTE, M., TAHERIAN HOSHAHILI, A. R., RAMASWAMY, H. S. Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. **Food Research International**, v. 34, p. 695-703, 2001.

MAZZA, G., MINIATI, E. **Anthocyanins in fruits, vegetables and grains**. Boca Raton, : CRC Press Inc., 362p., 1993.

SOUZA, J. I. **Uvas para o Brasil**. 2ª ed., Piracicaba:Fundação de Estudos Agrários Luiz de Queiroz(FEALQ), v. 1, 791p., 1996.

WICKLUND, T., ROSENFELD, H. J., MARTINSEN, B. K., SUNDFOR, M. W., LEA, P., BRUUN, T., BLOMHOFF, R., HAFFNER, K. Antioxidant capacity and colour of strawberry jam as influenced by cultivar and storage conditions. **LWT- Food Science and Technology**, v. 38, p. 387- 391, 2005.

YOSHIDA, T., TAKAHASHI, M., HATAKEYAMA, T., HATAKEYAMA, H. Annealing induced gelation of xanthan / water / systems. **Polymer**, v. 39, n. 5, p. 1119 -1122, 1998.

XUEWU, Z., XIN, L., DEXIANG, G., WEI, Z., TONG, X., YONGHONG, M. Rheological Models for Xanthan Gum. **Journal of Food Engineering**, v. 27, p. 203-209, 1994.

CAPÍTULO 4

**EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA ESTABILIDADE DAS ANTOCIANINAS
DE UVA ISABEL E REFOSCO, ANÁLISE DE POLIFENÓIS, ANTOCIANINAS
TOTAIS E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE EM SISTEMA MODELO DE GELÉIA**

Efeito do tratamento térmico na estabilidade das antocianinas de uva Isabel e Refosco, polifenóis e antocianinas totais e capacidade antioxidante em sistema modelo de geléia

Resumo

As antocianinas são pigmentos fenólicos, hidrossolúveis e possuem cores brilhantes e atrativas com potencial para substituição dos corantes artificiais vermelhos; porém, apresentam-se instáveis frente a alguns fatores comuns ao processamento de alimentos. O aumento de temperatura degrada significativamente as antocianinas. Este trabalho teve por objetivo principal avaliar a estabilidade dos pigmentos antocianínicos de uvas Isabel e Refosco em um sistema modelo de geléia (SMG) elaborado com gomas xantana e locusta e, determinar neste sistema o teor de polifenóis totais (IPT), antocianinas totais (AT) e sua correlação com a atividade antioxidante, utilizando os testes dos radicais DPPH (2,2, - Difenil -1-picrilhidrazil) e ABTS (ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin) 6-ácido sulfônico). Previamente, avaliou-se a influência do tempo de exposição ao calor (0, 2, 4 e 6 minutos à 70°C) sobre a extração dos pigmentos das uvas visando determinar o melhor tempo para extração dos pigmentos a serem aplicados no SMG. O SMG foi elaborado utilizando goma xantana, locusta, frutose, aspartame. Para o estudo da estabilidade dos pigmentos, calculou-se o tempo de meia-vida, a constante de degradação e a percentagem de retenção de cor. O tempo de exposição de 6 minutos a 70°C resultou na melhor extração dos pigmentos e quando aplicado em SMG obteve uma melhor estabilidade destes. O SMG elaborado utilizando extrato de uva Refosco obteve os melhores resultados para análise dos compostos fenólicos, teor de antocianinas e atividade antioxidante, quando comparados com o SMG elaborado com extrato de uva Isabel. Um alto coeficiente de correlação foi encontrado para os teores de AT e IPT dos SMGs com a capacidade antioxidante destes. Observou-se que a correlação do IPT com a atividade antioxidante destes sistemas foi levemente superior à correlação com os teores de AT, em ambos os métodos.

Palavras-chave: Antocianinas, tratamento térmico, sistema modelo de geléia, atividade antioxidante.

1 Introdução

A aplicação de pigmentos naturais e a sua correlação com a capacidade antioxidante em alimentos são fatores importantes tanto para a indústria como para os consumidores, devido ao valor nutritivo e terapêutico atribuído por estes compostos. Existe uma correlação direta entre a ingestão de frutas e vegetais com a diminuição do risco e desenvolvimento de algumas doenças crônico-degenerativas. As antocianinas são pigmentos fenólicos que se encontram principalmente na casca das uvas, com exceção de poucos cultivares cuja polpa também é pigmentada (FERNÁNDEZ-LÓPEZ et al., 1998). Em soluções aquosas, as antocianinas existem como uma mistura de diversas estruturas em equilíbrio químico. São dependentes do pH e sua estrutura sofre rearranjos. O pH ácido é favorável para a forma colorida destes pigmentos. A temperatura é um fator importante na degradação das antocianinas (DELGADO-VARGAS, JIMÉNEZ e PAREDES-LÓPEZ, 2000). Durante o aquecimento, reações de degradação e de polimerização conduzem, geralmente, à descoloração destes pigmentos (MARKAKIS, 1982). Assim, a temperatura e o tempo de aquecimento durante o processamento dos alimentos são parâmetros que merecem considerável atenção.

Devido à complexidade das reações químicas que ocorrem em sistemas naturais, por exemplo em sucos concentrados, doces e geléias, é difícil isolar um único fator que explique mudanças que ocorrem com as antocianinas. Conseqüentemente, a avaliação de um parâmetro particular requer a utilização de sistemas modelos obter informações sobre os fatores que influenciam a estabilidade do pigmento (GARZÓN e WROLSTAD, 2001).

Tendo em vista as propriedades benéficas destes pigmentos naturais à saúde diversas pesquisas são realizadas, em busca de alternativas para ampliar o uso das antocianinas em alimentos (KIRCA e CEMEROGLU, 2003; MORAIS et al., 2002), pois, sua utilização na indústria de alimentos e cosméticos ainda é restrita devido à sua baixa estabilidade.

O conteúdo de compostos fenólicos em uvas é dependente de vários fatores, entre eles podem-se citar as condições climáticas e atmosféricas, características de solo e cultivar de uva em questão. Esses compostos possuem importantes propriedades antioxidantes devido a sua estrutura química ideal para a captura de radicais livres (KIRALP e TOPPARE, 2005).

A uva Isabel é uma das principais cultivares de *Vitis labrusca*, espécie originária do Sul dos Estados Unidos e de onde foi difundida para outras regiões do mundo. Em 1850 os viticultores europeus despertaram interesse por este cultivar, devido à resistência ao oídio, doença que naquela época causava enorme prejuízo à viticultura mundial (RIZZON, MIELE e MENEGUZZO, 2000). A uva Refosco (*Vitis vinifera*) originária do leste da França, é uma das especialidades da região de Friuli, Itália. Esta variedade se adaptou muito bem aos campos da Serra Gaúcha. Os vinhos produzidos são varietais vigorosos de boa estrutura, de aromas intensos e de sabor dominado pela fruta, uma mescla de framboesa, ameixas e amêndoas, apresentando tanicidade não excessiva (PANIZZON, 2006). Em Santa Catarina esta variedade foi introduzida recentemente e dados de produção e utilização para vinificação ainda não estão disponíveis.

O objetivo dessa pesquisa foi avaliar o efeito do tratamento térmico na estabilidade dos pigmentos antociânicos de extratos obtidos de uvas Refosco e Isabel em sistema modelo de geléia e determinar o conteúdo de antocianinas e de polifenóis totais e capacidade antioxidante destes sistemas.

2 Material e métodos

2.1 Amostras

As amostras de uva Refosco (*Vitis vinifera* L.) e uva Isabel (*Vitis labrusca*) da safra de 2004 foram provenientes da Empresa de Pesquisa Agropecuária de Santa Catarina (EPAGRI) - Estação Experimental de Videira. As amostras foram lavadas em água corrente, tratadas em uma solução de hipoclorito de sódio (200 ppm), branqueadas com água (100°C) durante três minutos, seguido de banho de gelo (Gaspar et al., 1998). As frutas inteiras foram imediatamente congeladas em um congelador de placas (-40°C) (Frigostrella, São Paulo) e armazenadas em um freezer convencional (-18°C) até a realização das análises. Dois agentes gelificantes foram utilizados: goma xantana (Allimentus, Brasil) e a goma locusta (Kerry, Brasil). Utilizou-se os edulcorantes frutose (Vetec) e aspartame (FINN). Ácido cítrico monohidratado (Nuclear) foi adicionado no sistema modelo de geléia para conferir pH final 3,0 e o conservante utilizado foi sorbato de potássio.

2.2 Extração dos pigmentos antociânicos

Para a obtenção do extrato antociânico, pesou-se 100 g de uva em copo de Becker; as uvas foram esmagadas e adicionadas de 20 mL de solução de ácido cítrico (6% m/v) e então colocadas em um banho termostatizado (70°C) por diferentes tempos (0, 2, 4 e 6 minutos), designados como extrato zero, 2, 4 e 6. Posteriormente, os extratos obtidos foram filtrados em Whatman n. 2 e submetido à leituras de absorvância com auxílio de um espectrofotômetro de absorção UV-Visível (Hitachi U2010, Hitachi, CA, USA). O maior valor de absorvância lido no comprimento de onda máximo para absorção das antocianinas (540 nm) foi utilizado como parâmetro para selecionar o extrato a ser utilizado no estudo de estabilidade destes pigmentos, bem como sua atividade antioxidante em sistema modelo de geléia.

2.3 Sistema modelo de geléia (SMG)

O processo de manufatura tradicional de geléias utiliza temperaturas severas, pois, o agente gelificante tradicionalmente utilizado é a pectina, que

necessita de altas temperaturas para atingir sua gelificação (Gaspar, Laureano e Sousa, 1998a). Uma alternativa para substituir esse agente gelificante foi proposta neste estudo. Os agentes gelificantes utilizados para elaboração do sistema modelo de geléia foram gomas xantana e locusta, na proporção de 0,70% (m/v) total de xantana e 0,20% (p/v) total de locusta. O sistema modelo de geléia (SMG) foi elaborado a partir dos extratos obtidos no item 2.1. Estes foram aquecidos a 45°C e adicionados na mistura gelificante a qual foi pré-hidratada com 20 mL de água deionizada (80°C).

2.4 Estabilidade dos pigmentos antociânicos

As amostras dos sistemas modelo de geléia foram mantidas em temperatura ambiente ($25 \pm 3^\circ\text{C}$) na presença de luz fluorescente (lâmpada 40 W, ~2,500 lumens). O estudo da estabilidade dos pigmentos em SMG foi realizado segundo metodologia proposta por Martinez e Guedes (1998), com modificações. Para extração dos pigmentos presentes nos SMGs, uma alíquota de 2,0 g do SMG foi pesada e adicionada de 10 mL de etanol absoluto para posterior centrifugação a 8.000 rpm (Janetzki K-24, Germany) por 30 minutos.

Foram realizadas leituras espectrofotométricas no comprimento de onda de máxima absorção para antocianinas ($\lambda = 540 \text{ nm}$), na faixa visível do espectro, em intervalo de tempos regulares, até quando 50% dos pigmentos encontravam-se degradados (Espectrofotômetro Hitachi U2010, CA, USA). Etanol foi utilizado como branco (FULEKI e FRANCIS, 1968; GIUSTI, SAONA-RODRIGUEZ e WROLSTAD, 1999). Os valores do tempo de meia vida ($t_{1/2}$) (Equação 1) (KIRCA e CEMEROGLU, 2003) e os valores de percentagem de retenção de cor (%R, Equação 2), foram calculados de acordo com Katsaboxakis, Papanicolaou e Melanitou (1998).

$$t_{1/2} = -\ln 0,5 \cdot k^{-1} \quad \text{Equação (1)}$$

$$A_t/A_0 \cdot 100 = \%R \quad \text{Equação (2)}$$

Onde: A_t = Absorvância final (tempo t) A_0 = Absorvância inicial (tempo zero) e t = tempo (horas).

O experimento foi realizado em triplicata. Análises de variância foram realizadas dos valores do $t_{1/2}$ e $\%R$ (ANOVA/MANOVA) usando o programa STATISTICA, versão 6.0 (2001). Quando detectada diferença significativa ao nível de 95% de confiança, aplicou-se o teste de Tukey (HSD).

2.5 Análises Físico-químicas

As análises físico-químicas das amostras foram realizadas de acordo com normas estabelecidas pela AOAC (2005). O conteúdo de sólidos solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$ 25°C) foi determinado com refratômetro de bancada (Abbe). O valor do pH foi determinado com auxílio de um pHmetro (pH meter MP 220 Metler–Toledo).

2.6 Preparação dos extratos para análise do teor de antocianinas totais, índice de polifenóis totais e atividade antioxidante

O extrato utilizado para medir a atividade antioxidante e demais análises foi preparado da seguinte maneira: Cinco gramas de cada SMG elaborado com uvas Isabel e Refosco foram pesadas e dissolvidas em 50mL de dois solventes, acetona 70% e etanol 70%. Macerou-se as amostras por 1 hora. Posteriormente, estas foram filtradas em papel Whatman n.2. As medidas foram realizadas em triplicata.

2.7 Antocianinas totais (AT)

A determinação do teor de antocianinas monoméricas totais foi realizada aplicando o método do pH diferencial, utilizando tampão KCl/ HCl (pH $1,0 \pm 0,1$) e tampão acetato (pH $4,5 \pm 0,1$) conforme descrito por Giusti e Wrolstad (2001). Os

valores foram expressos como mg de malvidina/100 g de geleia, conforme Equação (4).

$$\text{AT (mg de malvidina/100 g de geleia)} = (\text{Abs} \cdot \text{MM} \cdot \text{FD} \cdot 1.000) / (\varepsilon \cdot 1)$$

Equação (4)

Onde: $\text{Abs} = (A_{\lambda \text{ max}} - A_{700})_{\text{pH } 1.0} - (A_{\lambda \text{ max}} - A_{700})_{\text{pH } 4.5}$

Abs = Absorvância final da amostra diluída,

MM = Massa molecular da antocianina majoritária no solvente específico malvidina-3-glicosídeo MM= 562,5 g/mol em MeOH:HCl 1%(v/v);

FD = fator de diluição;

ε = absorvidade molar para o pigmento majoritário da amostra no solvente específico, para malvidina-3-glicosídeo, MeOH:HCl 1% $\varepsilon = 29500$ (Giusti e Wrolstad, 2001).

2.8 Índice de polifenóis totais (IPT)

Para estimar o IPT nos SMGs, utilizou-se o método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu descrito por Kiralp e Toppare (2005). Os resultados foram expressos em mg equivalente de ácido gálico (GAE) por 100 g de amostra (mg GAE/100g). A curva de calibração foi construída utilizando como padrão ácido gálico (Sigma, 99% de pureza). O método consiste na diluição de 0,10 mL do extrato obtido (2.5), adicionado em 7,90 mL de água deionizada, 0,50 mL de reagente Folin-Ciocalteu, e após três minutos, adicionado 1,50 mL de solução saturada de Na_2CO_3 20% (m/v). Após 2 horas, foi lida a absorvância em 760 nm utilizando espectrofotômetro de absorção UV-Visível (Hitachi U2010, CA, USA).

2.9 Atividade antioxidante

2.9.1 Método ABTS (ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin) 6-ácido sulfônico)

Utilizou-se o método descrito por Re et al. (1999) utilizando as modificações propostas por Kuskoski et al. (2004). O radical ABTS foi formado por uma reação química com persulfato de potássio. As amostras foram lidas em espectrofotômetro UV-Vis à 754nm (Hitachi U2010, CA, USA), nos tempos 1, 4 e 7 minutos após a adição da amostra. Preparou-se uma curva padrão com Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico), e os dados foram representados graficamente utilizando os gradientes de concentração de cada amostra e os valores de atividade antioxidante. Os resultados foram expressos em atividade antioxidante equivalente Trolox (TEAC) por g de amostra ($\mu\text{mol TEAC/g}$ de amostra).

2.9.2 Método DPPH (2, 2, - Difenil -1-picrilhidrazil)

Foi utilizado o método desenvolvido por Brand-Willians, Cuvelier e Berset (1995) com as modificações propostas por Kim et al. (2002). Este método tem como base a absorvância do radical de DPPH^{*} à 517nm. Uma vez que este radical é formado leituras de absorvância são realizadas nos tempos de 30 e 60 minutos, após reagir com amostra. Fez-se uma leitura de absorvância do radical antes (A_0) e após a adição da amostra (A_f). Calculou-se a concentração de DPPH^{*}, conforme a curva de calibração obtida por regressão linear. Os resultados foram expressos em atividade antioxidante equivalente Trolox (TEAC) por g de amostra ($\mu\text{mol TEAC/g}$ de amostra).

2.10 Análise Estatística

Todo o experimento foi realizado com duas repetições. Os valores do índice de polifenóis totais, antocianinas totais e propriedades físico-químicas das amostras foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA/MANOVA) utilizando

o programa *STATISTICA*, versão 6.0 (2001). O Teste Tukey (HSD) foi aplicado quando detectada diferença entre os fatores ao nível 5% de significância ($p < 0,05$).

3 Resultados e Discussão

3.1 Extração dos pigmentos antociânicos

Comparando os valores de absorvância dos diferentes extratos (Figura 1), observa-se que o extrato zero obteve os menores valores de absorvância indicados pelo menor pico de absorvância no gráfico. Esses dados indicam que o aumento do tempo de exposição à temperatura de $70 \pm 2^\circ\text{C}$ auxiliou na melhor extração dos pigmentos antociânicos da casca das uvas Isabel e Refosco.

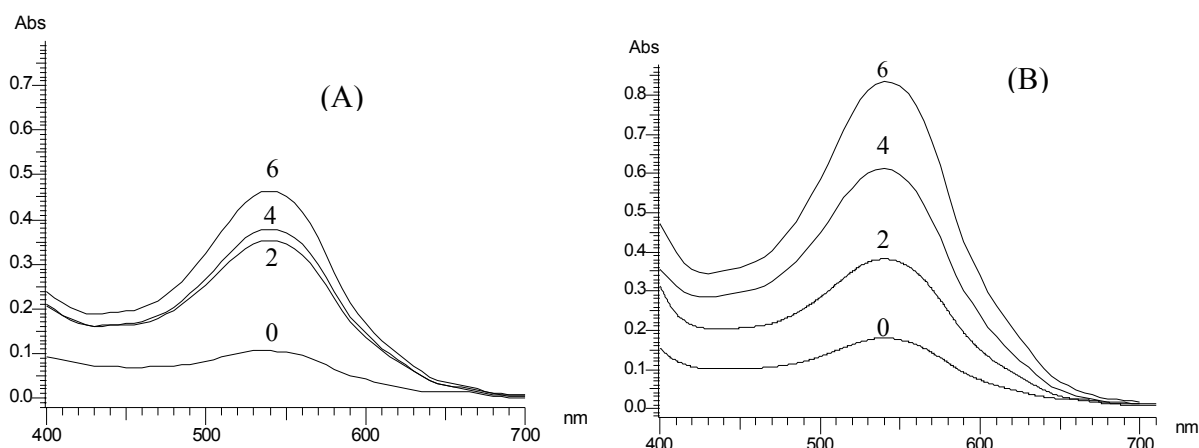


Figura 1 - Espectro visível dos extratos antociânicos de cascas de uva Isabel (A) e Refosco (B) ($\lambda = 540 \text{ nm}$), submetidos a diferentes tempos de extração (70°C), extrato zero= não submetido ao tratamento térmico; 2= extração por 2 minutos; 4= extração por 4 minutos; 6= extração por 6 minutos.

A temperatura é um importante fator para a preservação dos vegetais devido à inativação enzimática (Lund, 1975); paralelamente, auxilia na transferência dos pigmentos das cascas de uvas para o mosto (GASPAR, RICARDO-DA-SILVA, LAUREANO e SOUSA, 1998a).

Neste estudo foi observada uma correlação direta entre o aumento do tempo de exposição ao tratamento (70°C) e aumento do tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e percentagem de retenção de cor (%R) dos pigmentos antociânicos em SMG (extratos 0, 2, 4 e 6) (Tabela 1).

Gaspar et al. (1998a) avaliaram o tratamento térmico necessário para inativação da enzima polifenoloxidase (PPO) em mostos de uvas Napoleão (*Vitis vinifera*), que foram posteriormente aplicados em geléias. As uvas foram expostas por diferentes tempos (0, 2, 2.5, 3 e 4 minutos) sob vapor fluente ($\pm 100^\circ\text{C}$) e, posteriormente, estocadas (-18°C). Estes pesquisadores concluíram que para uva Napoleão, o uso de três minutos de tratamento térmico ($\pm 100^\circ\text{C}$) reduziu 95,5% da enzima PPO no mosto. O tratamento térmico, três minutos, conferiu estabilidade da cor e evitou alterações durante o processamento das geléias.

Tabela 1- Valores de $t_{1/2}$ e %R dos pigmentos antociânicos em sistema modelo de geléia de uva Refosco (*Vitis vinifera* L.) e Isabel (*Vitis labrusca*) mantidas em temperatura ambiente ($25 \pm 3^\circ\text{C}$) na presença de luz fluorescente (2.500 lumens).

Extratos Isabel	$t_{1/2}$ (horas)	%R
0	365,28 ^a	69,83 ^b
2	595,97 ^{a,b}	70,32 ^{a,b}
4	727,13 ^{a,b}	76,34 ^a
6	771,78 ^b	78,72 ^a
Extratos Refosco		
0	573,5 ^a	37,29 ^a
2	1003,30 ^{a,b}	57,54 ^{a,b}
4	1038,73 ^{a,b}	61,75 ^b
6	1594,33 ^b	64,26 ^b

*Letras diferentes em uma mesma coluna apresentam diferença estatística entre si (Tukey HSD $p < 0,05$). Extrato zero= não submetido ao tratamento térmico; 2= extração por

2 minutos; 4= extração por 4 minutos; 6= extração por 6 minutos. Resultados de análises feitas com duas repetições.

3.2 Análises para o sistema modelo de geléia

3.2.1 Análises físico-químicas

Análises físico-químicas dos SMGs elaborados utilizando extratos obtidos com extração a 6 minutos, de uva Isabel e Refosco, estão representadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Análises físico-químicas dos sistemas modelo de geléia elaborados com extratos de uva Refosco (*Vitis vinifera* L.) e Isabel (*Vitis labrusca*) após 6 minutos sob temperatura de 70°C .

Sistema modelo de geléia elaborado com uva	pH	Umidade (%)	Cinzas (%)	°Brix
Isabel	3,15 ^a	80,07 ^a	0,40 ^a	20,5 ^a
Refosco	3,25 ^a	83,65 ^a	0,50 ^a	23,0 ^a

*Letras diferentes em uma mesma coluna apresentam diferença estatística entre si (Tukey HSD p<0,05).

3.2.2 Índice de Polifenóis (IPT)

O IPT dos SMGs elaborados com extratos de uva Isabel e Refosco (Tabela 3) variaram de 63,45 ±1,22 a 235,41 ± 14,14 mg GAE/100g de peso fresco, respectivamente. O SMG elaborado com uva Refosco (Refosco_{Ac 70%}) obteve IPT de 235,41 ± 14,14 e este valor é superior quando comparado com o SMG elaborado com uva Isabel (Isabel_{Et 70%}) que obteve IPT de 95,05 ± 2,46. Todos os resultados foram expressos em peso fresco (PF). O solvente acetona 70% foi mais eficaz que o etanol 70% para extrair os compostos fenólicos dos SMGs.

O conteúdo de polifenóis e antocianinas que prevalece nos produtos elaborados com uva, depende de vários fatores, entre eles, particularmente da variedade da uva e dos solventes ou método aplicado. Tendo em vista este fato, justifica-se os diferentes valores encontrados para as uvas Isabel e Refosco. Estes dados são maiores quando comparados aos obtidos em estudo realizado com sucos de uva comerciais da Espanha, pelos pesquisadores Dávalos, Bartolomé, Gómez-Cordovés (2005), que determinaram o conteúdo de polifenóis totais entre $70,5 \pm 1,0$ e $117,7 \pm 2,0$ mg GAE/100 mL.

O conteúdo de polifenóis e antocianinas totais e a distribuição de metais em geléias elaboradas com algumas variedades de frutos em baga (*blackberry*, *raspberry* e *red currant*) foram avaliados por Plessi, Bertelli e Albasini (2007). Estes encontraram em média 402 mg/100g de polifenóis para geléias elaboradas com *blackberry*, 286 mg/100g para *raspberry*, 333 mg/100g para *red currant* e 737 mg/100g para *black currant*.

Pastrana-Bonilla et al. (2003) avaliaram o conteúdo de compostos fenólicos e capacidade antioxidante de uvas Muscadine (*Vitis rotundifolia* Michx.). Estes pesquisadores obtiveram valores que variam entre 169,1 e 309,7mg GAE/100g de PF para uvas Muscadine de cor bronze (Carlos, Early Fry, Fry, Summit, Late Fry) e para uvas Muscadine de cor púrpura (Paulk, Cowart, Supreme, Ison, Noble) os valores obtidos foram 184,7 a 425,7mg GAE/100g de PF.

Tabela 3 - Índice de Polifenóis totais (IPT) e atividade antioxidante (ABTS) de extratos obtidos de sistemas modelo de geléia elaborados com extrato de uva Isabel (*Vitis labrusca*) e uva Refosco (*Vitis vinifera* L.)

Amostras	IPT ^a (mg/100g)	TEAC ^a (μMol/g)	TEAC ^b (μMol/g)	TEAC ^c (μMol/g)
Isabel (Ac 70%)	95,05 ± 2,46 ^a	4,17 ± 0,11 ^a	5,21 ± 0,60 ^a	5,64 ± 0,73 ^a
Refosco (Ac70%)	235,41 ± 14,14 ^b	9,07 ± 0,80 ^b	9,49 ± 0,01 ^b	10,24 ± 0,44 ^b
Isabel (Et 70%)	63,45 ± 1,22 ^a	3,12 ± 0,19 ^a	3,62 ± 0,37 ^a	3,88 ± 0,32 ^a
Refosco (Et 70%)	191,53 ± 12,62 ^c	8,15 ± 0,27 ^b	9,40 ± 0,10 ^b	9,82 ± 0,50 ^b

TEAC= Capacidade antioxidante equivalente Trolox; a= atividade antioxidante obtida em 1 min; b= atividade antioxidante obtida em 4 min; c= atividade antioxidante obtida em 7 min. AC 70%= extrato do SMG elaborado com acetona 70%, Et 70%= extrato do SMG elaborado com etanol 70%.*Letras diferentes em uma mesma coluna apresentam diferença estatística entre si (Tukey HSD, $p < 0,05$).

3.2.3 Determinação de antocianinas totais (AT)

A determinação de antocianinas totais, foi realizada no extrato obtido do SMG e do extrato de uva antes de ser adicionado ao sistema, representada na Tabela 4. Observa-se que os valores de AT variam de 20,53±1,96 (Isabel_{Ac 70%}) a 63,56±12,86 (Refosco_{Ac 70%}) mg GAE/100g (PF). Os extratos e amostras dos SMGs elaborados com uva Refosco obtiveram os melhores valores no conteúdo de AT quando comparados com os extratos e amostras dos SMG elaborados com uva Isabel.

As antocianinas têm comportamento ácido-base segundo o meio em que se encontram, tornando-se muito mais coloridas em meio acidificado. Neste trabalho, objetivou-se determinar as antocianinas em solventes utilizados para extrair os compostos fenólicos, e o comportamento encontrado foi coincidente, observou-se que utilizando como solvente acetona 70%, obteve-se maior extração das antocianinas quando comparadas com o solvente etanol 70%, mas somente para as uvas Refosco, enquanto que para uva Isabel o solvente etanol 70% foi o que obteve maior extração, porém, estatisticamente não apresentou diferença

significativa ao nível de 95% de confiança. Quanto ao conteúdo de AT do extrato de antocianinas de uva Isabel e Refosco e dos SMGs, observou-se que não houve diferença significativa ao nível de 95% de confiança. O método utilizado para a elaboração dos SMGs, utilizando temperaturas amenas, mostra que este é viável para preservar os pigmentos antociânicos da uva.

Tabela 4 - Determinação de antocianinas totais (AT) e atividade antioxidante (DPPH) de extratos obtidos dos sistemas modelo de geléia (SMG) elaborados com extrato de uva Isabel (*Vitis labrusca*) e uva Refosco (*Vitis vinifera* L.)

Amostras	AT (extrato) (mg/100g)	AT (SMG) (mg/100g)	TEAC ^a (SMG) (μ Mol/g)	TEAC ^b (SMG) (μ Mol/g)
Isabel (Ac 70%)	22,84 \pm 0,65 ^a	20,53 \pm 1,96 ^a	2,63 \pm 0,15 ^a	3,31 \pm 0,15 ^a
Refosco (Ac 70%)	70,91 \pm 9,53 ^b	63,56 \pm 12,86 ^b		8,57 \pm 0,29 ^b
Isabel (Et 70%)	25,78 \pm 0,09 ^a	21,47 \pm 0,74 ^a	2,03 \pm 0,08 ^a	2,72 \pm 0,11 ^a
Refosco (Et 70%)	65,86 \pm 3,28 ^b	58,89 \pm 1,50 ^b	6,12 \pm 0,15 ^c	7,34 \pm 0,25 ^c

TEAC= Capacidade antioxidante equivalente Trolox; a = atividade antioxidante obtida aos 30 minutos; b= atividade antioxidante obtida aos 60 minutos. AC 70%= extrato do SMG elaborado com acetona 70%, Et 70%= extrato do SMG elaborado com etanol 70%. *Letras diferentes em uma mesma coluna apresentam diferença estatística entre si (Tukey HSD, $p < 0,05$).

Plessi, Bertelli e Albasini (2007), elaboraram geléias com algumas variedades de frutos e encontraram um conteúdo médio de antocianinas de 58,0 mg/100g para *blackberry*, 17,0 mg/100g para *raspberry*, 12,0 mg/100g para *red currant*, e 165,0 mg/100g para *black currant*. Se compararmos o estudo acima com nossa pesquisa, podemos observar que o conteúdo de antocianinas total encontrado para o sistema de geléia preparado com uva Isabel foi maior ao conteúdo de geléias preparadas de *raspeberry* e *red currant*, enquanto o sistema

de geléia preparada com uva Refosco apresentou conteúdo de antocianinas totais superior a geléia de *blackberry* e inferior se comparado com a *black currant*.

3.2.4 Atividade antioxidante

Os resultados obtidos para a determinação da atividade antioxidante aplicando o método ABTS dos extratos do SMG estão representados na Tabela 3, e variam de $3,88 \pm 0,32$ a $10,24 \pm 0,44$ $\mu\text{Mol TEAC/g}$ de PF (tempo = 7 minutos). Observa-se a atividade antioxidante do SMG elaborado com uva Refosco foi superior ao SMG elaborado com uva Isabel. O solvente extrator mostrou efeito significativo ($p < 0,05$) sendo que os extratos obtidos com acetona 70% obtiveram maiores valores de atividade antioxidante quando comparados ao etanol 70 % (Tabela 3).

Através da análise estatística avaliou-se a atividade antioxidante dos extratos obtidos de acetona e etanol 70%, determinada pelo método ABTS e medidas nos tempos 1, 4 e 7 minutos (Tabela 3). Não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre as medidas em 1, 4 e 7 minutos. Os valores obtidos para o método DPPH (Tabela 4) variam de $2,72 \pm 0,11$ a $8,57 \pm 0,29$ $\mu\text{Mol TEAC/g}$, sendo que os maiores valores foram encontrados para o SMG elaborado com uva Refosco.

Comparando-se os métodos ABTS e DPPH, observa-se que os valores de atividade antioxidante encontrados aplicando para método ABTS são superiores aos obtidos com método DPPH. No entanto, os valores obtidos em 1 minuto de reação no método ABTS e os valores obtidos em 60 minutos com método DPPH, não apresentam diferença significativa ($p < 0,05$). Pastrana-Bonilla et al. (2003) determinaram a capacidade antioxidante de uvas da variedade Muscadine (*Vitis rotundifolia* Michx.) e encontraram valores TEAC que variaram entre 9,8 a 18,2 $\mu\text{Mol/g}$ de PF para os cultivares de cor bronze (Carlos, Early Fry, Fry, Summit, Late Fry) e entre 11,2 a 27,8 $\mu\text{Mol/g}$ de PF para os cultivares de cor púrpura (Paulk, Cowart, Supreme, Ison, Noble).

A atividade antioxidante avaliada pelo método ABTS (Figura 5) e pelo método de DPPH (Figura 6) apresentou alto de coeficiente de correlação com conteúdo de compostos fenólicos presente nos SMGs, avaliados através do IPT e do teor de AT, sendo que houve uma correlação maior entre estes resultados pelo método de DPPH.

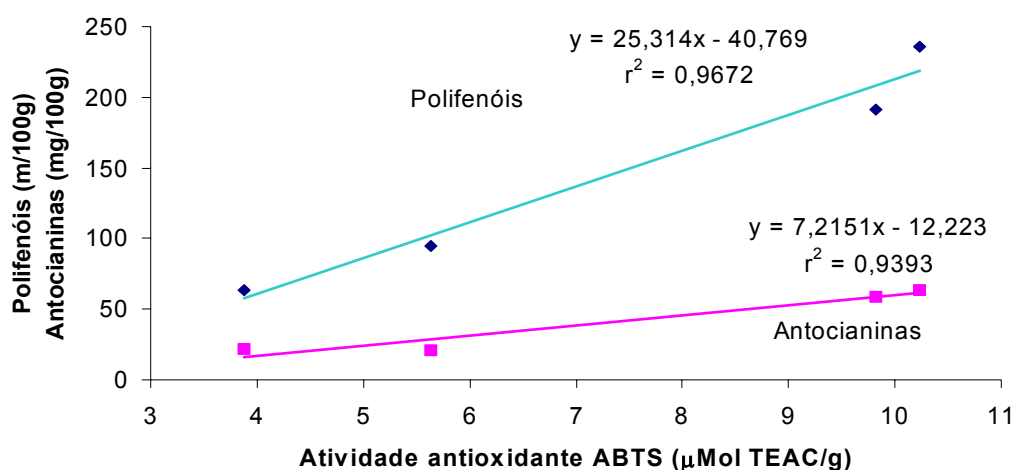


Figura 5 - Correlação entre o conteúdo polifenóis totais, antocianinas monoméricas totais e atividade antioxidante (método ABTS).

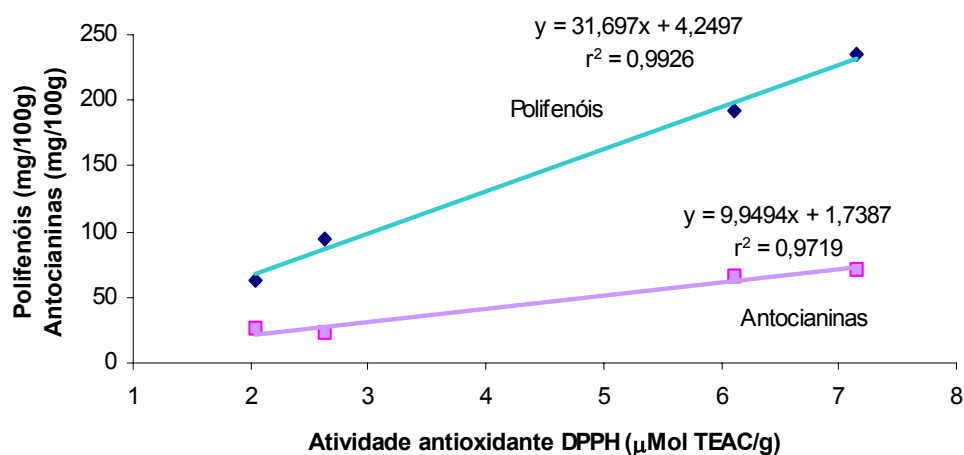


Figura 6 - Correlação entre o conteúdo polifenóis totais e a determinação da atividade antioxidante pelo método DPPH.

Estes valores são maiores quando comparados a coeficientes de correlação encontrados por Dávalos et al. (2005) em sucos de uvas tintas (R^2 0,8531) e vinhos tintos (R^2 0,9719), embora a determinação da atividade antioxidante por estes autores foi realizada aplicando o método ORAC-FL.

4 Conclusões

Dentre os processos de extração avaliados o tempo 6 minutos (sob temperatura de 70°C) foi o mais indicado para extração dos pigmentos antociânicos da uva Isabel (*Vitis labrusca*) e uva Refosco (*Vitis vinifera* L), apresentando os melhores resultados de absorvância e de estabilidade das antocianinas. No SMG elaborado com goma xantana e locusta, utilizando os extratos de uvas Isabel e Refosco, observou-se que a maior estabilidade ($t_{1/2}$ e %R) dos pigmentos antociânicos foi obtida nos SMG elaborados a partir do extrato 6 (6 minutos a 70°C).

Não houve diferença significativa ($p < 0,05$) para o conteúdo de AT encontrado nos extratos e nos SMGs, indicando que o método utilizado para o preparo dos extratos e a elaboração dos SMGs é viável para preservar os pigmentos antociânicos da uva, uma vez que utiliza temperaturas amenas.

Houve influência do solvente na extração dos compostos fenólicos sendo que a acetona apresentou melhores resultados, com correlação positiva quanto à atividade antioxidante. A uva Refosco apresentou melhor atividade antioxidante tanto no método ABTS como no método DPPH.

Agradecimentos

A CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro e a EPAGRI, Unidade Experimental de Videira, pelas amostras de uvas Isabel e Refosco utilizadas nesta pesquisa.

5 Referências bibliográficas

AOAC Official methods of analysis. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, 2005.

BRAND-WILLIAMS, W., CUVELIER, M. E., BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie**, v. 28, p. 25-30, 1995.

DÁVALOS, A., BARTOLOMÉ, B., GÓMEZ-CORDOVÉS, C. Antioxidant properties of commercial grape juices and vinegars. **Food Chemistry**, v. 93, p. 325-330, 2005.

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

FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.A., ALMELA, L., MUÑOZ, J. A., HIDALGO, V., CARREÑO, J. Dependence between colour and individual anthocyanin content in ripening grapes. **Food Research International**, v. 31, n. 9, p. 667-672, 1998.

GARCÍA-VIGUERA, C., ZAFRILLA, P., ROMERO, F., ABELLÁN, P., ARTÉS, F., TOMÁS-BARBERÁN. Color Stability of Strawberry Jam as Affected by Cultivar and Storage Temperature. **Journal of Food Science**, v. 64, n. 2, p. 243-247, 1999.

GARZÓN, G. A., WROLSTAD, R. E. The stability of pelargonidin-based anthocyanins at varying water activity. **Food Chemistry**, v. 75, p. 185-196, 2001.

GASPAR, C., LAUREANO, O., SOUSA, I. Production of reduced-calorie grape juice jelly with gellan, xanthan and locust bean gums: sensory and objective analysis of texture. **Z Lebensm Unters Forsch A**, v. 206, p. 169-174, 1998a.

GASPAR, C., RICARDO-DA-SILVA, J. M., LAUREANO, O., SOUSA, I. Effect of heat treatment of grapes on colour and polyphenoloxidase activity in order to produce jams. In: **XXIII Congrès Mondial de la Vigne et du Vin Lisboa**, p. 552-557, 1998. Lisbonne, PORTUGAL. **Anais...** Lisbonne, 1998.

GIUSTI M. M., WROLSTAD, R. E. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-Visible spectroscopy. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**, John Wiley & Sons, Inc. Unit F1.2, 2001.

KATSABOXAKIS, K., PAPANICOLAOU, D., MELANITOU, M. Stability of pigmented orange anthocyanins in model and real food systems. **Italian Journal Food Science**, v. 10, n. 1, p. 17-25, 1998.

KIM, D. O., LEE, K. W., LEE, H. J., LEE, C. Y. Vitamin C equivalent antioxidant capacity (VCEAC) of phenolics phytochemicals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 3713-3717, 2002.

KIRALP, S., TOPPARE, L. Polyphenol content in selected Turkish wines, an alternative method of detection of phenolics. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 236-239, 2005.

KIRCA, A., CEMEROGLU, B. Degradation kinetics of anthocyanins in blood orange juice and concentrate. **Food Chemistry**, v. 81, p. 583-588, 2003.

KUSKOSKI, E. M., ASUERO, A. G., TRONCOSO, A. M., GARCIA-PARILLA, M. C., FETT, R. Actividad antioxidante de pigmentos antocianicos. **Revista Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 24, n.4, p. 691-693, 2004.

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

MORAIS, H., RAMOS, C., FORGÁCS, E., CSERHÁTI, T., OLIVEIRA, J. Influence of storage conditions of monomeric anthocyanins studied by reversed-phase high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 770, p. 297-301, 2002.

OCHOA, M. R., KESSELER, A. G., VULLIOUD M. B., LOZANO J. E. Physical and Chemical Characteristics of Raspberry Pulp: Storage Effect on Composition and Color. **LWT- Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie**, v. 32, p. 149-153, 1999.

PASTRANA-BONILLA, E., AKOH, C. C., SELLAPPAN, S., KREWER, G. Phenolic Content and Antioxidant Capacity of Muscadine Grapes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 5497-5503, 2003.

PLESSI, M., BERTELLI, D., ALBASINI, A. Distribution of metals and phenolic compounds as a criterion to evaluate variety of berries and related jams. **Food Chemistry**, 100, p. 419-427, 2007.

RE, R., PELLEGRINI, N., PROTEGGENTE, A., PANNALA, A., YANG, M., RICE-EVANNNS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Rad. Biol. Med.**, v. 26, p.1231-1237, 1999.

REDALEN, G., HAFFNER, K. Quality of *Raspberry* jam of individual cultivars after one year of storage. **Acta Horticulturae**, v. 585, p. 525-530, 2002.

RIZZON, L. A., MIELE, A., MENEGUZZO, J. Avaliação da uva cv. Isabel para a elaboração de vinho tinto. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 20, n.1, p. 121-122, 2000.

SOUSA, I., RICARDO-DA-SILVA, LAUREANO, O. Inativação da enzima polifenoloxidase em bagos de uva para preservação da cor e dos compostos fenólicos em produtos derivados de uva. In: **X Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia**, n. 10, p. 105-113, 03 a 05 dez. 2003, Bento Gonçalves, RS. **Anais...** Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2003. p.190.

WICKLUND, T., ROSENFELD, H. J., MARTINSEN, B. K., SUNDFOR, M. W., LEA, P., BRUUN, T., BLOMHOFF, R., HAFFNER, K. Antioxidant capacity and colour of strawberry jam as influenced by cultivar and storage conditions. **LWT-Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie**, v. 38, p. 387-391, 2005.

CONCLUSÕES GERAIS

Conclusões

Os resultados demonstram que o tratamento 6 (6 minutos a 70°C) foi o mais indicado para extração dos pigmentos das uvas. Quanto à temperatura de elaboração do sistema modelo de geléia o tratamento 45 resultou em valores de $t_{1/2}$ significativamente superior as demais amostras e obteve menor valor da constante de velocidade para a reação de degradação dos pigmentos antociânicos no sistema.

O modelo matemático Lei da Potência descreveu melhor o comportamento reológico do sistema modelo de geléia. O tratamento 45 apresentou menor viscosidade aparente e maior estabilidade dos pigmentos antociânicos. O SMG apresentou comportamento de fluido não-Newtoniano pseudoplástico.

Não houve diferença estatística para o conteúdo de AT encontrado nos extratos e nos SMGs. Este resultado indica que os métodos utilizados para a elaboração dos extratos (6 minutos à 70°C) e elaboração dos SMGs (45°C), utilizando temperaturas inferiores ao processo tradicional da indústria de geléias, é viável para preservar os pigmentos antociânicos da uva.

Houve influência do solvente na extração dos compostos fenólicos sendo que a acetona 70% apresentou melhores resultados, obtendo uma correlação positiva quanto à atividade antioxidante em ambos os métodos DPPH e ABTS.

A uva Refosco apresentou melhor atividade antioxidante tanto pelo método ABTS como pelo método DPPH quando comparada com a uva Isabel.