

Isabel Cristina da Silva Haas

**RESÍDUO OBTIDO DO PROCESSAMENTO DO SUCO DE UVA:  
CARACTERIZAÇÃO E CINÉTICA DE SECAGEM**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marilde T. Bordignon-Luiz.

Florianópolis  
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Haas, Isabel Cristina da Silva  
RESÍDUO OBTIDO DO PROCESSAMENTO DO SUCO DE UVA:  
CARACTERIZAÇÃO E CINÉTICA DE SECAGEM / Isabel Cristina da  
Silva Haas ; orientadora, Marilde Terezinha Bordignon-Luiz  
- Florianópolis, SC, 2015.  
124 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-  
Graduação em Ciência dos Alimentos.

Inclui referências

1. Ciência dos Alimentos. 2. Resíduo de uva. 3.  
Compostos fenólicos. 4. Atividade antioxidante. 5. Cinética  
de secagem. I. Bordignon-Luiz, Marilde Terezinha. II.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-  
Graduação em Ciência dos Alimentos. III. Título.

Isabel Cristina da Silva Haas

**RESÍDUO OBTIDO DO PROCESSAMENTO DO SUCO DE UVA:  
CARACTERIZAÇÃO E CINÉTICA DE SECAGEM**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de “Mestre em Ciência dos Alimentos” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos.

Florianópolis, 13 de fevereiro de 2015.

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Roseane Fett  
Coordenadora

**Banca Examinadora**

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Marilde T. Bordignon-Luiz  
Orientadora (UFSC)

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Beatriz de Abreu Glória  
Membro (UFMG)

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Roseane Fett  
Membro (UFSC)

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Renata Dias de Mello Castanho Amboni  
Membro (UFSC)



*Dedico a meus pais, Sonia e Hardi.*



## AGRADECIMENTOS

A Deus.

À família, especialmente aos meus pais, Hardi e Sonia, aos meus irmãos Tamiris e Guilherme, a minha tia Elaine, pelo apoio, motivação e incentivo constante.

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marilde T. Bordignon Luiz, pela oportunidade e confiança depositada para realização deste trabalho e por todo o aprendizado compartilhado.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carmen Maria Oliveira Müller por toda a ajuda com os experimentos de secagem e por todo o conhecimento transmitido.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carmen Lúcia de Oliveira Petkowicz pela parceria quanto às análises monossacarídicas.

Ao Prof<sup>o</sup> Daniel L.G. Borges pela parceria na realização das análises de minerais.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação pelos ensinamentos.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Bioquímica de Alimentos: Saionara, Carol, Nayla, Isabela, Vívian, Trilícia e Odinei por todo o aprendizado e pelos bons momentos compartilhados.

Aos demais amigos, colegas e funcionários do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos.

À coordenação do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC pelo auxílio com as análises de microscopia eletrônica de varredura.

Aos membros da banca pelo aceite do convite e por suas contribuições.

À vinícola Poggere pela parceria e pela doação das amostras deste estudo.

A CAPES pelo auxílio financeiro concedido durante a realização deste trabalho.





## RESUMO

**HAAS, Isabel Cristina da Silva. Resíduo obtido do processamento do suco de uva: caracterização e cinética de secagem.** 2015. 124p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)- Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC.

A grande quantidade de subprodutos gerados durante o processamento da uva resulta na necessidade de estudar suas possíveis reutilizações e aplicações. Os resíduos deste estudo são constituídos dos sólidos que estavam suspensos no suco de uva e que foram retidos na etapa de centrifugação. O objetivo deste estudo foi caracterizar o resíduo obtido da centrifugação do suco de uva convencional e orgânico e avaliar a influência do método de secagem na estabilidade dos compostos fenólicos e atividade antioxidante *in vitro*, bem como avaliar a cinética de secagem deste resíduo. Os resíduos foram analisados quanto aos parâmetros físico-químicos, propriedades tecnológicas, compostos fenólicos e atividade antioxidante *in vitro*, composição mineral e monossacarídica. Os resíduos foram desidratados em estufa com circulação de ar e avaliados quanto à cinética de secagem utilizando curvas de secagem (45, 55 e 65 °C) e modelos semi-empíricos (Lewis, Henderson e Pabis, Page e Dois termos exponencial). Em relação às propriedades tecnológicas dos resíduos, o processo de liofilização proporcionou maior capacidade de absorção de água (110,13 e 110,65%) e capacidade de retenção de óleo (104,69 e 105,7%) que a desidratação em estufa com circulação de ar. O resíduo de uva convencional apresentou as maiores concentrações de compostos fenólicos. O resíduo de uva orgânica desidratado com circulação de ar apresentou maior teor de compostos fenólicos do que o resíduo liofilizado. A composição mineral do resíduo de uva orgânica e convencional apresentou maiores concentrações do macroelemento K (883,05 e 969,57 mg/100g), do microelemento Fe (21,12 e 15,69 mg/100g) e do metal Al (16,49 e 11,20 mg/100g). A análise da composição monossacarídica indicou a presença de ramnose, fucose, arabinose, xilose, manose, galactose, glucose e ácidos urônicos. A glucose (47,50 e 51,23%) foi o monossacarídeo presente em maior concentração. Os resíduos desidratados a 45, 55 e 65 °C apresentaram curvas de secagem com dois períodos, sendo o primeiro de taxa constante e o outro de taxa decrescente. Ao utilizar a temperatura de 65 °C a taxa de secagem foi maior e a umidade crítica menor ao comparar-

se com as temperaturas de 45 e 55 °C. O modelo de Page foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, pois apresentou o maior coeficiente de determinação ( $R^2 > 0,99$ ) e os menores valores de chi-quadrado ( $\chi^2 < 0,00105$ ). Os resíduos desidratados com circulação de ar a 55 e 65 °C apresentaram maior estabilidade quanto a antocianinas monoméricas totais durante o processo de secagem. A composição química e o baixo custo de obtenção destes resíduos, bem como os processos de desidratação podem viabilizar sua utilização pela indústria alimentícia, e consequentemente minimizar os impactos ambientais.

**Palavras-Chave:** Suco de uva. Resíduo. Compostos fenólicos. Atividade antioxidante. Cinética de secagem.

## ABSTRACT

**HAAS, Isabel Cristina da Silva. Residue obtained of grape juice processing: characterization and drying kinetics.** 2015. 124p. Dissertation (Master's in Food Science). Federal University of Santa Catarina. Florianópolis – SC.

The large quantity of by-products generated during the processing of the grapes results in the need from studying their possible reuse and applications. The residue of this study consist of solids which were suspended in grape juice and were retained in the centrifugation step. The objective of this study is to characterize the residue obtained from centrifugation of grape juice conventional and organic and evaluate the influence of drying method on the stability of phenolic compounds and antioxidant activity *in vitro*, and to evaluate the drying kinetics. The residue was analyzed for physicochemical parameters, technological properties, phenolic compounds and antioxidant activity *in vitro*, mineral composition and monosaccharide. The residues were dehydrated in an oven with air circulation and evaluated regarding the drying kinetics using drying curves (45, 55 and 65 ° C) and semi-empirical models (Lewis Henderson and Pabis Page and two exponential terms). In relation to technological properties of the residue, the lyophilization process provided the highest water absorption capacity (110.13 and 110.65%) and oil retention capacity (104.69 and 105.7%) that dehydration in oven with air circulation. The conventional grape residue showed higher concentrations of phenolic compounds. The organic grape residue dehydrated circulating air showed higher concentration of phenolic compounds the residue lyophilized. The mineral composition of organic and conventional grape residue showed higher concentrations for macroelements o K (883.05 and 969.57 mg/100g), the microelements Fe (21.12 and 15.69 mg/100g) and the Al metal (16, 49 and 11.20 mg/100g). The monosaccharide composition analysis indicated the presence of rhamnose, fucose, arabinose, xylose, mannose, galactose, glucose and uronic acids. The glucose (47.50 and 51.23%) was the monosaccharide present in higher concentrations. The dehydrated residues 45, 55 and 65 ° C presented drying curve with two periods, the first with constant rate and other with declining rate. Using a temperature of 65 ° C drying rate was higher and the lower critical moisture when comparing with temperatures of 45 and 55 ° C. The Page model was the best fit to the experimental data, as it showed the highest

correlation coefficient ( $R^2 > 0.99$ ) and the lowest chi-square values ( $\chi^2 < 0.00105$ ). The dehydrated residue with air circulation at 55 to 65 ° C showed higher stability for total monomeric anthocyanins during the drying process. The chemical composition and the low cost of obtaining these residues and the dehydration process may allow its use by the food industry, and consequently minimize environmental impacts.

**Keywords:** Grape juice. Residue. Phenolic compounds. Antioxidant activity. Drying kinetics.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Etapas do esgotamento e prensagem na produção do suco de uva. A) separação dos sólidos do suco em esgotador; B) prensagem e remoção do bagaço e etapa de centrifugação do suco de uva. C) centrífuga decanter; D) resíduo obtido da centrifugação do suco (sólidos suspensos).....	27
Figura 2.1	Propriedades tecnológicas do resíduo de uva convencional e orgânico <i>in natura</i> , liofilizado e desidratado com circulação de ar a 45, 55 e 65 °C: (A) capacidade de absorção de água (CAA) e (B) capacidade de retenção de óleo (CRO).....	55
Figura 2.2	Atividade antioxidante ( $\mu\text{M TEAC}/100\text{ g}$ em base seca) dos resíduos <i>in natura</i> , liofilizados e desidratados a 45, 55 e 65 °C. A) resíduo de uva convencional; B) resíduo de uva orgânica .....	61
Figura 3.1	Taxa de secagem do resíduo de uva orgânica desidratado em temperatura de 45, 55 e 65 °C. (A) curva de secagem a 45 °C, (B) curva de secagem a 55 °C e (C) curva de secagem a 65 °C.....	77
Figura 3.2	Taxa de secagem do resíduo de uva convencional desidratado em temperatura de 45, 55 e 65 °C. (A) curva de secagem a 45 °C, (B) curva de secagem a 55 °C e (C) curva de secagem a 65 °C.....	78
Figura 3.3	Ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtido da secagem do resíduo de uva orgânica à temperatura de 45 °C. ....	82
Figura 3.4	Ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtido da secagem do resíduo de uva orgânica à temperatura de 55 °C .....	83

Figura 3.5	Ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtido da secagem do resíduo de uva orgânica à temperatura de 65 °C .....	84
Figura 3.6	Ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtido da secagem do resíduo de uva convencional à temperatura de 45 °C.....	85
Figura 3.7	Ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtido da secagem do resíduo de uva convencional à temperatura de 55 °C .....	86
Figura 3.8	Ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtido da secagem do resíduo de uva convencional à temperatura de 65 °C.....	87
Figura 3.9	Relação dos valores preditos e resíduos do ajuste do modelo de Page. (A) resíduo de uva orgânica desidratado a 45 °C; (B) resíduo de uva orgânica desidratado a 55 °C e (C) resíduo de uva orgânica desidratado a 65 °C .....	89
Figura 4.	Micrografias do resíduo de uva convencional desidratado com circulação de ar e liofilizado. Resíduo desidratado a 45, 55 e 65 °C (A, B e C) e Resíduo liofilizado (D) .....	94

## LISTA DE TABELA

Tabela 1.1	Estrutura geral dos compostos fenólicos flavonoides e não-flavonoides e os seus principais derivados indicando a substituição do radical .....	30
Tabela 2.1	Composição físico-química (g/100g) dos resíduos orgânico e convencional <i>in natura</i> .....	53
Tabela 2.2	Caracterização dos compostos fenólicos (mg/100g em base seca) dos resíduos <i>in natura</i> , liofilizados e desidratados com circulação de ar a 45, 55 e 65 °C..	59
Tabela 2.3	Composição mineral (mg/100g) dos resíduos convencional e orgânico liofilizados.....	63
Tabela 2.4	Composição monossacarídica dos resíduos convencional e orgânico liofilizado .....	65
Tabela 3.1	Modelos semi-empíricos utilizados para o ajuste das curvas de secagem.....	73
Tabela 3.2	Parâmetros médios obtidos pelo ajuste do modelo de Page para o resíduo de uva convencional e orgânico desidratado a 45, 55 e 65 °C.....	80
Tabela 3.3	Equações da cinética de secagem do resíduo de uva convencional (RC) e orgânico (RO) ajustado pelo modelo de Page .....	81
Tabela 3.4	Efeito do processo de secagem na estabilidade das antocianinas monoméricas totais no resíduo de uva orgânica e convencional.....	92

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABTS	Ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazol) 6-ácido sulfônico
AMT	Antocianinas monoméricas totais
AOAC	Association of Official Analytical Chemistry
Aw	Atividade de água (do inglês "Water activity")
CAA	Capacidade de absorção de água
CRO	Capacidade de retenção de óleo
GLC	Cromatografia líquido-gasosa
DMACA	4-dimetilaminocinamaldeído
DPPH	1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl
FLV	Flavonóis totais
FRAP	Poder antioxidante/redutor do ferro (do inglês "Ferric reducing antioxidant potential")
ICP-MS	Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês "Inductively coupled plasma mass spectrometry")
m/m	Massa por massa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
nd	Não detectado
PNP	Polifenóis não-polimerizados
PP	Polifenóis polimerizados
PT	Polifenóis totais
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação
TC	Taninos condensados
TEAC	Atividade antioxidante equivalente ao Trolox
TPTZ	2,4,6-tri(2-piridil)-s-triazina sulfônico
TROLOX	6-Hidroxi-2,5,7,8-tetrametilchroman-2-ácido carboxílico
UV-Vis	Ultravioleta-visível
$\chi^2$	Chi-quadrado



## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	19
-------------------------	----

### **CAPÍTULO 1**

<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	24
------------------------------------	----

<b>1 Viticultura e produção de suco de uva no Brasil</b> .....	24
----------------------------------------------------------------	----

<b>2. Sistemas de cultivo</b> .....	25
-------------------------------------	----

<b>3 Processamento do suco de uva</b> .....	26
---------------------------------------------	----

<b>4 Subprodutos do processamento de uvas</b> .....	28
-----------------------------------------------------	----

<b>5. Composição da uva</b> .....	28
-----------------------------------	----

5.1 Compostos fenólicos .....	29
-------------------------------	----

5.1.1 Compostos flavonoides .....	32
-----------------------------------	----

5.1.2 Compostos não-flavonóides .....	34
---------------------------------------	----

5.2 Carboidratos .....	35
------------------------	----

5.3 Minerais .....	36
--------------------	----

<b>6. Atividade antioxidante</b> .....	37
----------------------------------------	----

<b>7. Processo de secagem</b> .....	38
-------------------------------------	----

7.1 Cinética de secagem .....	38
-------------------------------	----

7.2 Modelos matemáticos .....	40
-------------------------------	----

### **CAPÍTULO 2**

**Caracterização do resíduo obtido da centrifugação do suco de uva Bordô (*Vitis labrusca* L.): Composição fenólica, mineral e monossacarídica.**

<b>Resumo</b> .....	43
---------------------	----

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	44
---------------------------	----

<b>2 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	45
-----------------------------------	----

<b>2.1 MATERIAL</b> .....	45
---------------------------	----

2.1.1 Reagentes químicos .....	45
--------------------------------	----

2.1.2 Amostra .....	45
---------------------	----

<b>2.2 MÉTODOS</b> .....	47
--------------------------	----

2.2.1 Análises físico-químicas .....	47
--------------------------------------	----

2.2.2 Propriedades tecnológicas .....	47
---------------------------------------	----

2.2.2.1 Capacidade de absorção de água e retenção de óleo .....	47
-----------------------------------------------------------------	----

2.3 Análises espectrofotométricas .....	48
-----------------------------------------	----

2.4 Atividade antioxidante <i>in vitro</i> .....	49
--------------------------------------------------	----

2.5 Composição monossacarídea por cromatografia líquido-gasosa (GLC) .....	50
----------------------------------------------------------------------------	----

2.6 Composição elementar por ICP-MS .....	51
2.7 Análise estatística.....	52
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
3.1 Análises físico-químicas .....	53
3.2 Propriedades tecnológicas.....	54
3.2.1 Capacidade absorção de água (CAA) e capacidade de retenção de óleo (CRO) .....	54
3.3 Análise dos compostos fenólicos .....	56
3.4 Atividade antioxidante e correlação com os compostos fenólicos...	60
3.5 Análise da composição mineral por ICP-MS .....	62
3.6 Composição monossacarídea por CG-EM.....	64
<b>4 CONCLUSÃO .....</b>	<b>66</b>

### **CAPÍTULO 3**

#### **Resíduo obtido da centrifugação do suco de uva Bordô (*Vitis labrusca* L.): Cinética de secagem e efeito do processo de secagem na estabilidade das antocianinas monoméricas totais.**

<b>Resumo.....</b>	<b>69</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>70</b>
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>71</b>
<b>2.1 MATERIAL.....</b>	<b>71</b>
2.1.1 Amostras .....	71
<b>2.2 MÉTODOS .....</b>	<b>72</b>
2.2.1 Experimento de secagem .....	72
2.2.2 Modelos matemáticos .....	72
2.2.3 Antocianinas monoméricas totais .....	73
2.2.4 Umidade e atividade de água (Aw) .....	74
2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	74
2.2.6 Análise estatística .....	74
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>75</b>
3.1 Curvas de secagem .....	75
3.1.1 Taxa de secagem .....	76
3.2 Modelagem matemática .....	79
3.3 Avaliação da estabilidade das antocianinas monoméricas totais .....	90
3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	94
<b>4 CONCLUSÃO .....</b>	<b>96</b>
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>97</b>

<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>99</b>
-------------------------	-----------

<b>APÊNDICES .....</b>	<b>119</b>
------------------------	------------

## INTRODUÇÃO

A uva é fonte natural de compostos fenólicos e está relacionada com importantes benefícios a saúde, devido as suas propriedades anti-inflamatórias, anticarcinogênicas e por sua proteção contra doenças cardiovasculares (FRANKEL et al., 1998; SINGLETARY et al., 2003). No Brasil as variedades de uvas americanas *Vitis labrusca* L. são amplamente cultivadas, principalmente para a elaboração de sucos. A variedade Bordô é uma das mais cultivadas nacionalmente e se destaca por sua excelente adaptação às condições climáticas brasileiras, apresentando em sua composição alta concentração de matéria corante e originando sucos com intensa coloração (MAIA; CAMARGO, 2005). O cultivo orgânico destas uvas visa à sustentabilidade econômica e ecológica, já o sistema de cultivo convencional utiliza agrotóxicos, mecanização e melhoramento genéticos, buscando o aumento da produtividade (BRASIL, 2003; STAUB, 2003).

A produção de sucos de uvas no Brasil aumentou ao longo dos anos, passando de 126,9 milhões de litros em 2008 para 220 milhões em 2012 (MELLO, 2013). Durante o processo de elaboração do suco de uva ocorre à geração do resíduo denominado de bagaço e do resíduo da centrifugação do suco. O bagaço (cascas e sementes) é obtido na etapa de prensagem e o resíduo deste estudo é constituído dos sólidos que estavam suspensos no suco de uva e que foram retidos na etapa de centrifugação. Os resíduos de uva são fontes de compostos fenólicos e antioxidantes, promovendo o interesse da indústria de alimentos em sua utilização como matéria prima. Assim, a caracterização deste resíduo torna-se necessária para sua utilização pela indústria como fonte natural de antioxidantes e com baixo custo de obtenção (SHOJAEI-ALIABADI et al., 2013).

Os resíduos obtidos do processamento do suco de uva apresentam elevado teor de umidade, sendo que a secagem destes resíduos é uma alternativa para prolongar sua vida útil e reduzir possíveis alterações químicas. A secagem do alimento contribui para sua estabilidade, uma vez que reduz consideravelmente a atividade de água do material, atividade enzimática e microbiológica, minimizando as reações físicas e químicas (HATAMIPOUR et al., 2007). A estabilidade dos compostos fenólicos durante a secagem do alimento está relacionada com a temperatura utilizada e com o tempo de exposição ao calor (ERBAY; ICIER, 2009).

O processo de secagem pode ser monitorado por curvas de secagem, sendo possível avaliar o comportamento do material ao longo do tempo. O estudo cinético de secagem é realizado por meio de modelos matemáticos, o qual se verifica o ajuste dos modelos aos dados experimentais obtidos por curvas de secagem (MADAMBÁ, 2003). Os modelos semi-empíricos de Lewis, Henderson e Pabis, Page e Dois termos exponencial são amplamente utilizados em estudos para descrever os processos de secagem (DOYMAZ, 2005; ROBERTS; KIDD; PADILLA-ZAKOUR, 2008; CELMA; LÓPEZ-RODRÍGUEZ; BLÁZQUEZ, 2009).

Assim, os objetivos deste estudo foram caracterizar o resíduo obtido da centrifugação do suco de uva Bordô (*Vitis labrusca* L.) convencional e orgânica quanto a sua composição físico-química, propriedades tecnológicas, compostos fenólicos, atividade antioxidante, composição mineral e monossacarídica, bem como avaliar a influência do método de secagem sob a estabilidade dos compostos fenólicos e atividade antioxidante *in vitro*; e avaliar a cinética de secagem por meio de curvas de secagem (45, 55 e 65 °C) e do ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais, bem como analisar a estabilidade das antocianinas monoméricas totais ao longo do processo de secagem. Este estudo realizou pela primeira vez a caracterização e avaliação da cinética de secagem do resíduo obtido da centrifugação do suco de uva.

O presente trabalho está estruturado na forma de capítulos, sendo que no primeiro capítulo está descrita a revisão bibliográfica e os demais foram elaborados no formato de artigos científicos apresentando os resultados desta pesquisa. No primeiro capítulo está apresentada a revisão bibliográfica, onde está descrita a viticultura e a produção de suco de uva no Brasil, sistemas de cultivos, processamento do suco de uva, subprodutos do processamento de uvas, além da composição química da uva, como os compostos fenólicos, atividade antioxidante, carboidratos e minerais. Neste capítulo também está descrito o processo de secagem, bem como a cinética de secagem e os modelos matemáticos.

O segundo capítulo apresenta a caracterização do resíduo obtido do processamento do suco de uva quanto às propriedades tecnológicas, composição físico-química, fenólica, mineral, monossacarídica e atividade antioxidante *in vitro*, bem como o efeito do processo de secagem na composição fenólica e atividade antioxidante *in vitro* dos resíduos desidratados com circulação de ar e liofilizados.

O terceiro capítulo apresenta o comportamento dos resíduos obtidos do processamento do suco de uva ao longo do processo de

secagem com circulação de ar, avaliando a cinética de secagem utilizando modelos semi-empíricos, bem como a estabilidade das antocianinas monoméricas totais durante o processo de secagem. Neste capítulo também foi avaliada a forma e tamanho das partículas dos resíduos por microscopia eletrônica de varredura.



# **CAPÍTULO 1**

Revisão bibliográfica

## 1. Viticultura e produção de suco de uva no Brasil

A viticultura teve seu início no Brasil com a chegada dos colonizadores portugueses no século XVI, mas somente a partir da chegada dos imigrantes italianos no final do século XIX, tornou-se atividade comercial, ganhando importância no cenário brasileiro. No século XIX foram introduzidas as primeiras variedades de uvas americanas *Vitis labrusca* L. procedentes da América do Norte (PROTAS; CAMARGO; MELLO, 2008). A viticultura no Brasil se desenvolveu com base em uvas americanas da variedade *Vitis labrusca* e *Vitis bourquina*, usadas para a elaboração de vinho de mesa. A partir do século XX o Brasil passou a produzir vinhos finos, com uvas da variedade *Vitis vinífera* (CAMARGO et al., 2009).

A viticultura no Brasil é desenvolvida tradicionalmente nas regiões Sul, Sudeste e Nordeste, sendo uma atividade consolidada e com grande importância socioeconômica. O estado do Rio Grande do Sul é responsável por cerca de 90% da produção nacional de vinhos, sucos e derivados do país. O Brasil em 2012 produziu 830,92 milhões de kg (57,07%) de uvas destinadas à elaboração de derivados, o restante da produção 624,89 milhões de kg (42,93%) foi destinada ao consumo *in natura*. A produção total de uvas no Brasil neste mesmo ano foi de 1.455.809 milhões de kg, sendo o estado do Rio Grande do Sul o maior produtor com 840.251 milhões de kg. A produção de suco de uva em 2012 apresentou aumento de 75,55% em relação ao ano anterior incluindo suco concentrado transformado em suco simples e em suco de uva integral (MELLO, 2013).

O suco de uva brasileiro é elaborado principalmente com uvas americanas (*Vitis labrusca* L.), sendo que as variedades Isabel, Bordô e Concord estão entre as mais utilizadas. As variedades americanas apresentam características mais rústicas quanto à suscetibilidade a doenças fúngicas ao comparar-se com uvas *Vitis vinífera* (CAMARGO, 2008; PROTAS; CAMARGO, 2010). A variedade Bordô está entre as mais cultivadas nacionalmente e se destaca por sua excelente adaptação às condições climáticas brasileiras, apresentando em sua composição alta concentração de matéria corante e originando sucos com intensa coloração (MAIA; CAMARGO, 2005). Esta variedade apresenta elevado teor de antocianinas na casca, sendo utilizada em cortes para aumentar a intensidade de cor de sucos e vinhos que provem de variedades com coloração menos intensa, como a Isabel e Concord (BARNABÉ; VENTURINI FILHO; BOLINI, 2007). O suco originário desta uva possui intensa coloração, aroma e sabor frutado e fofoado, o



que é característico de variedades americanas (RIZZON; MANFROI; MENEGUZZO, 1998).

A região da Serra Gaúcha no Rio Grande do Sul é a maior produtora nacional de uvas americanas, onde a maior parte destas uvas é destinada à elaboração de vinhos e sucos (EMATER, 2012). A produção vitícola brasileira vem crescendo anualmente, e conseqüentemente houve o aumento da geração de resíduos durante as etapas de fabricação de vinhos e sucos. O aproveitamento destes resíduos como matéria-prima pela indústria de alimentos visa minimizar os impactos ambientais e agregar valor a produtos alimentícios, pois estes resíduos são fonte de compostos fenólicos, como os flavonoides (antocianinas, flavanois e flavonois), os estilbenos (resveratrol), os ácidos fenólicos (derivados dos ácidos hidroxicinâmicos e hidroxibenzóicos) e taninos (FRANCIS, 2000).

## **2. Sistemas de cultivo**

O aumento do consumo de produtos orgânicos está diretamente relacionado com a crescente produção vitícola brasileira, bem como a busca dos consumidores por hábitos alimentares mais saudáveis e a preocupação com os impactos ambientais. No Brasil, o estado do Rio Grande do Sul é o maior produtor de uvas orgânicas, onde a área de produção passou de 90 ha em 2005 para 517 ha em 2011. Isto representa um aumento de 1.000 toneladas para 7.000 toneladas de uvas orgânicas destinadas a elaboração de sucos de uva e vinhos (CAMARGO; TONIETTO; HOFFMANN, 2011).

O sistema de cultivo orgânico visa a sustentabilidade econômica e ecológica, a maximização dos benefícios sociais, a minimização da dependência de energia não renovável, empregando quando possíveis métodos culturais, biológicos e mecânicos (BRASIL, 2003). No entanto o sistema de cultivo convencional utiliza agrotóxico, mecanização e melhoramento genético, visando o aumento da produtividade (STAUB, 2003).

Estudos demonstram que há diferença na composição fenólica de sucos de uvas cultivada de modo convencional e orgânico (DANI et al., 2007; TOALDO, et al., 2015). O cultivo orgânico não utiliza produtos químicos sintéticos, e a planta necessita produzir maiores quantidades de metabólitos secundários como mecanismos de defesa, como os compostos fenólicos (DANI et al., 2007). A composição e concentração de minerais também dependem do tipo de cultivo, solo, adubação, tratamentos fitossanitários e condições climáticas no qual o

alimento é exposto (JACKSON, 2008). Segundo Deloire et al. (2005), os fatores ambientais, como o solo e o clima influenciam fortemente a qualidade das uvas. O grau de maturação também influencia na composição química do alimento, sendo que no cultivo orgânico o período de maturação é mais longo devido à liberação mais lenta de nutrientes do solo para a planta (GRINDER-PEDERSEN et al., 2003).

### **3. Processamento do suco de uva**

O suco de uva é elaborado em diversas etapas, sendo estas: a recepção da matéria prima, separação do engaço, esmague, tratamento térmico, tratamento enzimático, esgotamento, prensagem, centrifugação, resfriamento, filtração a vácuo, tratamento térmico e envase a quente. Na recepção da matéria prima é avaliado o estado sanitário, peso e o teor de açúcar das uvas. A separação do engaço das bagas e esmagamento das uvas é realizada por desengaçadeira e esmagadeira mecânica (MARZAROTTO, 2005; RIZZON; MENEGUZZO, 2007). A etapa de esmague contribui para a extração da cor, aumentando a superfície de contato entre o mosto e a parte sólida.

O tratamento térmico visa facilitar a extração dos compostos fenólicos presentes nas cascas, sementes e polpa, ocorrendo a maceração dos constituintes da uva e extração do suco em tanques de aço inoxidável por aquecimento indireto a 85 °C utilizando termomaceradores tubulares (VENTURIN, 2004). Nesta etapa devem-se estabelecer temperaturas mínimas de 65 °C para adequada extração da cor e máximas de 90 °C, sendo que temperaturas inferiores não garantem a segurança microbiológica desejada e as superiores podem ocasionar gosto de cozido ao produto (EMBRAPA, 2007). O tratamento enzimático é realizado em tanque por 1 a 2 horas e consiste na adição de enzimas pectinolíticas ou pectinases, o que facilita e acelera a extração de aromas, atuando na decantação e reduzindo a turbidez (VENTURIN, 2004; RIZZON, MENEGUZZO, 2007).

As etapas de esgotamento e prensagem separam os constituintes sólidos e líquidos. O processo de esgotamento é realizado em equipamento cilíndrico denominado de esgotador dinâmico, este aumenta a eficiência de separação do suco e dos sólidos da uva. A parte sólida desta etapa é direcionada para a prensagem, onde ocorre novamente a separação da fase líquida e sólida. Os resíduos resultantes da etapa de prensagem são denominados de bagaço e são constituídos de cascas e sementes. Na etapa de centrifugação ocorre a remoção dos

sólidos suspensos do suco (4 a 8%) em equipamento denominado de centrífuga decanter (RIZZON; MENEGUZZO, 2007) (Figura 1.1).

O processo de resfriamento (0 a 2 °C) do suco de uva tem como principal objetivo reduzir o bitartarato de potássio, pois ocorre a precipitação destes sais antes do engarrafamento. A filtração a vácuo é realizada para remover os sólidos que possam estar em suspensão, posteriormente é realizada a pasteurização (85 °C/10s). O envase a quente é realizado utilizando temperatura de 65 a 68 °C, e a temperatura de armazenamento de 12 a 15 °C (RIZZON; MENEGUZZO, 2007).

**Figura 1.1** Etapas do esgotamento e prensagem na produção do suco de uva. A) separação dos sólidos do suco em esgotador; B) prensagem e remoção do bagaço (cascas e sementes) e etapa de centrifugação do suco de uva. C) centrífuga decanter; D) resíduo obtido da centrifugação do suco (sólidos suspensos).



Fonte: (Acervo do autor).

#### 4. Subprodutos do processamento de uvas

A produção mundial de sucos e vinhos gera por ano aproximadamente 10 milhões de toneladas de resíduos, sendo estes ricos em compostos bioativos (MAIER; ANDREAS; DIETMAR, 2009). Estes resíduos são destinados para a alimentação animal e adubação, ou descartados sem qualquer tratamento, podendo causar danos ambientais (ROCKENBACH et al., 2011). A biomassa residual embora seja biodegradável, necessita de um tempo mínimo para ser mineralizada, e quando isto não ocorre torna-se fonte de poluentes (CAMPOS, 2005).

Os resíduos de uva obtidos da etapa de prensagem são denominados de bagaço e são constituídos de cascas e sementes, representando de 12 a 15 % do peso da matéria-prima inicial (SILVA, 2003). Os resíduos obtidos da etapa de centrifugação do suco de uva são constituídos pelos sólidos suspensos do suco e representam aproximadamente 4 a 8 % do volume inicial (RIZZON; MENEGUZZO, 2007). Os subprodutos da vinificação, como o bagaço, são amplamente estudados devido à grande quantidade de compostos fenólicos, já que estes possuem propriedades antioxidantes e benéficas para a saúde humana (JAYAPRAKASHA et al., 2003; ROCKENBACH et al., 2011). Porém, estudos relacionados com o resíduo da centrifugação do suco são praticamente inexistentes. O aproveitamento destes resíduos é extremamente importante para minimizar os impactos ambientais (LAVELLI et al., 2014). No entanto a utilização destes resíduos é bastante complexa devido à alta bioatividade (fermentação), suscetibilidade à degradação enzimática e sensibilidade à degradação térmica (BUSSE-VALVERDE et al., 2011).

#### 5. Composição da uva

A uva é uma das frutas com maior teor de compostos antioxidantes, sendo encontrados em grande quantidade nas cascas, polpa e sementes. As antocianinas são encontradas principalmente nas cascas das uvas e os flavan-3-óis nas sementes. Alguns compostos fenólicos como a catequina, epicatequina, *trans*-resveratrol, ácido vanílico, protocateico, cafeico, *trans*-caftarico e ferúlico são encontrados em sucos de uvas e estão geralmente relacionados com a atividade antioxidante (TOALDO et al., 2015). Estes compostos fenólicos são conhecidos como antioxidantes naturais e atuam como anti-inflamatórios, anticancerígenos, anti-mutagênicos, anti-úlceras, anti-aterogênicos e antimicrobianos (YI et al., 2009).

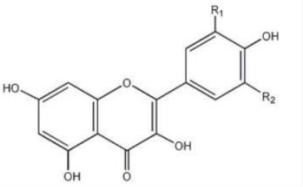
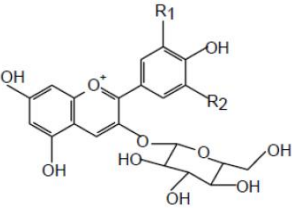
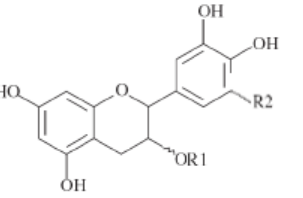
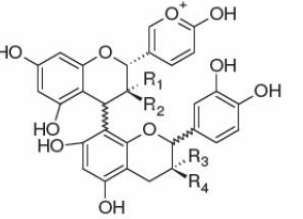
A baga geralmente é constituída de 6 a 12% de casca, 2 a 5% de semente e 85 a 92% de polpa. A polpa é constituída majoritariamente por 65 a 85% de água, 12 a 25% de açúcares redutores, 0,6 a 1,4% de ácidos orgânicos, 0,25 a 0,5% de substâncias minerais, 0,05 a 0,1% de compostos nitrogenados e diversas vitaminas hidrossolúveis e lipossolúveis (SANTANA, 2005). As sementes das uvas são compostas aproximadamente por 40% de fibra, 16% de óleo, 11% de proteínas, 7% de compostos fenólicos complexos (taninos), açúcares, sais minerais, etc. Possuem grande quantidade de compostos fenólicos monoméricos, tais como (+)-catequina, (-)-epicatequina e (-)-epicatequina-3-O-galato, e diméricos, triméricos e tetraméricos procianidinas, estes atuam como agentes antimutagênicos e antivirais (JAYAPRAKASHA et al., 2003). A casca da uva é uma fonte de antocianidinas e antocianinas que são corantes naturais e possuem propriedades antioxidantes e atividades antimutagênicas (MURGA et al., 2000).

### **5.1 Compostos fenólicos**

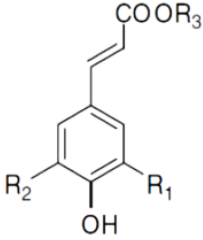
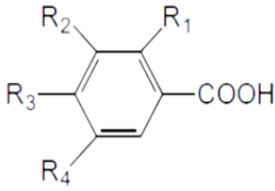
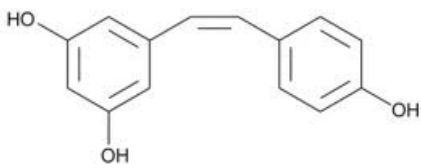
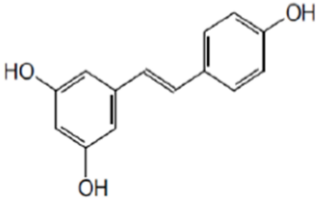
Os compostos fenólicos são quimicamente definidos como substâncias que possuem anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo seus grupos tecnológicos (LEE et al., 2005). São constituintes fundamentais dos vegetais, presentes principalmente em plantas, raízes e frutas. Na uva os compostos fenólicos são encontrados principalmente na casca e na semente, e sua concentração varia de acordo com a variedade da uva, estágio de maturação, condições climáticas, práticas de cultivo e condições de processamento (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006; ROMERO-CASCALES et al., 2012).

Os principais compostos fenólicos presentes no suco de uva são as antocianinas, flavonóis, flavanóis e os compostos não-flavonóides, como os ácidos fenólicos e o resveratrol (JACKSON, 2008). Estes compostos possuem propriedades anti-inflamatórias, anticarcinogênicas e atuam na proteção contra doenças cardiovasculares (FRANKEL et al., 1998; SINGLETARY et al., 2003). Os compostos fenólicos da uva são divididos em dois grandes grupos de acordo com sua estrutura química, sendo classificados como flavonoides e não-flavonoides (Tabela 1.1).

**Tabela 1.1.** Estrutura geral dos compostos fenólicos flavonoides e não-flavonoides e os seus principais derivados indicando a substituição do radical.

Estrutura Geral	Exemplos																									
Flavonoides																										
Flavonóis																										
A)	<table border="0"> <thead> <tr> <th></th> <th><b>R<sub>1</sub></b></th> <th><b>R<sub>2</sub></b></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Quercetina</td> <td>OH</td> <td>H</td> </tr> <tr> <td>Miricetina</td> <td>OH</td> <td>OH</td> </tr> <tr> <td>Campferol</td> <td>H</td> <td>H</td> </tr> </tbody> </table>		<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	Quercetina	OH	H	Miricetina	OH	OH	Campferol	H	H													
	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>																								
Quercetina	OH	H																								
Miricetina	OH	OH																								
Campferol	H	H																								
																										
Antocianinas																										
B)	<table border="0"> <thead> <tr> <th></th> <th><b>R<sub>1</sub></b></th> <th><b>R<sub>2</sub></b></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Malvidina</td> <td>OCH<sub>3</sub></td> <td>OCH<sub>3</sub></td> </tr> <tr> <td>Delfinidina</td> <td>OH</td> <td>OH</td> </tr> <tr> <td>Peonidina</td> <td>OCH<sub>3</sub></td> <td>H</td> </tr> <tr> <td>Cianidina</td> <td>OH</td> <td>H</td> </tr> <tr> <td>Petunidina</td> <td>OH</td> <td>OCH<sub>3</sub></td> </tr> </tbody> </table>		<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	Malvidina	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	Delfinidina	OH	OH	Peonidina	OCH <sub>3</sub>	H	Cianidina	OH	H	Petunidina	OH	OCH <sub>3</sub>							
	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>																								
Malvidina	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>																								
Delfinidina	OH	OH																								
Peonidina	OCH <sub>3</sub>	H																								
Cianidina	OH	H																								
Petunidina	OH	OCH <sub>3</sub>																								
																										
Flavanóis																										
C) Flavan-3-ols	<table border="0"> <thead> <tr> <th></th> <th><b>R<sub>1</sub></b></th> <th><b>R<sub>2</sub></b></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Catequina</td> <td>OH</td> <td>H</td> </tr> <tr> <td>Epicatequina</td> <td>H</td> <td>OH</td> </tr> </tbody> </table>		<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	Catequina	OH	H	Epicatequina	H	OH																
	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>																								
Catequina	OH	H																								
Epicatequina	H	OH																								
																										
D) Procianidinas	<table border="0"> <thead> <tr> <th></th> <th><b>R<sub>1</sub></b></th> <th><b>R<sub>2</sub></b></th> <th><b>R<sub>3</sub></b></th> <th><b>R<sub>4</sub></b></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>B 1</td> <td>OH</td> <td>H</td> <td>H</td> <td>OH</td> </tr> <tr> <td>B 2</td> <td>OH</td> <td>H</td> <td>OH</td> <td>H</td> </tr> <tr> <td>B 3</td> <td>H</td> <td>OH</td> <td>H</td> <td>OH</td> </tr> <tr> <td>B 4</td> <td>H</td> <td>OH</td> <td>OH</td> <td>H</td> </tr> </tbody> </table>		<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>3</sub></b>	<b>R<sub>4</sub></b>	B 1	OH	H	H	OH	B 2	OH	H	OH	H	B 3	H	OH	H	OH	B 4	H	OH	OH	H
	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>3</sub></b>	<b>R<sub>4</sub></b>																						
B 1	OH	H	H	OH																						
B 2	OH	H	OH	H																						
B 3	H	OH	H	OH																						
B 4	H	OH	OH	H																						
																										

**Tabela 1.1.** Estrutura geral dos compostos fenólicos flavonoides e não-flavonoides e os seus principais derivados indicando a substituição do radical.

		(conclusão)			
Estrutura Geral	Exemplos				
Não-flavonoides					
Ácidos hidroxicinâmicos					
E)					
	Cafeico	$R_1$	$R_2$	$R_3$	
	Caftárico	OH	H	H	
	<i>p</i> -Coumárico	H	H	H	
	Ferúlico	OCH <sub>3</sub>	H	H	
Ácidos hidroxibenzóicos					
F)					
	Gálico	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_4$
	Protocateico	H	OH	OH	OH
	Siríngico	H	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>
	Vanílico	H	OCH <sub>3</sub>	OH	H
Estilbenos					
G)		H)			
					
<i>cis</i> -resveratrol		<i>trans</i> -resveratrol			

Fonte: Adaptado de Balasundram, Sundram e Samman (2006); Boots, Haenen e Bast (2008); Spáčil, Nováková e Solidh (2008).

### 5.1.1 Compostos flavonoides

Os flavonoides representam o maior grupo de compostos fenólicos de plantas sendo responsáveis pela coloração das flores e frutos. São compostos de baixa massa molecular, composta de 15 átomos de carbono. Sua estrutura consiste em dois anéis aromáticos, A e B, ligados por ligação de três carbonos, usualmente na forma de anel heterocíclico. As variações nas configurações de substituição do anel C resultam na maioria das subclasses dos flavonoides sendo estas as flavonas, flavanonas, isoflavonas, flavonóis, flavanóis e antocianinas (HOLLMAN; ARTS, 2000; BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN 2006).

O potencial antioxidante dos flavonoides irá depender do número e da posição dos grupos de hidrogênio e suas conjugações, e também da presença de elétrons nos anéis benzênicos. A presença de grupos hidroxila nas posições 3, 4 e 5 do anel B tem sido descrita como responsável por aumentar a atividade antioxidante, mas em algumas condições este efeito pode ser contrário (BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006). Os flavonoides possuem a capacidade de atuar como antioxidantes eliminando os radicais livres e como agentes quelantes de íons metálicos, prevenindo aterosclerose, doença cardíaca coronária, anti-inflamatórias, antienvhecimento e anticancerígena (MERKEN; BEECHER, 2000; KATSUBE et al., 2003).

#### *Flavonóis*

Os flavonóis são compostos oriundos da biossíntese dos flavonoides, a molécula de flavonol é caracterizada pela presença de uma insaturação no anel heterocíclico e um grupamento hidroxila na posição três (BOOTS; HAENEN; BAST, 2008). Os flavonóis da uva são encontrados principalmente na forma de glicosídeos e estão presentes nas cascas em quantidade abundante, os derivados de agliconas mais encontrados, são a quercetina, campferol, miricetina e isorhamnetina (3'-metiléter da quercetina), e dependendo da variedade podem estar presentes em maior ou menor concentração (VILANOVA; MASA, 2008). Entre os flavonóis glicosilados presentes em maior concentração está a quercetina-3-glicosídeo. Os flavonóis são pigmentos amarelos ou incolores e sua síntese é influenciada diretamente pela sua exposição à luz (MORENO-ARRIBAS; POLO, 2009).



### *Flavanóis*

Os flavanóis encontrados nas uvas são principalmente flavan-3-óis e as proantocianidinas. Sua estrutura consiste em um núcleo flavânico formado por dois anéis aromáticos e um anel heterocíclico pirânico no qual é ligado o grupamento hidroxil na posição 3 (PRIEUR et al., 1994). Os flavan-3-óis são uma das principais classes de flavonoides encontrados nas cascas e principalmente nas sementes de uvas (MATTIVI, 2011). Os flavan-3-óis encontrados na uva estão na forma livre e são representados por (+) catequina, (-) epicatequina, (-) epigallocatequina e (-) epicatequina galato (GÓMEZ-ALONSO; GARCÍA-ROMERO; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2007).

As proantocianidinas ou taninos condensados são oligômeros e polímeros de catequina e epicatequina (JACKSON, 2008). As proantocianidinas são responsáveis pelas características de adstringência de algumas frutas e bebidas, estando presentes em cascas, sementes e caules do fruto. As sementes de uva possuem grande quantidade de taninos, mas nas cascas consegue-se uma melhor extração deste composto, pois as ligações são mais fracas se comparadas com as sementes. A sua presença está relacionada com alguns efeitos benéficos à saúde, atuando como protetor em doenças cardiovasculares e como antioxidante (TRAVAGLIA et al., 2011).

### *Antocianinas*

A estrutura das antocianinas consiste em dois anéis aromáticos ligados a um anel heterocíclico oxigenado, o cátion flavílium (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006; CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009). As antocianinas são pigmentos solúveis em água e estão presentes principalmente nas cascas e na polpa de algumas variedades de uvas tintas. A intensidade da cor depende do tipo, concentração de antocianinas, pH, grau de polimerização, etc (VERSARI; BOULTON; PARPINELLO; 2008). Em uvas da variedade *Vitis labrusca* L. as antocianinas predominantes são encontradas na forma de 3-5-O-diglicosídeo (NIXDORF; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2010).

A estabilidade das antocianinas pode ser afetada por diversos fatores tais como o pH, temperatura de estocagem, estrutura química, concentração, luz, oxigênio, solventes, flavonoides, proteínas e íons metálicos. A maior estabilidade das antocianinas é observada em pH ácido, baixas temperaturas, baixa concentração de oxigênio, ausência de

luz e baixa atividade de água (SCHWARTZ et al., 2010). As antocianinas são responsáveis por inúmeros benefícios à saúde, destacando-se sua atividade antioxidante, anticarcinogênica e proteção contra doenças cardiovasculares (KONG et al., 2003; FALCHI et al., 2006; RIVERO-PÉREZ; MUÑIZ; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, 2007).

### 5.1.2 Compostos não-flavonóides

Os compostos não-flavonoides presentes em uvas compreendem os ácidos benzoicos, ácidos cinâmicos e os estilbenos, cujas estruturas estão apresentadas na Tabela 1. Estes compostos são formados por um anel aromático e os substituintes ligados à sua estrutura, conferindo capacidade de sequestrar espécies reativas, como o radical hidroxila e o oxigênio singlete (MARINOVA; YANISHLIEVA, 2003).

Dentre os ácidos derivados do ácido benzoico presentes na uva destacam-se o ácido gálico *p*-hidroxibenzoico, vanílico, gentístico, siríngico, salicílico e protocateico. Os derivados do ácido cinâmico presentes na uva e no vinho são *p*-cumárico, caftárico, cafeico, ferúlico e sináptico. Estes ácidos podem estar na forma livre, ligados entre si ou com outros compostos. A capacidade antioxidante dos ácidos fenólicos e dos seus ésteres irá depender da sua estrutura, em relação ao número de grupos hidroxila presentes na molécula e de sua posição em relação ao grupo funcional carboxila, a adição de um segundo grupo hidroxila na posição orto ou para também aumenta a atividade antioxidante destes compostos (BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006).

Em relação aos estilbenos, o resveratrol (3-4'-5-hidroxiestilbeno) é o composto majoritário presente nas uvas, mas diminui com o decorrer do amadurecimento, podendo ser encontrado na forma de dois isômeros: *cis* ou *trans*-resveratrol e na forma glicosilada. A estrutura do resveratrol contém dois anéis benzênicos unidos por uma cadeia etilenica. A forma *trans* é a predominante nas cascas, sendo sintetizado nas uvas devido a infecções microbianas, estresse, tratamento químico, aplicação de herbicidas, exposição à luz ultravioleta, entre outros fatores (MONAGAS et al., 2005; FERNÁNDEZ-MAR et al., 2012).

## 5.2. Carboidratos

Os carboidratos são as macromoléculas mais abundantes na natureza e são os principais componentes da parede celular de células vegetais. Os vegetais possuem duas paredes celulares, sendo denominadas de parede celular primária e secundária. A celulose é o composto mais importante e normalmente o componente mais abundante da parede celular. As hemiceluloses e pectinas são componentes da matriz da parede celular em que as microfibrilas celulósicas são incorporadas. As paredes celulares primárias e secundárias contêm celulose, hemicelulose e pectina, bem como muitas enzimas e proteínas estruturais, enquanto que as paredes secundárias contêm pouca pectina e proteína, mas contêm lignina (CARPITA; MCCANN, 2000).

A celulose é um polímero rígido e linear de glucose ligada em  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4), compreende aproximadamente 30-60% da parede celular das gimnospermas e 60-65% da parede celular das angiospermas (BeMILLER, 2001b). As hemiceluloses são polissacarídeos que estão associados com a celulose, contendo uma cadeia principal de glucose, xilose ou manose, e geralmente contendo ramificações com arabinose, xilose, galactose, fucose ou ácido glucurônico (BeMILLER, 2001a). Os bagaços de uvas provenientes da vinificação apresentam maior concentração de glucose, seguida de xilose e manose (GONZÁLEZ-CENTENO et al., 2010). A presença de glucose, xilose, galactose e fucose indica a presença de xiloglucanas. As xiloglucanas são as principais hemiceluloses da parede celular primária das dicotiledôneas, enquanto que arabinoxilanas e outras hemiceluloses são encontradas em menores concentrações (CARPITA; MCCANN, 2000). As pectinas pertencem à família de polissacarídeos ácidos, ricos em ácido galacturônico, sendo estes as homogalacturonanas, ramnogalacturonanas, ramnogalacturonanas, xilogalacturonanas e apiogalacturonanas (MOHNEN, 2009). As cascas de uva (*Vitis vinifera* L.) contêm quantidades significativas de pectina, incluindo homogalacturonanas e ramnogalacturonanas (ARNOUS; MEYER, 2008).

Entre os principais componentes da parede celular secundária está a celulose, hemiceluloses e lignina. As hemiceluloses formam uma rede juntamente com a celulose e desta forma a lignina se mantém associada por ligações cruzadas, tornando esta estrutura mais rígida e hidrofóbica. Entre as hemiceluloses presentes na parede celular secundária estão as xilanas e as glucomanas (ZHONG; YE, 2009). As xilanas são os polissacarídeos mais representativos da parede celular

secundária de plantas terrestres superiores, sendo que a lignificação dos tecidos pode promover seu aumento (MIGNÉ; PRENSIER; GRENT, 1994). A presença de manose pode ser atribuída às hemiceluloses como mananas, galactomananas, glucomananas ou galactoglucomananas (MORRISON, 2001; CAFFALL; MOHNEN, 2009).

### 5.3. Minerais

Os minerais ingeridos na dieta humana podem ser classificados como macro ou microelementos. Os macroelementos como o sódio (Na), potássio (K), magnésio (Mg) e cálcio (Ca) são necessários em quantidades relativamente maiores na dieta humana, já os microelementos como o cobre (Cu), Zinco (Zn) e ferro (Fe) estão presentes em menores concentrações (LEMBERKOVICS et al., 2002). Os minerais também podem ser classificados em duas categorias, essenciais e não-essenciais. Os elementos Na, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Mn e Fe constituem os minerais essenciais e a falta ou insuficiência na dieta humana induzem alterações no metabolismo. Os minerais não essenciais, como o Pb e Cd, são perigosos porque não são quimicamente ou biologicamente degradáveis, e sua concentração aumenta no organismo ao longo da cadeia alimentar (SHARMA et al., 2005). Os metais e semimetais como o Pb, Al, Hg, Cd, Sn, As e Se são potencialmente tóxicos, o que ocasiona sintomas agudos nos rins, fígado, coração, sistema vascular e imunológico (CAMPOS et al., 2010).

Os elementos minerais encontrados nas uvas estão principalmente nas cascas, sementes e parede celular da polpa da uva (JACKSON, 2008). Entre os principais macroelementos encontrados em sucos de uva Bordô e Isabel (*Vitis labrusca* L.) estão o K, Na, Mg e Ca e suas concentrações variam de 11,7 a 32,4 g/kg, já os microelementos mais encontrados são o Fe, Co, Zn e Mn, com concentrações de 1,69 a 362,9 g/kg (TOALDO et al., 2013). O Fe é o microelemento presente em maior concentração em sementes e na polpa de uvas tintas (*Vitis vinifera* L.) (SPANGHERO; SALEM; ROBINSON; 2009). As práticas agrícolas e os procedimentos aplicados durante o crescimento do fruto, como a aplicação de fertilizantes, irrigação, condições climáticas, variedade da planta e sua maturidade influenciam na composição mineral (SZYMCZYCHA-MADEJA et al., 2014).

A análise de detecção multielementar pode ser realizada em espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), com alta seletividade e sensibilidade e de baixos limites analíticos, de

modo que é uma excelente ferramenta para análise isotópica e para a caracterização detalhada da composição elementar da matéria prima. O ICP-MS oferece diferentes procedimentos de quantificação, dependendo da exatidão e precisão exigida. Este procedimento exige calibração externa com as normas de cada elemento a ser determinado (CATARINO; CURVELO-GARCIA; SOUSA, 2006).

## 6. Atividade antioxidante

A atividade antioxidante é a capacidade de um composto em inibir a degradação oxidativa e a peroxidação lipídica. Os compostos fenólicos são os principais antioxidantes em alimentos. A capacidade antioxidante dos compostos fenólicos está relacionada à sua estrutura química, a qual possui um grupo aromático ligado à hidroxila que reage rapidamente com oxidantes na forma de radical livre originando um radical muito estável (WATERHOUSE, 2002). O efeito antioxidante destes compostos ocorre por atuarem como sequestradores das espécies reativas de oxigênio e como quelantes de cátions divalentes (HANASAKI; OGAWA; FUKUI, 1994).

O consumo de frutas, hortaliças e grãos integrais, ricos em fitoquímicos antioxidantes, está associado com um reduzido risco de doenças crônicas como o câncer, doenças coronárias, diabetes e cataratas. Os principais compostos antioxidantes incluem antocianinas, lignanas, ácido fítico, taninos, esteróis, vanilina e ácido ferúlico (LI et al., 2007). Estudos têm demonstrado que os compostos fenólicos das uvas e seus derivados apresentam efeitos benéficos para a saúde, possuindo propriedades anti-inflamatórias, anticarcinogênicas e proteção contra doenças cardiovasculares (FRANKEL et al., 1998; SINGLETARY et al., 2003).

A atividade antioxidante *in vitro* é determinada por diferentes métodos, sendo os mais utilizados o método ABTS (ácido 2,2-azinobis-(3-etilbenzotiazolina)-6-ácido sulfônico), DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazila) e FRAP. Os métodos ABTS e DPPH tem como princípio o sequestro de radicais livres, e o método FRAP se baseia na capacidade de redução do complexo férrico  $Fe^{3+}$ -2,4,6-tripiridil-s-triazina por compostos antioxidantes (CROSBY et al., 2006). A utilização de diferentes métodos torna-se necessária para avaliar a capacidade antioxidante, devido às inúmeras reações e mecanismos, um único teste pode não expressar toda a atividade antioxidante de um sistema (RIVERO-PÉREZ; MUÑIZ; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, 2007).

## 7. Processo de secagem

A secagem é um dos métodos mais antigos de conservação de alimentos e representa um aspecto muito importante para o seu processamento. Os resíduos de uva apresentam alta bioatividade (fermentação) e suscetibilidade à degradação enzimática, o que torna necessária sua secagem. Os danos térmicos causados pelo processo de secagem são proporcionais à temperatura e tempo aplicados (LEWICKI, 2006; MUJUMDAR, 2006). As indústrias alimentícias utilizam esta tecnologia para a conservação dos alimentos, pois inibe o crescimento de micro-organismos, atividade enzimática e algumas reações químicas, reduzindo o volume, peso e facilitando o transporte (ORDOÑES et al., 2005).

A secagem com circulação de ar é baseada na exposição do alimento a um fluxo contínuo de ar circulante, o que promove a evaporação da água. Essa evaporação é dependente de alguns fatores como a temperatura e velocidade do ar que são aplicadas (RATTI, 2001). O processo de liofilização baseia-se na aplicação de baixas temperaturas, onde à maioria das reações de degradação e microbiológicas são estabilizadas. O processo de liofilização ocorre em condições especiais de pressão e temperatura, permitindo que a água previamente congelada passe diretamente para o estado gasoso por sublimação (VELARDI; BARRESI, 2008).

A utilização de altas temperaturas pode ocasionar transformações indesejáveis na aparência, qualidade sensorial e nutricionais do produto, causando danos ao sabor, cor, nutrientes, reduzindo a capacidade de reidratação do produto, afetando a cor, pH e acidez (DOYMAZ; PALA, 2003; HEREDIA; BARRERA; ANDRÉS, 2007). O efeito da temperatura de secagem sob os compostos antioxidantes pode ser considerado como um fenômeno complexo, devido à grande heterogeneidade dos compostos fenólicos e o efeito combinado de tempo e temperatura sobre a sua degradação (GARCÍA-PERÉZ et al., 2010).

### 7.1 Cinética de secagem

O estudo da cinética de secagem permite avaliar o comportamento do material ao longo do processo de secagem, o que contribui para a qualidade do produto desidratado e para a redução dos custos operacionais. A secagem é uma operação unitária que envolve as transferências simultâneas de calor e massa, sendo afetada pela pressão

total, temperatura, umidade relativa, estrutura física e química do material a ser desidratado (STRUMILLO; KUDRA, 1986). A transferência de calor necessária para evaporação da umidade é geralmente baseada no mecanismo de convecção. Na transferência de massa ocorre o transporte da água no interior do sólido a ser seco até a superfície e posterior remoção do vapor a partir da mesma. O transporte da água interna dentro do sólido tem relação direta com sua natureza física, a temperatura e o conteúdo de umidade. A remoção de água como vapor da superfície do material depende das condições externas de temperatura, umidade do ar, velocidade do ar de secagem, área da superfície exposta e pressão (MUJUMDAR, 1995).

A taxa de secagem é definida como a quantidade de umidade removida em unidade de tempo a partir de um material seco por unidade da superfície de secagem (AHMED, 2011). De acordo com Xiao et al. (2010) a taxa de secagem diminuiu continuamente com o teor de umidade, sendo mais rápida durante o período inicial e mais lenta nos últimos estágios da secagem. O processo de secagem é fundamentado na transferência de calor e massa, e apresenta três períodos bem definidos. O primeiro período é representado pelo início da secagem, onde ocorre o aumento gradual da temperatura do produto e da pressão de vapor da água, até que a transferência de calor seja equivalente à transferência de massa. O segundo período é caracterizado pela taxa constante de secagem, onde a transferência de massa e de calor é similar, ou seja, quando houver quantidade de água na superfície do produto suficiente para acompanhar a evaporação, esta taxa será constante. A ausência do período de velocidade constante pode estar relacionada com o fato do produto não proporcionar um fornecimento constante de água durante um período apreciável de tempo (PRAKASH; JHA; DATTA; 2004; SINGH; KUMAR; GUPTA, 2007).

O terceiro período é caracterizado pela taxa de secagem decrescente, quando o teor de água presente na superfície do alimento é menor, o que reduz a transferência de massa, ou seja, a temperatura do alimento aumenta e fica próxima a temperatura do ar de secagem, atingido a umidade de equilíbrio em relação ao ar de secagem e não ocorre mais a transferência de massa. O teor de umidade no qual a taxa de secagem passa de constante para decrescente é denominado de teor de umidade crítica, e esta corresponde ao teor de umidade no qual a velocidade de migração de água do interior do produto até a sua superfície é menor do que a velocidade retirada de água. O teor de umidade crítica vai depender das características do material, como

tamanho e forma, e das condições de secagem (HAWLADER et al., 1991).

## 7.2 Modelos matemáticos

O princípio de modelagem está baseado em um conjunto de equações matemáticas que podem caracterizar o processo de secagem. O ajuste de diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais é indispensável para a escolha de um sistema adequado de secagem. As análises dos parâmetros dos modelos auxiliam na compreensão do mecanismo de transferência de massa, na otimização, simulação, criação e controle de processo. A modelagem matemática do processo de secagem está baseada em modelos teóricos, empíricos e semi-empíricos ou semi-teóricos. Os modelos teóricos utilizam a equação da difusão ou relacionam equações simultâneas de transferência de calor e massa, já os empíricos são facilmente aplicados à simulação de processos de secagem, pois dependem apenas dos dados experimentais, e os semi-empíricos ou semi-teóricos relacionam equações teóricas com ajustes empíricos (AFZAL; ABE 2000).

Os modelos semi-empíricos mais empregados para descrever o processo de secagem são os modelos de Lewis, Henderson e Pabis, Page e Dois termos exponencial (PANCHARIYA; POPOVIC; SHARMA 2002). Em estudo realizado por Doymaz et al., (2006) com uvas submetidas à secagem a 60 °C foram utilizados os modelos de Lewis, Henderson e Pabis e Dois termos exponencial para avaliar o processo de secagem. Roberts, Kidd e Padilla-zakour (2008) também utilizaram os modelos de Page, Lewis e Henderson-Pabis para descrever o processo de secagem das sementes de uva Concord (*Vitis labruca* L.) a 40, 50 e 60 °C. Nestes estudos o modelo de Page foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Sendo que os maiores valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e menores valores de chi-quadrado ( $\chi^2$ ) determinam o modelo matemático que melhor caracteriza o processo de secagem (PANGAVHANE, SAWHNEY e SARSAVADIA; 1999; MIDILLI e KUCUK, 2003; AKPINAR, BICER e CETINKAYA, 2006).



## **CAPÍTULO 2**

**CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO OBTIDO DA  
CENTRÍFUGAÇÃO DO SUCO DE UVA BORDÔ (*Vitis labrusca* L):  
COMPOSIÇÃO FENÓLICA, MINERAL E MONOSSACARÍDICA.**



## RESUMO

A produção vitícola brasileira aumentou ao longo dos anos, e conseqüentemente houve maior geração de resíduos durante as etapas de elaboração de sucos de uvas. O resíduo deste estudo é constituído dos sólidos que estavam suspensos no suco de uva e que foram retidos na etapa de centrifugação. O objetivo desta pesquisa foi caracterizar os resíduos obtidos da centrifugação do suco de uva Bordô (*Vitis labrusca* L.) e avaliar a influência do método de secagem na estabilidade dos compostos fenólicos e atividade antioxidante *in vitro*. Os resíduos de uva convencional e orgânica foram analisados quanto aos parâmetros físico-químicos, propriedades tecnológicas, compostos fenólicos e atividade antioxidante *in vitro*, composição mineral e monossacarídica. A composição mineral foi analisada em espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado quanto aos macroelementos (Na, K, Mg e Ca), microelementos (Rb, Mn, Fe e Zn) e metais (Co, Sr, Ba, Cr, Al, Cu, Ni, Pb e Cd). Os monossacarídeos foram analisados em cromatógrafo líquido-gasoso. O resíduo de uva convencional apresentou as maiores concentrações de compostos fenólicos. O resíduo de uva orgânica desidratado com circulação de ar apresentou maior teor de compostos fenólicos do que o resíduo liofilizado. O resíduo de uva convencional liofilizado e desidratado com circulação de ar a 45 °C apresentaram concentrações similares de compostos fenólicos. O teor de antocianinas monoméricas totais foi maior no resíduo de uva convencional liofilizado. A atividade antioxidante *in vitro* apresentou maiores concentrações ao utilizar o método ABTS. Na análise de minerais as maiores concentrações foram obtidas para o macroelemento K, o microelemento Fe e o metal Al. A análise da composição monossacarídea indicou a presença de ramnose, fucose, arabinose, xilose, manose, galactose, glucose e ácidos urônicos. A glucose foi o monossacarídeo presente em maior concentração no resíduo de uva convencional e orgânica. Os resíduos obtidos da etapa de centrifugação do suco de uva possuem potencial para serem aproveitados como fonte de compostos fenólicos, antioxidantes, minerais e monossacarídeos. A composição e o baixo custo destes resíduos, bem como os processos de desidratação podem viabilizar sua utilização pela indústria alimentícia, e conseqüentemente minimizar os impactos ambientais.

**Palavras-Chave:** Suco de uva. Resíduo. Compostos fenólicos. Atividade antioxidante. Minerais. Monossacarídeos.

## 1 INTRODUÇÃO

No Brasil as variedades de uvas americanas *Vitis labrusca* L. são amplamente cultivadas, principalmente para a elaboração de sucos. A produção de sucos de uvas no Brasil aumentou ao longo dos anos, passando de 126,9 milhões de litros em 2008 para 220 milhões em 2012 (MELLO, 2013). Com o aumento da produção de sucos houve o aumento da produção de resíduos, sendo que o descarte incorreto destes resíduos pode causar problemas ambientais. Durante o processo de elaboração do suco de uva ocorre à geração do resíduo denominado de bagaço e o resíduo da centrifugação do suco. O bagaço (cascas e sementes) é obtido na etapa de prensagem e o resíduo deste estudo é constituído dos sólidos que estavam suspensos no suco de uva e que foram retidos na etapa de centrifugação. O processo de centrifugação contribui para a redução da turbidez do suco de uva.

Os resíduos provenientes do processamento da uva são altamente perecíveis, e devido aos enormes volumes de resíduos gerados durante o processamento do suco de uva, seu aproveitamento na forma *in natura* torna-se inviável, sendo necessário um método de conservação que auxilie na preservação da sua composição química e que facilite sua utilização pela indústria de alimentos. Sendo assim, o processo de desidratação é uma alternativa útil para esta finalidade, pois contribui para a estabilidade do alimento, uma vez que reduz consideravelmente a atividade de água do material, atividade enzimática, microbiológica e minimiza as reações físicas e químicas (HATAMIPOUR et al., 2007). Avaliar a estabilidade dos compostos fenólicos e atividade antioxidante após a secagem dos resíduos é necessário para compreender o efeito do processo de desidratação na composição.

A caracterização do resíduo de uva convencional e orgânico *in natura*, liofilizados e desidratados com circulação de ar contribuirá para viabilizar seu aproveitamento pela indústria alimentícia e na redução de impactos ambientais. Este estudo é o primeiro realizado com os resíduos obtidos da etapa de centrifugação do suco de uva. O objetivo desta pesquisa foi caracterizar o resíduo de uva convencional e orgânico obtido da centrifugação do suco de uva Bordô (*Vitis labrusca* L.) quanto a sua composição físico-química, propriedades tecnológicas, compostos fenólicos, atividade antioxidante, composição mineral e monossacarídica, bem como avaliar a influência do método de secagem na estabilidade dos compostos fenólicos e atividade antioxidante.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAL

#### 2.1.1 Reagentes químicos

Os padrões de ácido gálico, ácido galacturônico, boroidreto de sódio, (+) catequina, Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromato-2-ácido carboxílico), bem como o reagente Folin-Ciocalteu, 2,2-difenil-1-picrilhidrazila (DPPH), 2,4,6-tri(2-piridil)-s-triazina (TPTZ) e 2,2-azino-bis(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS) foram obtidos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). O reagente p-dimetilaminocinamaldeído (DMACA) foi adquirido da empresa Fluka (Steinheim, Alemanha). Os reagentes vanilina, cloreto férrico, sulfato férrico de amônio, cloreto de potássio e acetato de sódio foram fornecidos pela Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). A solução padrão multielementar ICP III foi obtida de Perkin Elmer (Thornhill, Canada). Os padrões de monossacarídeos foram obtidos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

#### 2.1.2 Amostras

Uvas americanas *Vitis labrusca* L. variedade Bordô de cultivo convencional e orgânico de safra 2013 foram utilizadas para a elaboração dos sucos de uva. Este cultivar é amplamente produzido no Brasil e utilizado para a elaboração de sucos. A uva convencional foi cultivada na região de São Marcos, Rio Grande do Sul (latitude de 28° 58' 16" S, longitude de 51° 04' 05" W e altitude de 724 metros acima do nível do mar) e a uva orgânica na região de Rio do Sul (latitude de 27° 12' 51" S, longitude de 49° 38' 35" W e altitude de 341 metros acima do nível do mar). O teor de sólidos solúveis totais no momento da colheita da uva foi de 17,9 e 15,2 °Brix respectivamente. Observou-se que na época da colheita das uvas ocorreu alto índice pluviométrico.

As principais etapas de elaboração do suco de uva foram: trituração das uvas, pasteurização (85 °C/10s), tratamento enzimático (40 °C/60 min), esgotamento, prensagem, centrifugação, resfriamento, filtração e engarrafamento. A etapa de esgotamento e prensagem é responsável pela separação dos sólidos (cascas e sementes) da fase

líquida. A etapa de centrifugação é realizada a vácuo em equipamento denominado centrífuga decanter (Modelo FP600, Peralise®), onde ocorre a separação dos sólidos suspensos do suco. Os resíduos utilizados nesta pesquisa foram obtidos desta etapa, sendo coletados durante o processo e armazenados à temperatura de -18 °C. Os resíduos foram analisados em sua forma *in natura* (descongelados sob refrigeração), liofilizados e desidratados com circulação de ar a 45, 55 e 65 °C.

Para efeito deste trabalho os resíduos obtidos da etapa de centrifugação do suco de uva serão designados de resíduo de uva orgânica *in natura*, resíduo de uva orgânica liofilizado, resíduo de uva orgânica desidratado com circulação de ar a 45, 55 e 65 °C e resíduo de uva convencional *in natura*, resíduo de uva convencional liofilizado e resíduo de uva convencional desidratado com circulação de ar a 45, 55 e 65 °C.

#### *Processo de liofilização*

As amostras foram congeladas a -80 °C em ultra freezer (Modelo UFV 37, Terroni®, São Carlos, Brasil) e liofilizadas em liofilizador de bancada (Modelo Favvel-LT, Terroni®, São Carlos, Brasil) durante 24 horas. Após este processo as amostras foram trituradas e tamisadas em peneiras de 20 mesh, em seguida foram armazenados em frascos âmbar a -20 °C até o momento das análises. Os resíduos liofilizados apresentaram aproximadamente 5% de umidade.

#### *Processo de desidratação com circulação de ar*

As amostras foram desidratadas em estufa com circulação de ar (Modelo TE-394/2, Tecnal®, Piracicaba, Brasil). A desidratação foi realizada em temperatura de 45, 55 e 65 °C durante 4h e 55min, 3h e 15min e 2h e 45min, respectivamente. A espessura da amostra foi de 0,5 cm a velocidade do ar de 0,78 m.s<sup>-1</sup>. Após a desidratação as amostras foram trituradas e tamisadas em peneiras de 20 mesh, em seguida foram armazenadas em frascos âmbar a -20 °C até o momento das análises. Os resíduos desidratados com circulação de ar apresentaram aproximadamente 8% de umidade.

## 2.2 MÉTODOS

### 2.2.1 Análises físico-químicas

O resíduo de uva convencional e orgânico *in natura* foram analisados de acordo com os métodos propostos pela AOAC (2005), quanto ao teor de umidade, proteína, cinzas, acidez total titulável, pH, glicídios e fibra bruta. O teor de umidade foi determinado por secagem em estufa a  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ . A determinação de proteínas foi realizada pelo método de Kjeldahl. O teor de cinzas foi determinado incinerando a matéria orgânica em mufla a  $550^\circ\text{C}$ . A acidez total foi determinada por titulometria, com solução de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e expressa em equivalente de ácido tartárico (g/100g). As determinações de pH foram realizadas por meio de leitura em pHmetro MP 220 (Mettler Toledo, Greifensee, Suíça).

Os açúcares redutores foram determinados por titulometria, a partir da reação de redução de sais cúpricos em solução tartárica alcalina sob aquecimento. O conteúdo de açúcares redutores foi expresso em equivalente de glicose (g/100g). A determinação de fibra bruta baseia-se na digestão ácida e básica da amostra. A pectina foi determinada de acordo com Ranganna (1977), que propõem o aquecimento da amostra com água destilada a  $90^\circ\text{C}$  e precipitação da pectina pela adição de álcool etílico 96% (m/m). Após foram realizadas sucessivas lavagens com solução ácida de álcool etílico (0,5 % HCl), solução de álcool etílico 70% (m/m) e 96% (m/m). Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos em g/100g.

### 2.2.2 Propriedades tecnológicas

#### 2.2.2.1 Capacidade de absorção de água e retenção de óleo

A capacidade de absorção de água (CAA) do resíduo de uva convencional e orgânico foi determinada segundo o método de Glória e Regitano D'arce (2000). Os resíduos *in natura*, liofilizado e desidratado com circulação de ar foram homogeneizados com água destilada em tubo centrífuga e deixada em repouso por 30 minutos. Após este período foi centrifugado a 3000 rpm (Modelo K-24, Janetzki®) por 10 min. O mesmo procedimento foi realizado para avaliar a capacidade de retenção de óleo (CRO), substituindo a água pelo óleo. A capacidade de absorção

de água e retenção de óleo foi expressa em percentagem. As análises foram realizadas em triplicata.

### 2.3 Análises espectrofotométricas

Para as análises espectrofotométricas foram preparados os extratos de acordo com o método proposto por Deng et al. (2011). Foram utilizados 4 g de amostra e 15 mL de solvente extrator acetona: água (80:20 m/m<sup>-1</sup>) acidificados com HCl a 0,1 %. A extração (2 x 15 mL) foi realizada sob agitação mecânica em agitador a 100 rpm (B. Brain Biotech International, CERTOMAT® MO, Melsungen, Germany) por 2 horas à temperatura ambiente (25 °C) e ao abrigo de luz. As amostras foram centrifugadas (Janetzki, K 24) a 3.000 rpm por 10 minutos e o volume do sobrenadante foi ajustado para 25 mL. Os experimentos foram realizados em triplicata. Os extratos obtidos a partir dos resíduos *in natura*, liofilizados e desidratados com circulação de ar a 45, 55 e 65 °C foram analisados em espectrofotômetro UV-VIS (Hitachi U 2010, CA, USA) quanto ao teor de polifenóis totais, polifenóis polimerizados e não polimerizados, antocianinas monoméricas totais, flavonóis totais e taninos condensados. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

#### *Polifenóis totais*

O teor de polifenóis totais (PT) foi determinado de acordo com o método de Folin-Ciocalteu descrito Singleton e Rossi (1965). Os valores de absorvância foram medidos no comprimento de onda de 760 nm. Os resultados foram expressos (base seca) em equivalente mg de ácido gálico (GAE) /100g.

#### *Polifenóis não-polimerizados*

O teor de polifenóis não-polimerizados (PNP) foi determinado pelo método da vanilina com algumas modificações (PANORETTO, 1977). Os compostos fenólicos formam um complexo com coloração vermelha e sua absorvância máxima ocorre entre 500-520 nm. Os polifenóis polimerizados (PP) foram determinados utilizando o cálculo da diferença entre os polifenóis totais e não-polimerizados. Os resultados foram expressos (base seca) em equivalente mg de catequina/100g.



### *Antocianinas monoméricas totais*

As antocianinas monoméricas totais (AMT) foram quantificadas utilizando o método do pH diferencial descrito por Giusti e Wrolstad (2001). Os valores de absorbância foram medidos no comprimento de onda de máxima absorção e a 700 nm. Os resultados foram expressos (base seca) como a concentração de pigmentos monoméricos (mg/100g) de malvidina-3,5-diglicosídeo equivalente (coeficiente de extinção molar de 37.000 L/cm/mol e massa molar de 724,5 g/mol).

### *Flavanóis totais*

Os flavanóis totais (FLV) foram determinados pelo método DMACA (p-dimetilaminocinnaldeído) descrito por Arnous, Makris e Kefalas (2002). A leitura de absorbância foi realizada a 640 nm e os resultados expressos (base seca) em equivalente de mg de catequina/100g.

### *Taninos condensados*

Os taninos condensados (TC) foram determinados pelo método de HCl-butanol (m/m) descrito por Porter et al. (1986). Os reagentes utilizados foram a acetona aquosa, HCl-butanol e reagente férrico. As amostras foram aquecidas e a leitura da absorbância realizada em 550 nm. Os resultados foram expressos (base seca) em equivalente de mg de catequina/100g.

## **2.4 Atividade antioxidante *in vitro***

As análises referentes à atividade antioxidante foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis (Hitachi U 2010, CA, EUA). A atividade antioxidante das amostras foi avaliada utilizando três métodos *in vitro*: ABTS (ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin)-6-ácido sulfônico), DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) e FRAP. Os resultados foram expressos (base seca) em equivalente ao Trolox (TEAC) ( $\mu\text{M/g}$ ).

### *Método ABTS*

O método ABTS foi realizado como descrito por Re et al. (1999). O princípio deste método está baseado na descoloração do

radical cátion  $ABTS^+$  ocorrendo sua redução a ABTS. A leitura espectrofotométrica do radical ABTS ocorre a 754 nm (tempo inicial), após adição da amostra e incubação por 6 minutos, realizando uma nova leitura a 754 nm (tempo final).

#### *Método DPPH*

O método de DPPH foi realizado como descrito por Kim, Guo e Packer (2002). O princípio deste método é a captura do radical DPPH pelos compostos antioxidantes presentes na amostra. Foi realizada a leitura do radical DPPH em 517 nm (tempo inicial), adicionou-se a amostra e após 30 minutos de incubação houve uma nova leitura (tempo final).

#### *Método FRAP*

O método FRAP foi realizado de acordo com a metodologia proposta por Benzie e Strain (1996), com modificações de Arnous, Makris e Kefalas (2002). A amostra foi adicionada a solução de cloreto férrico e destinada ao banho-maria durante 30 minutos. Posteriormente foi adicionado a solução de TPTZ (2,4,6-tri(2-piridil)-s-triazina) e após 10 minutos foi realizada a leitura da absorbância em 620 nm. Seu princípio está baseado na redução do complexo férrico  $Fe^{3+}$  por compostos antioxidantes. Em meio ácido o complexo férrico tripiridiltriiazina é reduzido a sua forma ferrosa, obtendo a coloração azul na presença de antioxidantes.

### **2.5 Composição monossacarídea por cromatografia líquido-gasosa (GLC)**

Os resíduos, convencional e orgânico, foram submetidos a tratamento para a remoção de pigmentos e compostos de baixa massa, utilizando etanol 80% a 65 °C, por 1h por duas vezes consecutivas. A fração sólida foi separada por centrifugação, seca em estufa a vácuo a 25°C e submetidos a análises para determinação da composição monossacarídica.

Para a determinação dos monossacarídeos neutros as amostras foram hidrolisadas com ácido sulfúrico 72 % (p/p), durante 1h, em banho de gelo, seguido de diluição para 8%, a 100 °C por 8h. Ao final da hidrólise o ácido foi neutralizado com carbonato de bário e o sal resultante removido por filtração (BIERMANN, 1989). Os

monossacarídeos foram reduzidos pela adição de cerca de 10 mg de boroidreto de sódio por 16h a 4 °C (WOLFROM; THOMPSON, 1963b). Posteriormente, foi adicionada resina catiônica fortemente ácida para remoção dos ions Na+. As soluções foram filtradas e o solvente evaporado a vácuo. Adicionou-se 1 mL de metanol para remoção do ácido bórico e o borato de metila formado foi evaporado à vácuo. Este processo foi repetido por três vezes. Os alditóis formados foram acetilados pela adição de 0,5 mL de anidrido acético e 0,5 mL de piridina, em tubos vedados, permanecendo durante 12 horas à temperatura ambiente (WOLFROM; THOMPSON, 1963a). A reação foi interrompida pela adição de gelo, sendo a seguir procedida a extração dos acetatos de alditóis, pela adição de clorofórmio e posterior eliminação de piridina em tratamentos sucessivos com sulfato de cobre 5% e água destilada. Após a evaporação do solvente, os acetatos de alditóis formados foram analisados por cromatografia líquido-gasosa (GLC) usando um cromatógrafo Trace GC Ultra (Thermo Electron Corporation) equipado com uma coluna capilar DB-225 (0.25mm x 30m). As temperaturas do injetor e do detector por ionização de chama (FID) foram de 250°C e 300°C, respectivamente. A temperatura do forno foi programada de 100 °C a 215 °C a uma taxa de aquecimento de 40 °C/min. Hélio foi utilizado como gás de arraste, a um fluxo de 1,0 mL/min. As análises foram realizadas em triplicata e expressas em porcentagens de açúcares individuais.

### *Monossacarídeos ácidos*

A determinação do teor de monossacarídeos ácidos foi realizada pelo método de Blumenkrantz e Asboe-Hansen (1973), tendo como solução padrão ácido galacturônico nas concentrações de 10-100 g/mL e leitura em 520 nm. As análises foram realizadas em triplicata e expressas em porcentagem de açúcares individuais.

## **2.6 Composição elementar por ICP-MS**

A composição mineral foi determinada por espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), Perkin Elmer-SCIEX, modelo ELAN 6000 (Thornhill, Canadá), utilizando nebulização pneumática com nebulizador de fluxo cruzado (Perkin Elmer). O argônio utilizado foi de 99,996 % de pureza (White Martins, São Paulo, SP, Brasil). Os parâmetros operacionais foram: modo auto-

lens, taxa de fluxo de gás principal 15 L min<sup>-1</sup>, auxiliar de 1,0 L min<sup>-1</sup>, e nebulizador 0,95 L min<sup>-1</sup>, modo de medição peak-hopping, tensão detector de 1-500 V (modo pulso) e -2-600 V (modo analógico), Dwell time de 50 ms, o tempo morto de 55 ns, 30 varreduras por leitura, uma leitura por repetição e três repetições.

A análise elementar do resíduo de uva convencional e orgânico foi realizada de acordo com Millour et al. (2011). As amostras foram pré-tratadas por digestão assistida por microondas usando um mega estação MLS 1200 com vasos fechados de PTFE (Milestone, Itália). Uma solução de estoque de multi elemento ICP-3 (Perkin - Elmer) contendo 10 mg L<sup>-1</sup> de cada analito foi utilizada para obtenção da curva de calibração, uma solução de estoque contendo 1,000 mg L<sup>-1</sup> de Rh (Sigma -Aldrich, St Louis, EUA) foi utilizada para adição do padrão interno visando corrigir interferências não espectrais. A precisão do método foi avaliada utilizando dois materiais de referência certificada SRM n° 1643 e (elementos em água traçar) do NIST (Gaithersburg, EUA) e DOLT-4 (Cação fígado) do NRC (Ottawa, Canadá) preparados de forma análoga às amostras.

Após o preparo das amostras realizou-se a análise em ICP-MS, e 10 µg L<sup>-1</sup> de Rh foi utilizado como padrão interno. Os isótopos monitorados foram o <sup>27</sup>Al, <sup>43</sup>Ca, <sup>59</sup>Co, <sup>63</sup>Cu, <sup>57</sup>Fe, <sup>24</sup>Mg, <sup>55</sup>Mn, <sup>60</sup>Ni, <sup>39</sup>K, <sup>23</sup>Na, <sup>208</sup>Pb, <sup>85</sup>Rb, <sup>103</sup>Rh, <sup>88</sup>Sr, <sup>137</sup>Ba, <sup>52</sup>Cr, <sup>111</sup>Cd e <sup>66</sup>Zn. As análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos em mg/100g.

## 2.7 Análise estatística

A análise de variância (ANOVA), teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ) e matriz de correlação foram realizados utilizando o STATISTICA 6.0 (2001) (StatSoft Inc., Tulsa, OK, EUA). Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos em valores médios  $\pm$  desvio padrão.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Análises físico-químicas

Os resultados referentes às análises físico-químicas do resíduo de uva convencional e orgânico *in natura* estão apresentados na Tabela 2.1. O teor de umidade no resíduo de uva convencional e orgânico foi de 73,47 e 74,36 g/100g respectivamente. Os açúcares redutores estão presentes no resíduo de uva convencional e orgânico na concentração de 9,32 e 8,99 g/100g respectivamente. O teor de fibra bruta (4,06 e 3,26 g/100g) no resíduo de uva convencional e orgânico foi inferior ao encontrado por González-Centeno et al. (2010) em resíduos de uvas provenientes da vinificação (27,6 a 40,8 g/100g). O teor de pectina no resíduo de uva orgânica e convencional não foi detectado. O uso de enzimas pectinolíticas na elaboração do suco de uva causa a degradação de substâncias pécicas, resultando no baixo teor de pectina (WHITAKER, 1996). Os resíduos de uva convencional e orgânica apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) para todas as análises, com exceção ao teor de pectina.

**Tabela 2.1.** Composição físico-química (g/100g) dos resíduos orgânico e convencional *in natura*.

<i>Análises</i>	<i>Resíduo de uva convencional</i>	<i>Resíduo de uva orgânica</i>
pH	3,07 <sup>b</sup> ± 0,20	3,15 <sup>a</sup> ± 0,30
Umidade	73,47 <sup>b</sup> ± 0,19	74,36 <sup>a</sup> ± 0,33
Proteína	3,69 <sup>a</sup> ± 0,10	3,27 <sup>b</sup> ± 0,10
Cinzas	0,57 <sup>b</sup> ± 0,10	0,67 <sup>a</sup> ± 0,10
Acidez total	1,59 <sup>a</sup> ± 0,30	1,35 <sup>b</sup> ± 0,20
Açúcares redutores	9,32 <sup>a</sup> ± 0,20	8,99 <sup>b</sup> ± 0,20
Fibra bruta	4,06 <sup>a</sup> ± 0,17	3,26 <sup>b</sup> ± 0,30
Pectina	nd	nd

\*Valores expressos como médias ± desvio padrão para determinações realizadas em triplicata. Valores seguidos de letras iguais entre colunas, não diferem estatisticamente entre si ( $p > 0,05$ ). nd: não detectado.

## 3.2 Propriedades tecnológicas

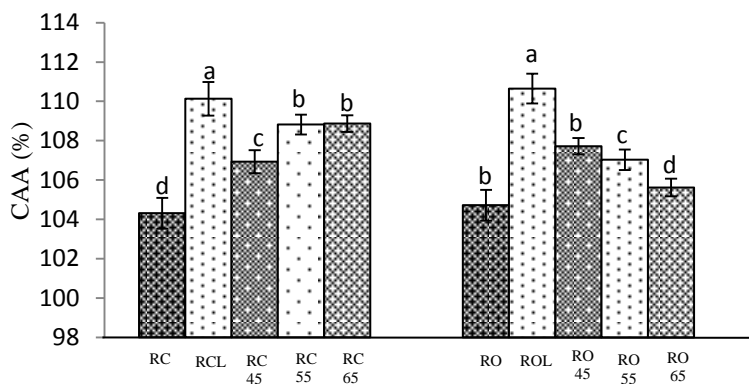
### 3.2.1 Capacidade absorção de água (CAA) e capacidade de retenção de óleo (CRO)

Os resíduos convencional e orgânico *in natura*, liofilizado e desidratado com circulação de ar a 45, 55 e 65 °C foram analisados quanto a CAA e CRO (Figura 2.1). Os resultados foram expressos em percentagem de absorção. Os resíduos convencional e orgânico liofilizados apresentaram maiores CAA (110,13 e 110,65 %) e CRO (104,69 e 105,7 %) que os resíduos desidratados em estufa com circulação de ar a 45, 55 e 65 °C. Estes resultados foram inferiores ao encontrado por Sánchez-Alonso e Borderías (2008) em bagaço de uva liofilizado, onde se obteve 182% de absorção de água e 388 % de retenção de óleo. A CAA do resíduo de uva convencional desidratado com circulação de ar foi maior ao utilizar temperatura de secagem mais elevadas. A CAA do resíduo de uva convencional desidratado a 55 e 65 °C não apresentou diferença significativa ( $p < 0,05$ ). O resíduo de uva orgânica apresentou redução na CAA ao aumentar a temperatura de secagem.

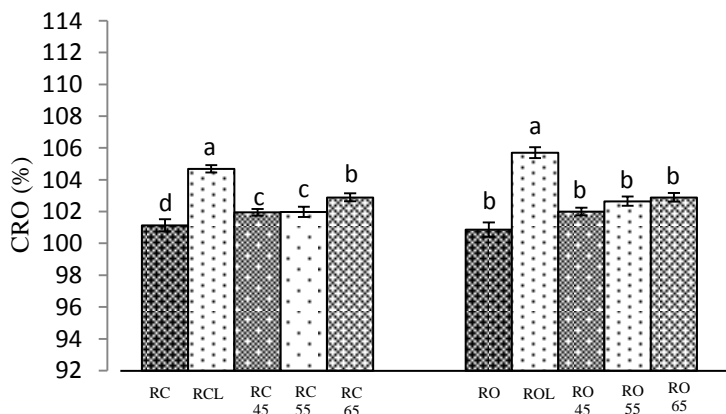
A CRO do resíduo de uva convencional desidratado com circulação de ar a 45 e 55 °C não apresentou diferença significativa ( $p < 0,05$ ), e as amostras desidratadas a 65 °C (102,89 %) apresentaram maior CRO. O resíduo de uva orgânica desidratado com circulação de ar a 45, 55 e 65 °C não apresentou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) para a CRO. O resíduo liofilizado apresentou maior CAA e CRO que as amostras *in natura* e desidratadas com circulação de ar, o que pode ser justificado pelo fato do processo de liofilização proporcionar uma estrutura mais porosa ao material (MARQUES; PRADO, FREIRE, 2009). Avaliar a CAA e CRO é extremamente importante para o aproveitamento dos resíduos como ingrediente alimentício

**Figura 2.1.** Propriedades tecnológicas do resíduo de uva convencional e orgânica *in natura*, liofilizado e desidratado com circulação de ar a 45, 55 e 65 °C: (A) Capacidade de absorção de água (CAA) e (B) Capacidade de retenção de óleo (CRO).

(A)



(B)



\*Valores expressos como médias  $\pm$  desvio padrão para determinações realizadas em triplicata. Colunas seguidas de letras diferentes indica diferença significativa ( $p < 0,05$ ) em resíduos de mesmo cultivo. RC- Resíduo de uva convencional *in natura* / RCL- Resíduo de uva convencional liofilizado / RC 45, 55 e 65 - Resíduo de uva convencional desidratado a 45, 55 e 65 °C/ RO- Resíduo de uva orgânica *in natura* /ROL- Resíduo de uva orgânica liofilizado/ RO 45, 55 e 65- Resíduo de uva orgânica desidratado a 45, 55 e 65 °C.

### 3.3 Análise dos compostos fenólicos

Os compostos fenólicos presentes no resíduo de uva convencional e orgânica estão apresentados na Tabela 2.2. As concentrações de polifenóis totais, polifenóis polimerizados, polifenóis não-polimerizados, flavonóis totais, antocianinas monoméricas totais e taninos condensados foram maiores no resíduo de uva convencional ao comparar-se com o resíduo de uva orgânica. A diferença no teor de compostos fenólicos destes resíduos pode estar relacionada com o teor de sólidos solúveis totais das uvas, o local de plantio e o tipo de cultivo. A uva convencional apresentou teor de sólidos solúveis totais de 17,9 °Brix e a uva orgânica 15,2 °Brix, o que indica que o estágio de maturação das uvas no momento da colheita era diferente, o que pode justificar os resultados observados, considerando que não houve diferença no processamento do suco e para obtenção das amostras de resíduo. Segundo Deloire et al. (2005) os fatores ambientais, como o solo e o clima, influenciam fortemente a qualidade das uvas, ou seja, as condições climáticas têm relação direta com o teor de compostos fenólicos.

O resíduo de uva convencional *in natura* apresentou teor de polifenóis totais de 3636,14 mg/100g e o resíduo de uva orgânica *in natura* de 2724,92 mg/100g. Em estudo realizado por Rockenbach et al. (2011) com bagaço de uva da variedade Isabel (*Vitis labrusca* L.) a concentração de polifenóis totais (3262 mg/100g) foi similar ao apresentado no resíduo de uva convencional *in natura*. Em outro estudo com bagaço de uva da variedade Manto Negro (*Vitis vinifera* L.) também foram encontradas concentrações de polifenóis totais (2630 mg/100g) próximo ao obtido no resíduo de uva orgânica *in natura* (LLOBERA;CAÑELLAS, 2007). Os resíduos convencional e orgânico apresentaram baixos teores de polifenóis não-polimerizados e alta concentração de polifenóis polimerizados.

Os teores de antocianinas monoméricas totais no resíduo de uva convencional *in natura* foi 79 % superior ao obtido no resíduo de uva orgânica *in natura*. Em estudo realizado por Rockenbach et al. (2011) com bagaço de uva *Vitis labrusca* L. da variedade Isabel o teor de antocianinas monoméricas totais foi de 184 mg/100g, esta concentração foi próxima ao encontrado no resíduo de uva orgânica *in natura* (200,19 mg/100g) e inferior ao obtido no resíduo de uva convencional *in natura* (951,11 mg/100g). Os teores de flavonóis totais no resíduo de uva convencional e orgânico *in natura* foi de 409,57 e 273,01 mg/100g respectivamente. Sri Harsha et al. (2013) avaliou o teor de flavonóis



totais em cascas de uvas provenientes de bagaços de vinificação e a concentração (30 a 260 mg/100g) foi inferior a obtida nos resíduos deste estudo.

Os resíduos liofilizado e desidratado com circulação de ar a 45 °C apresentaram concentração similar de polifenóis totais, no entanto este comportamento não foi observado nas amostras desidratadas em temperatura de 55 e 65 °C. Os flavonóis totais estão presentes em maior concentração no resíduo de uva convencional liofilizado quando comparado com o resíduo de uva convencional desidratado com circulação de ar, ou seja, houve redução significativa ( $p < 0,05$ ) na concentração de flavonóis totais ao aumentar a temperatura de secagem. O resíduo de uva orgânica desidratado com circulação apresenta maior teor de flavonóis totais que o resíduo liofilizado. A concentração de antocianinas monoméricas totais no resíduo de uva convencional liofilizado foi superior ao obtido nas amostras desidratadas com circulação de ar, este comportamento não foi observado no resíduo de uva orgânica.

Os taninos condensados estão presentes em elevadas concentrações nos resíduos de uva, durante a elaboração do suco os taninos facilmente hidrolisáveis são extraídos e os demais estão ligados por ligações covalentes aos polissacarídeos da parede celular (BINDON et al., 2010). Os taninos condensados foram encontrados em concentrações elevadas no resíduo de uva convencional (3462,11 mg/100g) e orgânico (3024,57 mg/100g). O resíduo liofilizado e desidratado com circulação de ar também apresentou concentração elevada de taninos condensados. Em estudo realizado por Sri Harsha et al. (2013) com bagaços de uvas provenientes da vinificação, foram obtidas concentrações de 720 a 5110 mg/100g, estes resultados estão de acordo com os valores encontrados nos resíduos deste estudo. O resíduo de uva convencional e orgânico desidratado a 45, 55 e 65 °C apresentaram concentrações de taninos condensados próxima aos valores encontrados no resíduo liofilizado, porém houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os métodos de desidratação e as temperaturas de secagem utilizadas.

Em relação aos processos de desidratação observa-se que as concentrações de compostos fenólicos no resíduo de uva orgânica desidratado a 45, 55 e 65°C são superiores ao encontrado no resíduo liofilizado, uma vez que a degradação dos compostos fenólicos em amostras liofilizadas pode ser atribuída a sua sensibilidade à luz, devido à sua exposição à luz e radiação UV durante períodos mais longos de

tempo (MEJIA-MEZA et al., 2008). As enzimas hidrolíticas e oxidativas são capazes de oxidar os compostos polifenólicos endógenos, no entanto a exposição à temperatura elevada pode inativar estas enzimas e proteger os polifenóis da sua degradação (WOJDYLO; FIGIEL; OSZMIANSKI; 2009).

**Tabela 2.2.** Caracterização dos compostos fenólicos (mg/100g em base seca) dos resíduos *in natura*, liofilizados e desidratados com circulação de ar a 45, 55 e 65 °C.

<i>Amostras</i>	PT	AMT	PNP	PP	FLV	TC
RC	3636,14 <sup>a</sup> ± 0,72	951,11 <sup>a</sup> ± 0,27	3,09 <sup>a</sup> ± 0,02	3633,05 <sup>a</sup> ± 0,70	409,57 <sup>a</sup> ± 0,21	3462,11 <sup>a</sup> ± 0,52
RCL	1805,61 <sup>d</sup> ± 0,76	913,32 <sup>b</sup> ± 0,54	0,61 <sup>ab</sup> ± 0,02	1805,00 <sup>d</sup> ± 0,74	298,94 <sup>b</sup> ± 0,49	1872,05 <sup>c</sup> ± 0,42
RC 45 °C	1820,50 <sup>c</sup> ± 0,22	592,61 <sup>d</sup> ± 0,33	0,61 <sup>ab</sup> ± 0,02	1819,89 <sup>c</sup> ± 0,20	294,91 <sup>b</sup> ± 0,23	1786,71 <sup>e</sup> ± 0,62
RC 55 °C	1953,42 <sup>b</sup> ± 0,25	620,22 <sup>c</sup> ± 0,22	0,46 <sup>b</sup> ± 0,02	1952,96 <sup>b</sup> ± 0,23	278,09 <sup>c</sup> ± 0,20	1882,83 <sup>b</sup> ± 0,74
RC 65 °C	1727,44 <sup>e</sup> ± 0,21	586,15 <sup>e</sup> ± 0,18	0,61 <sup>ab</sup> ± 0,01	1726,83 <sup>e</sup> ± 0,20	243,91 <sup>d</sup> ± 0,21	1806,04 <sup>d</sup> ± 0,53
RO	2724,92 <sup>a</sup> ± 0,56	200,19 <sup>a</sup> ± 0,20	3,08 <sup>a</sup> ± 0,04	2721,84 <sup>a</sup> ± 0,52	273,01 <sup>a</sup> ± 0,12	3024,57 <sup>a</sup> ± 0,70
ROL	1323,15 <sup>c</sup> ± 0,43	116,84 <sup>e</sup> ± 0,18	0,23 <sup>b</sup> ± 0,01	1322,92 <sup>e</sup> ± 0,42	193,68 <sup>e</sup> ± 0,10	1461,05 <sup>e</sup> ± 0,33
RO 45 °C	1381,08 <sup>c</sup> ± 0,41	151,34 <sup>c</sup> ± 0,15	0,50 <sup>b</sup> ± 0,01	1380,58 <sup>d</sup> ± 0,40	217,23 <sup>c</sup> ± 0,15	1475,59 <sup>d</sup> ± 0,51
RO 55 °C	1642,66 <sup>b</sup> ± 0,51	146,95 <sup>d</sup> ± 0,14	0,72 <sup>ab</sup> ± 0,01	1641,94 <sup>c</sup> ± 0,50	232,23 <sup>b</sup> ± 0,13	1578,11 <sup>c</sup> ± 0,43
RO 65 °C	1700,23 <sup>b</sup> ± 0,18	177,71 <sup>b</sup> ± 0,10	0,66 <sup>ab</sup> ± 0,01	1699,57 <sup>b</sup> ± 0,17	209,51 <sup>d</sup> ± 0,11	1589,45 <sup>b</sup> ± 0,58

\*Valores expressos como médias ± desvio padrão para determinações realizadas em triplicata. Valores seguidos da mesma letra entre linha, não diferem significativamente ( $p < 0,05$ ) os resíduos mesmo cultivo. PT: Polifenóis totais; AMT: Antocianinas monoméricas totais; PNP: Polifenóis não-polimerizados; PP: Polifenóis polimerizados; FLV: flavanois totais; TC: Taninos condensados. RC: Resíduo de uva convencional / RO: Resíduo de uva orgânica / RCL: Resíduo de uva convencional liofilizado/ ROL: Resíduo de uva orgânica liofilizado / RC 45, 55 E 65 °C: Resíduo de uva convencional desidratado em estufa a 45, 55 e 65 °C/ RO 45, 55 E 65 °C: Resíduo de uva orgânica desidratado em estufa a 45, 55 e 65 °C.

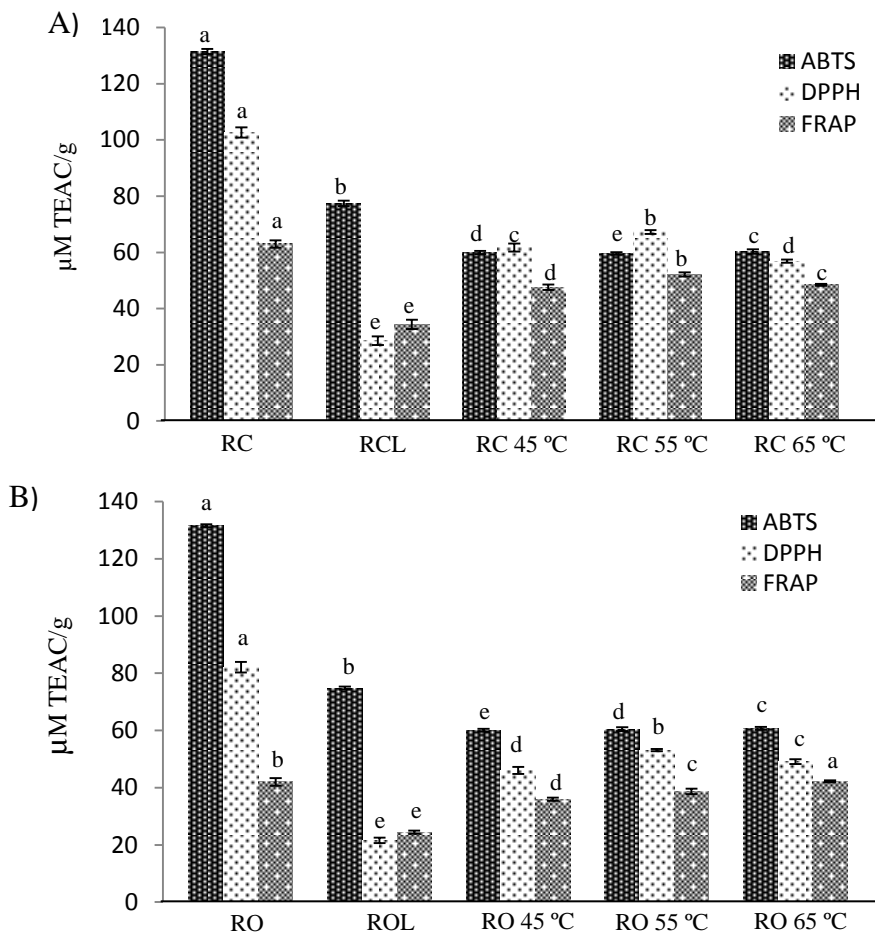
### 3.4 Atividade antioxidante e correlação com os compostos fenólicos

A atividade antioxidante *in vitro* das amostras *in natura*, liofilizadas e desidratadas com circulação de ar foram avaliadas através dos métodos ABTS, DPPH e FRAP (Figura 2.2), os resultados foram expressos em  $\mu\text{M TEAC/g}$  em base seca. O resíduo de uva convencional e orgânico *in natura*, liofilizado e desidratado com circulação de ar apresentam maior atividade antioxidante pelo método ABTS, com excessão para o resíduo de uva convencional desidratado com circulação de ar a 45 e 55 °C. O resíduo de uva convencional e orgânico liofilizado apresentaram maior atividade antioxidante que os resíduos desidratados com circulação de ar quando avaliados pelo método ABTS. Os resíduos desidratados com circulação de ar a 45, 55 e 65 °C possuem atividade antioxidante similar, porém diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) foram observadas entre os métodos de desidratação e as temperaturas de secagem utilizadas.

A atividade antioxidante dos compostos fenólicos está relacionada com a estrutura de cada composto, ou seja, a atividade antioxidante vai depender do teor de polifenóis totais e da composição fenólica (ALONSO et al., 2002; YI et al., 2009). Uma correlação positiva foi encontrada entre a atividade antioxidante determinada pelos três métodos (ABTS, DPPH e FRAP) e os polifenóis totais. Os métodos ABTS ( $R=0,87$ ), DPPH ( $R=0,88$ ) e FRAP ( $R=0,74$ ) apresentaram correlação significativa com os polifenóis totais. A correlação positiva entre a capacidade antioxidante e os compostos fenólicos em bagaços de uvas é relatada por diversos autores (ALONSO et al., 2002; LOULI; RAGOSSIS; MAGOULAS, 2004; ANASTASIADI et al., 2010; SRI HARSHA et al., 2013).

Os taninos condensados apresentaram correlação positiva com a atividade antioxidante ao utilizar os métodos ABTS ( $R=0,94$ ), DPPH ( $R= 0,84$ ) e FRAP ( $R= 0,64$ ). Estes resultados indicam que o potencial antioxidante das amostras não possui relação com apenas um composto, mas com diferentes classes de polifenóis.

**Figura 2.2** Atividade antioxidante ( $\mu\text{M TEAC/g}$  em base seca) dos resíduo *in natura*, liofilizados e desidratados a 45, 55 e 65 °C. A) Resíduo de uva convencional; B) Resíduo de uva orgânica



\*Valores médios  $\pm$  desvio padrão (n=3). Colunas com letras diferentes no mesmo método indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre resíduos de mesmo cultivo. RC: Resíduo de uva convencional *in natura* / RO: Resíduo de uva orgânica *in natura* / RCL: Resíduo de uva convencional liofilizado/ ROL: Resíduo de uva orgânica liofilizado/ RC 45, 55 E 65: Resíduo de uva convencional desidratado em estufa a 45, 55 e 65 °C/ RO 45, 55 E 65: Resíduo de uva orgânica desidratado em estufa a 45, 55 e 65 °C.

### 3.5 Análise da composição mineral por ICP-MS

A composição mineral do resíduo de uva convencional e orgânico liofilizado está apresentada na Tabela 2.3. Os minerais participam de importantes funções biológicas e são distribuídos em plantas como macro e microelementos, sendo classificados em essenciais e não essenciais. Os resíduos convencional e orgânico foram determinados quanto aos macroelementos (Na, K, Mg e Ca), microelementos (Mn, Fe, Zn e Rb) e metais (Co, Sr, Ba, Cr, Al, Cu, Ni, Pb e Cd).

O macroelemento encontrado em maior concentração nos resíduos foi o K (969,57 e 883,05 mg/100g). As concentrações de Ca, Mg e Na no resíduo de uva convencional foram 122,81; 32,60 e 1,14 mg/100g e no resíduo de uva orgânica foi 116,79; 30,09 e 2,11 mg/100g respectivamente. Em estudo realizado por Toaldo et al. (2013) com sucos de uva bordô (*Vitis labrusca* L.) a concentração de K, Ca, Mg e Na foi de 65,96; 1,59; 2,19 e 1,86 mg/100g respectivamente. De acordo com os resultados encontrados neste estudo, é possível observar que os resíduos apresentam quantidades superiores de macroelementos quando comparado com o suco de uva de mesma variedade, obtidos pelo mesmo processo. Os macroelementos não apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre a amostra convencional e orgânica.

O microelemento presente em maior concentração foi o Fe (15,69 e 21,12 mg/100g). Entre os microelementos presentes no resíduo de uva convencional e orgânico estão o Rb (2,51 e 1,31 mg/100g), Mn (1,08 e 1,20 mg/100g) e Zn (0,39 e 0,47 mg/100g). Os microelementos apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os resíduos avaliados, com exceção para o Mn. Em estudo realizado por Spanghero, Salem e Robinson (2009) com uvas tintas (*Vitis vinifera* L.), o Fe foi o microelemento presente em maior concentração em sementes (17,4 e 6,4 mg/100g) e na polpa (11,7 e 39,8 mg/100g). A concentração de Zn em semente (1,4 e 1,7 mg/100g) e na polpa (1,2 e 1,8 mg/100g) foram mais elevadas, já a concentração de Mn em sementes (1,7 e 2,3 mg/100g) e polpa (1,3 e 1,7 mg/100g) foram próximas ao obtido nos resíduos deste estudo.

O Al foi o metal predominante no resíduo de uva convencional e orgânico, obtendo concentração de 11,20 e 16,49 mg/100g respectivamente. O teor de Ba e Sr no resíduo de uva convencional foi de 0,66 e 0,24 mg/100g e no resíduo de uva orgânica 0,50 e 0,35 mg/100g respectivamente. A concentração de Cu encontrada nos resíduos convencional e orgânico foram de 6,51 e 3,19 mg/100g. De

acordo com Spanghero, Salem e Robinson (2009), o Cu estava presente na semente (1,6 e 4,0 mg/100g) e na polpa (1,2 e 2,3 mg/100g) de uvas tintas (*Vitis vinifera* L.) em concentrações muito inferiores ao deste estudo. Em relação às análises de metais o resíduo de uva convencional apresentou concentrações superiores quando comparado com o resíduo de uva orgânica, sendo a única exceção o Al. Os metais apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre a amostra orgânica e convencional.

**Tabela 2.3.** Composição mineral (mg/100g) dos resíduos convencional e orgânico liofilizados.

<i>Elementos</i>	<i>Resíduo de uva orgânica</i>	<i>Resíduo de uva convencional</i>
<i>Macroelementos</i>		
Na	2,11 <sup>a</sup> ± 0,24	1,14 <sup>a</sup> ± 0,58
K	883,05 <sup>a</sup> ± 14,53	969,57 <sup>a</sup> ± 138,12
Mg	30,09 <sup>a</sup> ± 0,67	32,60 <sup>a</sup> ± 4,78
Ca	116,79 <sup>a</sup> ± 2,98	122,81 <sup>a</sup> ± 15,39
<i>Microelementos</i>		
Rb	1,33 <sup>b</sup> ± 0,01	2,51 <sup>a</sup> ± 0,35
Mn	1,20 <sup>a</sup> ± 0,02	1,08 <sup>a</sup> ± 0,14
Fe	21,12 <sup>a</sup> ± 0,39	15,69 <sup>b</sup> ± 2,81
Zn	0,47 <sup>a</sup> ± 0,01	0,39 <sup>b</sup> ± 0,04
<i>Metais</i>		
Co	nd	nd
Sr	0,35 <sup>b</sup> ± 0,01	0,50 <sup>a</sup> ± 0,07
Ba	0,24 <sup>b</sup> ± 0,01	0,66 <sup>a</sup> ± 0,10
Cr	nd	nd
Al	16,49 <sup>a</sup> ± 0,68	11,20 <sup>b</sup> ± 1,57
Cu	3,19 <sup>b</sup> ± 0,01	6,51 <sup>a</sup> ± 0,82
Ni	nd	nd
Pb	nd	nd
Cd	nd	nd

\*Valores expressos como médias ± desvio padrão para determinações realizadas em triplicata. Valores seguidos da mesma letra entre colunas, não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. nd: Não detectado.

### 3.6 Composição monossacarídea por CG-EM

A composição monossacarídica do resíduo de uva orgânica e convencional liofilizado está expressa em percentagem de açúcares individuais (Tabela 2.4). A glucose foi o monossacarídeo majoritário no resíduo de uva convencional (47,50%) e orgânico (51,23%), seguida de xilose o que sugere que as fibras insolúveis, celulose e hemiceluloses, são os principais componentes dos resíduos estudados. A presença de glucose e xilose indica a presença de xiloglucanas, que são as principais hemiceluloses da parede celular primária das dicotiledôneas (CARPITA e MCCANN, 2000). Igartuburu et al. (1997) encontraram uma xiloglucana ácida de estrutura não usual em cascas de uva (*Vitis vinifera*) da variedade Palomino.

O teor de xilose no resíduo de uva convencional e orgânico foi de 13,70 e 17,73% respectivamente. As xilanas são os polissacarídeos mais representativos da parede celular secundária de plantas terrestres superiores, sendo que a lignificação dos tecidos pode promover seu aumento (MIGNÉ; PRENSIER; GRENT, 1994). A manose (14,43 e 13,87 %) encontrada nos resíduos pode ser atribuída à presença de hemiceluloses como mananas, galactomananas, glucomananas ou galactoglucomananas (MORRISON, 2001; CAFFALL; MOHNEN, 2009). Os monossacarídeos xilose, manose e galactose apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as amostras. Em estudo realizado por González-Centeno et al. (2010) com bagaços de uvas provenientes da vinificação, os monossacarídeos neutros presentes em maior concentração foram a glucose (29,8 a 40,7 %), seguida de xilose (8,4 a 19,2 %) e manose (4,6 a 7,4 %).

O resíduo de uva convencional e orgânico apresentaram teores de ácidos urônicos de 6,07 e 6,03 % respectivamente. A ramnose também foi encontrada em quantidade reduzida nos resíduos (<2%). Estes resultados indicam um baixo teor de polissacarídeos pécticos nos resíduos. A arabinose e galactose, normalmente presentes nas cadeias que ramificam as ramnogalacturonanas também foram encontradas em quantidades reduzidas. A presença de arabinogalactanas-proteína em casca e polpa de uva já foi descrita na literatura. Porém estes polissacarídeos estão presentes em maiores quantidades na polpa e possivelmente são solubilizados durante a produção do suco (VIDAL et al., 2001). Não houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as amostras de resíduos estudadas em relação aos monossacarídeos típicos de pectinas (ácidos urônicos, ramnose e arabinose), com exceção para a galactose.



De acordo com Arnous e Meyer (2008), as cascas de uva (*Vitis vinifera* L.), obtidas após a remoção manual da polpa, contêm quantidades significativas de pectina, incluindo homogalaturonanas e ramnogalacturonanas. Entretanto, a utilização de enzimas pectinolíticas ou pectinases na elaboração do suco de uva promove a degradação das substâncias pécnicas pela hidrólise de ligações glicosídicas  $\alpha$ -(1,4), o que resulta em reduzido teor de pectinas no resíduo (WHITAKER, 1996).

**Tabela 2.4.** Composição monossacarídea dos resíduos convencional e orgânico liofilizado.

<i>Monossacarídeos</i>	<i>Resíduo de uva orgânica</i>	<i>Resíduo de uva convencional</i>
Ramnose	1,83 <sup>a</sup> ± 0,26	1,57 <sup>a</sup> ± 0,12
Fucose	1,73 <sup>a</sup> ± 0,34	1,70 <sup>a</sup> ± 0,36
Arabinose	3,63 <sup>a</sup> ± 0,31	3,33 <sup>a</sup> ± 0,29
Xilose	13,70 <sup>b</sup> ± 0,29	17,73 <sup>a</sup> ± 0,47
Manose	14,43 <sup>a</sup> ± 0,25	13,87 <sup>b</sup> ± 0,12
Galactose	7,37 <sup>b</sup> ± 0,17	8,27 <sup>a</sup> ± 0,33
Glucose	51,23 <sup>a</sup> ± 1,24	47,50 <sup>b</sup> ± 0,86
Ácidos Urônicos	6,07 <sup>a</sup> ± 0,10	6,03 <sup>a</sup> ± 0,10

\*Valores expressos como médias ± desvio padrão para determinações realizadas em triplicata. Valores seguidos da mesma letra entre colunas, não diferem estatisticamente entre si ( $p > 0,05$ ).

## CONCLUSÃO

A caracterização do resíduo de uva convencional e orgânico demonstrou que o método e a temperatura de desidratação influenciam na composição fenólica e atividade antioxidante *in vitro* destes resíduos. O teor de compostos fenólicos totais foi maior no resíduo de uva convencional. O resíduo de uva convencional e orgânico *in natura* apresentaram maior atividade antioxidante que o resíduo liofilizado e desidratado com circulação de ar a 45, 55 e 65 °C. O resíduo liofilizado obteve maior atividade antioxidante do que o resíduo desidratado com circulação de ar utilizando o método ABTS. Por meio da análise de correlação, uma correlação positiva foi encontrada entre a atividade antioxidante determinada pelos métodos ABTS, DPPH e FRAP e os polifenóis totais e taninos condensados.

Os resultados indicam que os resíduos obtidos da etapa de centrifugação do suco de uva possuem potencial para serem aproveitados como fonte de compostos fenólicos, antioxidantes, minerais e monossacarídeos. A composição e o baixo custo destes resíduos, bem como os processos de desidratação podem viabilizar sua utilização pela indústria alimentícia, e consequentemente minimizar os impactos ambientais.

## **CAPÍTULO 3**

**RESÍDUO OBTIDO DA CENTRÍFUGAÇÃO DO SUCO DE UVA BORDÔ (*Vitis labrusca* L.): CINÉTICA DE SECAGEM E EFEITO DO PROCESSO DE SECAGEM NA ESTABILIDADE DAS ANTOCIANINAS MONOMÉRICAS TOTAIS.**



## RESUMO

Os resíduos provenientes do processamento da uva possuem grande quantidade de compostos fenólicos, e estão associados com importantes benefícios à saúde. O resíduo deste estudo é constituído dos sólidos que estavam suspensos no suco de uva e que foram retidos na etapa de centrifugação. O objetivo desta pesquisa foi avaliar a cinética de secagem do resíduo obtido da centrifugação do suco de uva Bordô (*Vitis labrusca* L.) e a estabilidade das antocianinas monoméricas totais ao longo do processo de secagem, bem como a forma e tamanho das partículas. Os resíduos de uva convencional e orgânica foram desidratados em estufa com circulação de ar (Modelo TE-394/2, Tecnal®, Piracicaba, Brasil) a 45, 55 e 65 °C. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos semi-empíricos de Lewis, Henderson e Pabis, Page e Dois termos exponencial. Os resíduos de uva convencional e orgânica *in natura* (controle) e desidratados com circulação de ar foram analisados quanto ao teor de antocianinas monoméricas totais. A  $A_w$  foi determinada a 25 °C, usando um higrômetro AQUA-LAB Decagon (Pulman, EUA). As formas e tamanhos das partículas foram avaliados utilizando microscópio eletrônico de varredura (JEOL, modelo JSM-6390LV, Tóquio, Japão). Os resíduos desidratados a 45, 55 e 65 °C apresentaram curvas de secagem com dois períodos, sendo o primeiro de taxa constante e o segundo de taxa decrescente. A taxa de secagem foi maior e a umidade crítica menor ao utilizar a temperatura de 65 °C. A umidade de equilíbrio dos resíduos desidratados a 45, 55 e 65 °C foi obtida aos 175, 130 e 105 minutos respectivamente. Os modelos matemáticos de Lewis, Henderson e Pabis, Page e Dois termos exponencial se ajustaram aos dados experimentais, no entanto o modelo de Page foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, pois apresentou o maior coeficiente de determinação ( $R^2 > 0,99$ ) e os menores valores de chi-quadrado ( $\chi^2 < 0,00105$ ). Os resíduos desidratados com circulação de ar a 55 e 65 °C apresentaram menor degradação de antocianinas monoméricas totais que os resíduos desidratados a 45 °C. A redução da  $A_w$  foi maior ao utilizar temperatura de secagem mais elevadas. Utilizando a análise de microscopia eletrônica de varredura, observou-se que os resíduos desidratados em temperaturas mais elevadas apresentaram partículas com tamanhos menores.

**Palavras-chave:** Suco de uva. Resíduo. Cinética de secagem. Modelagem matemática. Antocianinas monoméricas totais.

## 1 INTRODUÇÃO

Estudos mostram que os resíduos provenientes do processamento da uva apresentam concentrações significativas de compostos fenólicos (JAYAPRAKASHA et al., 2003). Os compostos fenólicos apresentam efeitos benéficos para a saúde, como propriedades anti-inflamatórias, anticarcinogênicas e proteção contra doenças cardiovasculares (FRANKEL et al., 1998; SINGLETARY et al., 2003). No Brasil a produção de sucos de uva aumentou nos últimos anos, passando de 126,9 milhões de litros em 2008 para 220 milhões em 2012 (MELLO, 2013). Durante o processo de elaboração do suco de uva ocorre à geração do resíduo denominado de bagaço e resíduo da centrifugação do suco. O bagaço (cascas e sementes) é obtido na etapa de prensagem e o resíduo deste estudo é constituído dos sólidos que estavam suspensos no suco de uva e que foram retidos na etapa de centrifugação. O processo de centrifugação contribui para a redução da turbidez do suco de uva.

Os resíduos obtidos do processamento da uva apresentam elevado teor de umidade e atividade de água ( $A_w$ ), e a secagem destes resíduos é uma alternativa para prolongar sua vida útil e reduzir possíveis alterações químicas. A secagem com circulação de ar está entre os métodos de secagem mais utilizados, é baseada na exposição do alimento a um fluxo contínuo de ar circulante (RATTI, 2001). A secagem com circulação de ar pode ser monitorada por meio de curvas de secagem, onde é possível avaliar o comportamento do material ao longo do tempo. O estudo cinético de secagem é realizado utilizando modelos matemáticos, o qual se verifica o ajuste dos modelos aos dados experimentais obtidos pelas curvas de secagem (MADAMBA, 2003). Os modelos semi-empíricos de Lewis, Henderson e Pabis, Page e Dois termos exponencial são amplamente utilizados em estudos para descrever os processos de secagem (DOYMAZ, 2005; ROBERTS; KIDD; PADILLA-ZAKOUR, 2008; CELMA; LÓPEZ-RODRÍGUEZ; BLÁZQUEZ, 2009).

A estabilidade dos compostos fenólicos ao longo do processo de secagem não está relacionada com a temperatura, mas com o tempo de exposição ao calor (ERBAY; ICIER, 2009). Ao utilizar temperaturas de secagem mais baixas, pode ocorrer menor degradação dos compostos bioativos, mas é necessário maior tempo de secagem (FENNELL et al., 2004). No entanto ao utilizar temperaturas mais elevadas o tempo de secagem é menor, o que pode promover a degradação dos compostos fenólicos e afetar a capacidade antioxidante (LARRAURI; RUPÉREZ;

SAURA-CALIXTO, 1998; AHMAD-QASEM et al., 2013). O efeito da temperatura e do tempo sob a composição fenólica do alimento é muito variada, pois os processos de secagem que utilizam menores tempos e temperaturas mais elevadas também podem promover a presença de compostos bioativos (GARCÍA-PÉREZ et al., 2010).

Estudos foram realizados quanto à cinética de secagem de uvas, cascas e sementes (ROBERTS; KIDD; PADILLA-ZAKOUR, 2008; DOYMAZ, 2006; LARRAURI; RUPÉREZ; SAURA-CALIXT, 1997). No entanto este é o primeiro estudo realizado com o resíduo obtido da centrifugação do suco de uva. O objetivo desta pesquisa foi avaliar a cinética de secagem do resíduo de uva convencional e orgânico obtido da centrifugação do suco de uva Bordô (*Vitis labrusca* L.) utilizando curvas de secagem (45, 55 e 65 °C) e ajustando os modelos matemáticos aos dados experimentais, bem como avaliar a estabilidade das antocianinas monoméricas totais ao longo do processo de secagem. A forma e tamanho das partículas dos resíduos foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 MATERIAL**

#### **2.1.1 Amostras**

Uvas americanas *Vitis labrusca* L. variedade Bordô de cultivo convencional e orgânico de safra 2013 foram utilizadas para a elaboração dos sucos de uva. Este cultivar é amplamente produzido no Brasil e utilizado para a elaboração de sucos. A uva convencional foi cultivada na região de São Marcos, Rio Grande do Sul (latitude de 28° 58' 16" S, longitude de 51° 04' 05" W e altitude de 724 metros acima do nível do mar) e a uva orgânica na região de Rio do Sul (latitude de 27° 12' 51" S, longitude de 49° 38' 35" W e altitude de 341 metros acima do nível do mar). O teor de sólidos solúveis totais no momento da colheita da uva foi de 17,9 e 15,2 °Brix respectivamente. Observou-se que na época da colheita das uvas ocorreu alto índice pluviométrico.

Entre as principais etapas de elaboração do suco de uva estão a maceração das uvas, pasteurização (85 °C/10s), tratamento enzimático em tanque térmico (40 °C/60min), esgotamento, prensagem, centrifugação, resfriamento, filtração e engarrafamento. A etapa de esgotamento e prensagem é responsável pela separação dos sólidos

(cascas e sementes) da fase líquida. A etapa de centrifugação foi realizada a vácuo em equipamento denominado de centrífuga decanter (Modelo FP600, Perialise®), onde ocorre a separação dos sólidos suspensos do suco. Os resíduos utilizados nesta pesquisa foram obtidos desta etapa, sendo coletados durante o processo e armazenados à temperatura de -18 °C. Os resíduos foram descongelados sob refrigeração para realizar a desidratação em estufa com circulação de ar (Modelo TE-394/2, Tecnal®, Piracicaba, Brasil) a 45, 55 e 65 °C. O resíduo não desidratado foi denominado de resíduo *in natura* (controle), e o resíduo de uva convencional e orgânico desidratado com circulação de ar foi designado como resíduo de uva convencional desidratado a 45, 55 ou 65 °C e resíduo de uva orgânica desidratado a 45, 55 ou 65 °C.

## 2.2 MÉTODOS

### 2.2.1 Experimento de secagem

O processo de secagem foi realizado em estufa com circulação de ar (Modelo TE-394/2, Tecnal®, Piracicaba, Brasil), e as amostras foram dispostas de maneira uniforme com espessura de 0,5 cm e fluxo de ar horizontal com velocidade de 0,78 m.s<sup>-1</sup>. As curvas de secagens foram obtidas pela pesagem periódica da amostra em diferentes intervalos de tempo para as temperaturas de 45, 55 e 65 °C.

### 2.2.2 Modelos matemáticos

Os modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais utilizando quatro modelos semi-empíricos (Tabela 3.1). A razão de umidade foi calculada pela seguinte equação:  $RU = (M_t - M_e) / (M_0 - M_e)$ , onde  $M_t$  é o teor de umidade no tempo  $t$  (umidade/g de matéria seca g),  $M_e$  teor de umidade de equilíbrio e  $M_0$  é o teor de umidade inicial (MIDILLI, 2001).

Os ajustes dos modelos dos dados experimentais de secagem foram avaliados por análise de regressão não linear. A escolha dos melhores ajustes ocorre pela determinação do maior coeficiente de regressão ( $R^2$ ) e menor valor de chi-quadrado ( $\chi^2$ ), conforme as Equações 1 e 2. Foram levadas em consideração as respostas observadas experimentalmente e os valores preditos pelo modelo.



**Tabela 3.1** Modelos semi-empíricos utilizados para o ajuste das curvas de secagem.

<i>Modelo</i>	<i>Equação</i>	<i>Referências</i>
Lewis	$RU = \exp(-kt)$	Bruce (1985)
Page	$RU = \exp(-k_0 t^n)$	Page (1949)
Henderson e Pabis	$RU = A_0 \exp(-k_1 t)$	Henderson e Pabis (1961)
Dois termos exponencial	$RU = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-kat)$	Sharaf-Elden et al. (1980)

a, b, n = constantes de secagem, k = constante de velocidade e t = tempo de desidratação (min).

$$(1) R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (M_{Ri} - M_{Rpre,i}) * (M_{Ri} - M_{Rexp,i})}{\sqrt{[\sum_{i=1}^n (M_{Ri} - M_{Rpre,i})^2] * [\sum_{i=1}^n (M_{Ri} - M_{Rexp,i})^2]}}$$

$$(2) \chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (MR_{exp,i} - MR_{pre,i})^2}{N - p}$$

Sendo  $MR_{pre,i}$  e  $MR_{exp,i}$  os valores preditos e experimentais para o teor de razão de umidade adimensional (RU), N é o número de pontos experimentais e p é o número de constantes do modelo de secagem.

### 2.2.3 Antocianinas monoméricas totais

Para a análise de antocianinas monoméricas totais foram preparados os extratos de acordo com o método proposto por Deng et al., (2011). Foram utilizados 4 g de amostra e 15 mL de solvente extrator acetona: água (80:20 m/m<sup>-1</sup>) acidificados com HCl a 0,1 %. A extração (2 x 15 mL) foi realizada sob agitação mecânica em agitador a 100 rpm (B. Brain Biotech International, CERTOMAT® MO, Melsungen, Germany) por 2 horas à temperatura ambiente (25 °C) e ao abrigo de luz. As amostras foram centrifugadas (Janetzki, K 24) a 3.000 rpm por 10 minutos e o volume do sobrenadante foi ajustado para 25 mL.

Os extratos obtidos a partir do resíduo *in natura* (controle) e dos resíduos desidratados com circulação de ar a 45, 55 e 65 °C em diferentes intervalos de tempo foram analisados em espectrofotômetro

UV-VIS (Hitachi U 2010, CA, USA) quanto ao teor de antocianinas monoméricas totais. As antocianinas monoméricas totais (AMT) foram quantificadas utilizando o método do pH diferencial descrito por Giusti e Wrolstad (2001). Os valores de absorvância foram medidos no comprimento de onda de máxima absorção e a 700 nm. Os resultados foram expressos (base seca) como a concentração de pigmentos monoméricos (mg/g) de malvidina-3,5-diglicosídeo equivalente (coeficiente de extinção molar de 37.000 L/cm/mol e massa molar de 724,5 g/mol). Os extratos e as análises foram realizados em triplicata.

### **2.2.4 Umidade e atividade de água (Aw)**

O teor de umidade e atividade de água (Aw) foi monitorado nas amostras desidratadas com circulação de ar (45, 55 e 65 °C) em diferentes intervalos de tempo. A umidade foi determinada de acordo com a metodologia proposta pela AOAC (2005). A Aw foi determinada a 25 °C, usando um higrômetro AQUA-LAB Decagon (Pulman, EUA). Os experimentos foram realizados em triplicata.

### **2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

O resíduo desidratado com circulação de ar a 45, 55 e 65 °C e o resíduo liofilizado foram avaliados quanto à forma das partículas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram fixadas com fita dupla face em suportes de alumínio e metalizadas com uma camada de ouro 350 Å de espessura em aparelho a vácuo Polaron E5000. O microscópio eletrônico de varredura (JEOL, modelo JSM-6390LV, Tóquio, Japão) foi utilizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina. O tamanho das partículas foi medido no Software Measure IT e as formas foram observadas nas micrografias com ampliações de  $\times 50$ .

### **2.2.6 Análise estatística**

A análise de variância (ANOVA), o teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ) e a análise de regressão não linear dos modelos matemáticos foram realizados utilizando STATISTICA 6.0 (2001) (StatSoft Inc. , Tulsa, OK, EUA). Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos em valores médios  $\pm$  desvio padrão.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Curvas de secagem

As curvas de secagem permitem avaliar o comportamento do resíduo de uva convencional e orgânico ao longo do processo de secagem até que a massa do material permaneça constante. As características do ar de secagem durante o processo de desidratação foram monitoradas pela temperatura de bulbo seco e bulbo úmido. A umidade absoluta encontrada ao utilizar a temperatura de secagem de 45, 55 e 65 °C foi de 0,003, 0,009 e 0,010 kg de água/Kg de ar seco respectivamente. Ao aumentar a temperatura de secagem a umidade absoluta foi maior, pois a umidade retirada do material foi exposta ao ambiente de secagem.

A cinética de secagem é influenciada diretamente pela temperatura, e ao utilizar temperaturas mais elevadas ocorre o decréscimo do tempo de secagem. De acordo com as curvas de secagem (resultados não mostrados) foi possível observar que ao utilizar a temperatura de 45 °C o tempo de secagem foi maior que ao utilizar as temperaturas de 55 e 65 °C, pois a redução de umidade no resíduo de uva orgânica e convencional é mais acentuada a 65 °C, quando comparada com a secagem a 45 e 55 °C, o que é justificado pela velocidade de secagem ser maior ao aumentar a temperatura. O aumento na velocidade de secagem ocorre devido ao aumento do potencial de transferência de calor entre o ar e o resíduo, o que favorece a evaporação de água. Em estudo realizado por Celma, López-Rodríguez e Blázquez (2009) e Roberts, Kidd e Padilla-Zakour (2008) com resíduo e sementes de uva provenientes da vinificação, a velocidade de secagem também aumentou ao utilizar temperaturas mais elevadas.

O resíduo de uva convencional desidratado a 55 e 65 °C apresentou as curvas de secagem similares até os 70 e 65 minutos. Ao utilizar a temperatura de 45 °C foi possível observar menor redução na razão de umidade ao longo de todo o tempo de secagem. O resíduo de uva orgânica quando desidratado a 45 e 55 °C apresentou a curva de secagem próxima até os 105 minutos. A velocidade de secagem do resíduo de uva convencional e orgânico foi maior ao utilizar a temperatura de 65 °C. O resíduo de uva convencional e orgânico desidratado a 45, 55 e 65 °C apresentaram sua umidade de equilíbrio aos 175, 130 e 105 minutos respectivamente, no entanto o processo de secagem foi monitorado até os 295, 195 e 165 minutos.

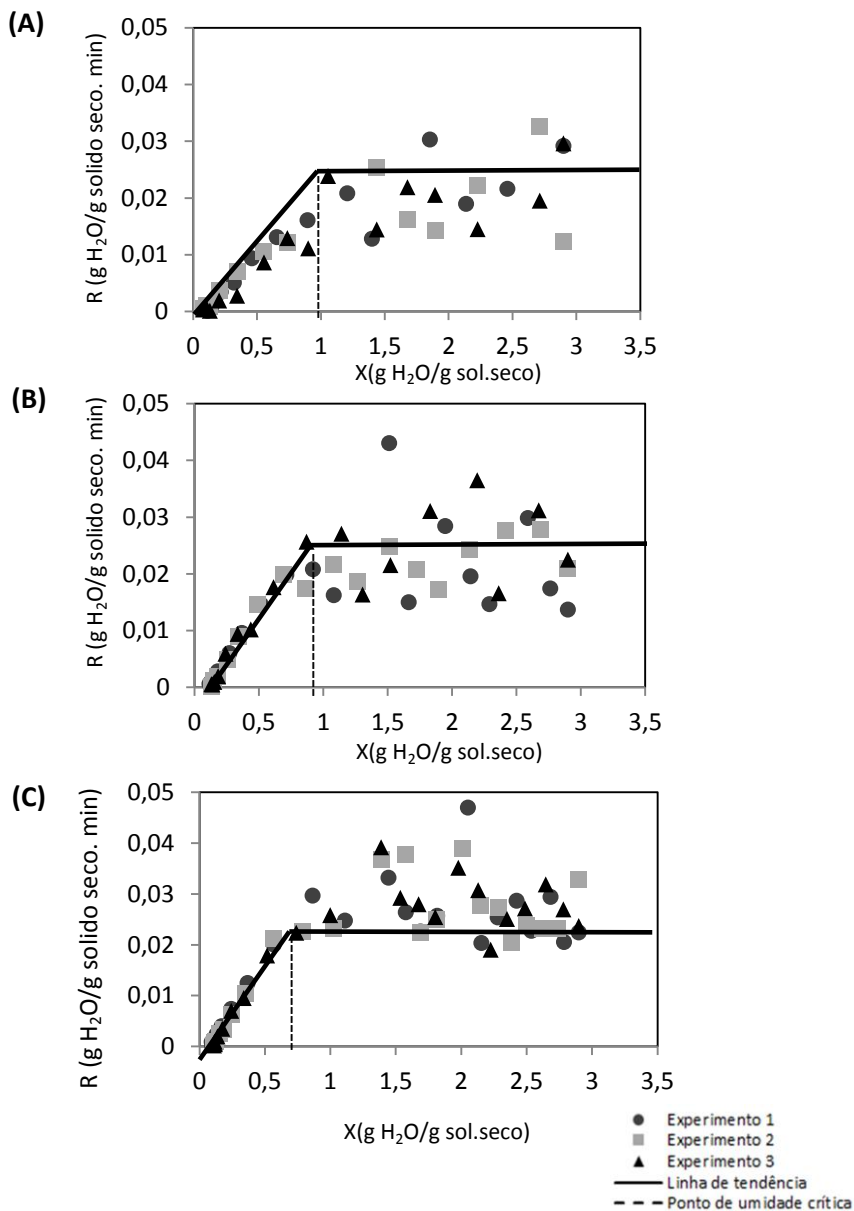
### 3.1.1 Taxa de secagem

A taxa de secagem dos resíduos desidratados a 45, 55 e 65 °C foi representada por três repetições denominadas de experimento 1, 2 e 3 e estão apresentadas nas Figuras 3.1 e 3.2. Os dados experimentais para as temperaturas utilizadas, demonstram que as curvas apresentaram dois períodos, sendo um período de taxa constante e outro de taxa decrescente. Este comportamento é característico de processos de secagem com circulação de ar. O período de taxa constante ocorre quando a transferência de massa é suficiente para acompanhar a evaporação. O período decrescente indica que a taxa de evaporação é controlada pela difusão interna de umidade que ocorre neste tipo de material, ou seja, ocorre a migração de água do interior do sólido até a superfície do material, mas esta migração é menor do que a taxa de remoção de água da superfície. A umidade de equilíbrio é atingida quando a temperatura da superfície do sólido aumenta e a taxa de secagem do resíduo reduz rapidamente (HAWLADER et al., 1991; PRAKASH; JHA; DATTA; 2004; SINGH; KUMAR; GUPTA, 2007).

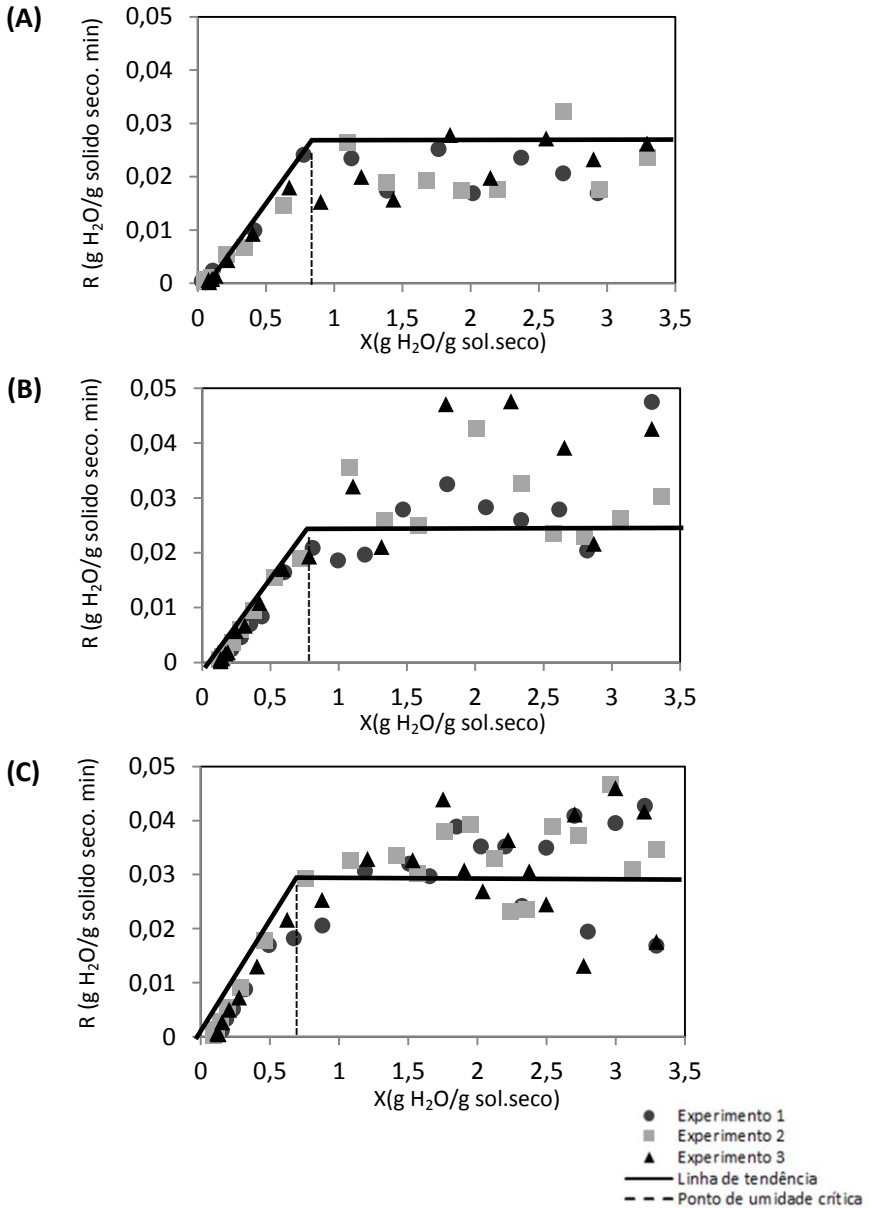
De acordo com Celma, López-Rodríguez e Blázquez (2009) os resíduos de uva desidratados a 100, 120, 140 e 160 °C também apresentaram taxa de secagem constante e decrescente. Xiao et al. (2010) ao avaliar a secagem de uvas utilizando as temperaturas de 50, 55, 60 e 65 °C observaram apenas o período de taxa decrescente e ausência da taxa constante. Os resultados contraditórios obtidos nos diferentes estudos podem estar relacionados com as características da matéria prima e com o processo de secagem utilizado.

A taxa de secagem do resíduo de uva convencional e orgânico reduziu gradativamente com o teor de umidade, sendo maior durante o período inicial de secagem quando o conteúdo de umidade adimensional é maior, e menor no decorrer do processo de secagem. O teor de umidade crítica é o período onde a taxa de secagem passa de constante para decrescente. A umidade crítica do resíduo de uva orgânica desidratado a 45, 55 e 65 °C foi de 0,95; 0,85 e 0,60 g de água.g de matéria seca<sup>-1</sup> respectivamente. O resíduo de uva convencional desidratado a 45, 55 e 65 °C apresentou umidade crítica de 0,90; 0,80 e 0,75 g água. g de matéria seca<sup>-1</sup> respectivamente. A temperatura de bulbo úmido é medida na taxa constante e a temperatura de bulbo seco na taxa decrescente, o que influencia na estrutura do material. De acordo com estes resultados é possível observar que ao aumentar a temperatura de secagem houve redução da umidade crítica.

**Figura 3.1.** Taxa de secagem do resíduo orgânico desidratado em temperatura de 45, 55 e 65 °C. (A) Curva de secagem a 45 °C, (B) Curva de secagem a 55 °C e (C) Curva de secagem a 65 °C.



**Figura 3.2.** Taxa de secagem do resíduo de uva convencional desidratado em temperatura de 45, 55 e 65 °C. (A) Curva de secagem a 45 °C, (B) Curva de secagem a 55 °C e (C) Curva de secagem a 65 °C.



### 3.2 Modelagem matemática

Os ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais das curvas de secagens (45, 55 e 65 °C) foram realizados por análise de regressão não linear e estão apresentados por três repetições denominadas de experimento 1, 2 e 3 (Figuras 3.3 a 3.8). Os maiores valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e menores valores de chi-quadrado ( $\chi^2$ ) foram escolhidos como critério para determinar o melhor modelo matemático (MIDILLI; KUCUK, 2003; AKPINAR; BICER; CETINKAYA, 2006, PANGAVHANE; SAWHNEY; SARSAVADIA; 1999).

O modelo de Lewis quando ajustado aos valores observados do resíduo de uva convencional e orgânico desidratado a 45, 55 e 65 °C apresentou os menores coeficientes de determinação ( $R^2 > 0,96$ ). O modelo de Henderson-Pabis apresentou maiores coeficientes de determinação ( $R^2 > 0,97$ ) que o modelo de Lewis. O modelo de Dois termos exponencial apresentou os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) idênticos ao modelo de Henderson-Pabis para as três temperaturas. Os dados experimentais se ajustaram perfeitamente ao modelo de Page, sendo observados os maiores valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e os menores valores de chi-quadrado ( $\chi^2$ ). O modelo de Page quando ajustado aos dados experimentais do resíduo de uva convencional e orgânico desidratado a 45, 55 e 65 °C apresentou o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superior a 0,99 e chi-quadrado ( $\chi^2$ ) inferior a  $1,05 \times 10^{-3}$ .

Os quatro modelos matemáticos (Lewis, Page, Henderson-Pabis, Dois termos exponencial) avaliados possuem ajuste satisfatório aos dados experimentais, sendo o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi superior a 0,96. No entanto o modelo de Page foi o que melhor se ajustou aos dados observados no resíduo de uva convencional e orgânico desidratado a 45, 55 e 65 °C. Este comportamento também foi evidenciado no estudo realizado por Doymaz e Pala (2003) com uvas, onde o modelo de Page apresentou melhor ajuste do que os modelos de Lewis, Henderson e Pabis e Dois termos exponencial, e de forma satisfatória descreveu o processo de secagem. Roberts, Kidd e Padilla-Zakour (2008) utilizaram os modelos de Page, Lewis e Henderson-Pabis para avaliar a secagem das sementes de uva Concord (*Vitis labruca* L.) a 40, 50 e 60 °C, e o modelo de Page ( $R^2 > 0,98$ ) também foi o que melhor se ajustou.

O ajuste do modelo de Page às curvas de secagem do resíduo de uva convencional e orgânico nas temperaturas de 45, 55 e 65 °C apresentou coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superior a 0,99, com valores para o parâmetro  $n$  maiores que 1, variando entre 1,37 e 1,80. O parâmetro “ $k$ ” de ajuste do modelo de Page apresentou valores que variaram de 0,0003 a 0,003  $\text{min}^{-1}$ . O modelo de Page apresentou o melhor ajuste, e com base no coeficiente de determinação ( $R^2 > 0,99$ ) e chi-quadrado ( $\chi^2 < 1,05 \times 10^{-3}$ ) foi o modelo que melhor caracterizou o processo de secagem com circulação de ar dos resíduos nas temperaturas de 45, 55 e 65 °C.

Os parâmetros médios ajustados de acordo com o modelo de Page para cada temperatura estão apresentados na Tabela 3.2. De acordo com estes resultados observa-se que não houve diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) dos parâmetros “ $n$ ” e “ $k$ ” em função das temperaturas de secagem utilizadas para cada amostra. O parâmetro  $n$  apresentou comportamento crescente com o aumento da temperatura de secagem. Por meio destes parâmetros, os modelos cinéticos de secagem para as temperaturas avaliadas foram descritos na Tabela 3.3. O ajuste das equações para a secagem dos resíduos nas temperaturas estudadas é uma ferramenta importante para estabelecer os tempos de secagem e razões de umidade em outras temperaturas que não foram utilizadas neste estudo e que estão no intervalo de 45 a 65 °C.

**Tabela 3.2.** Parâmetros médios obtidos pelo ajuste do modelo de Page para o resíduo de uva convencional e orgânico desidratado a 45, 55 e 65 °C.

<i>Condição de secagem</i>	<i>Parâmetros</i>	
	<i>n</i>	<i>k</i>
RC45	1,508 <sup>a</sup> ± 0,08	0,001 <sup>a</sup> ± 0,0004
RC55	1,540 <sup>a</sup> ± 0,12	0,002 <sup>a</sup> ± 0,0009
RC65	1,569 <sup>a</sup> ± 0,03	0,001 <sup>a</sup> ± 0,0002
RO45	1,392 <sup>a</sup> ± 0,01	0,002 <sup>a</sup> ± 0,0003
RO55	1,631 <sup>a</sup> ± 0,12	0,001 <sup>a</sup> ± 0,0005
RO65	1,675 <sup>a</sup> ± 0,01	0,001 <sup>a</sup> ± 0,0002

\*Os resultados são expressos em média ± desvio padrão. Letras diferentes entre linhas para o mesmo parâmetro representam diferenças significativas de acordo com o teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ) entre as temperaturas de mesma amostra. RC45/RC55/RC65- resíduo de uva convencional desidratado a 45, 55 ou 65 °C e RO45/RO55/RO65- resíduo de uva orgânica desidratado a 45, 55 e 65 °C.

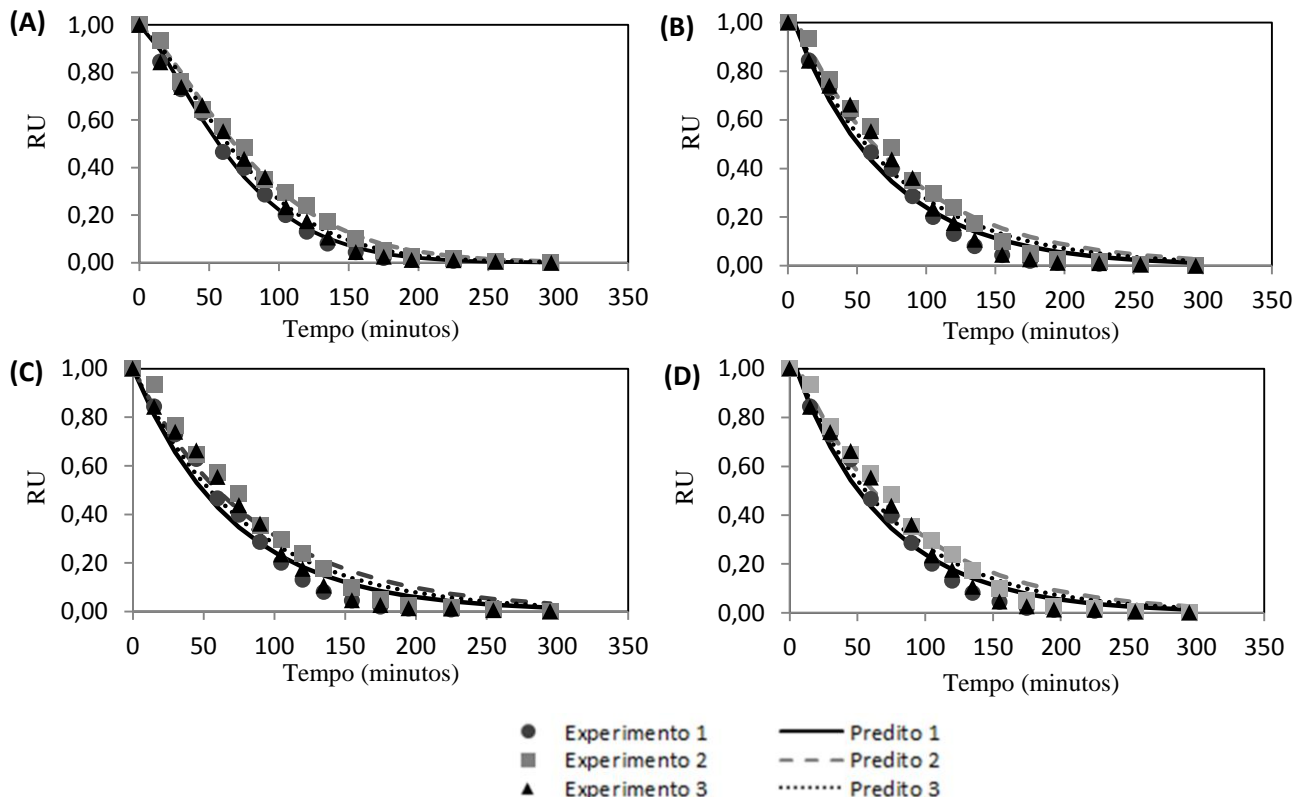


**Tabela 3.3.** Equações da cinética de secagem do resíduo de uva convencional (RC) e orgânico (RO) ajustado pelo modelo de Page.

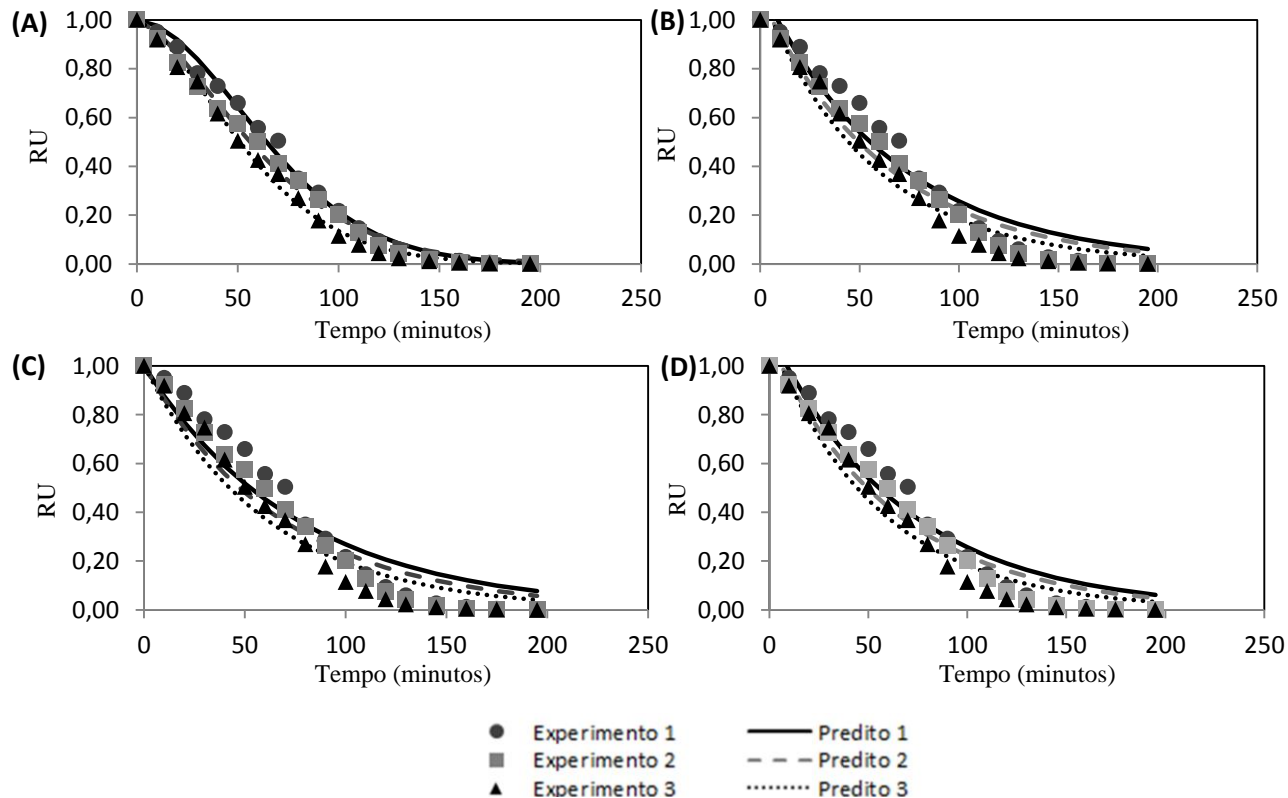
<i>Condição de secagem</i>	<i>Equação da cinética de secagem</i>
RC45	$RU = e^{-0,001t^{1,508}}$
RC55	$RU = e^{-0,002t^{1,540}}$
RC65	$RU = e^{-0,001t^{1,569}}$
RO45	$RU = e^{-0,002t^{1,392}}$
RO55	$RU = e^{-0,001t^{1,631}}$
RO65	$RU = e^{-0,001t^{1,675}}$

RC45/RC55/RC65- resíduo de uva convencional desidratado a 45, 55 ou 65 °C e RO45/RO55/RO65- resíduo de uva orgânica desidratado a 45, 55 e 65 °C.

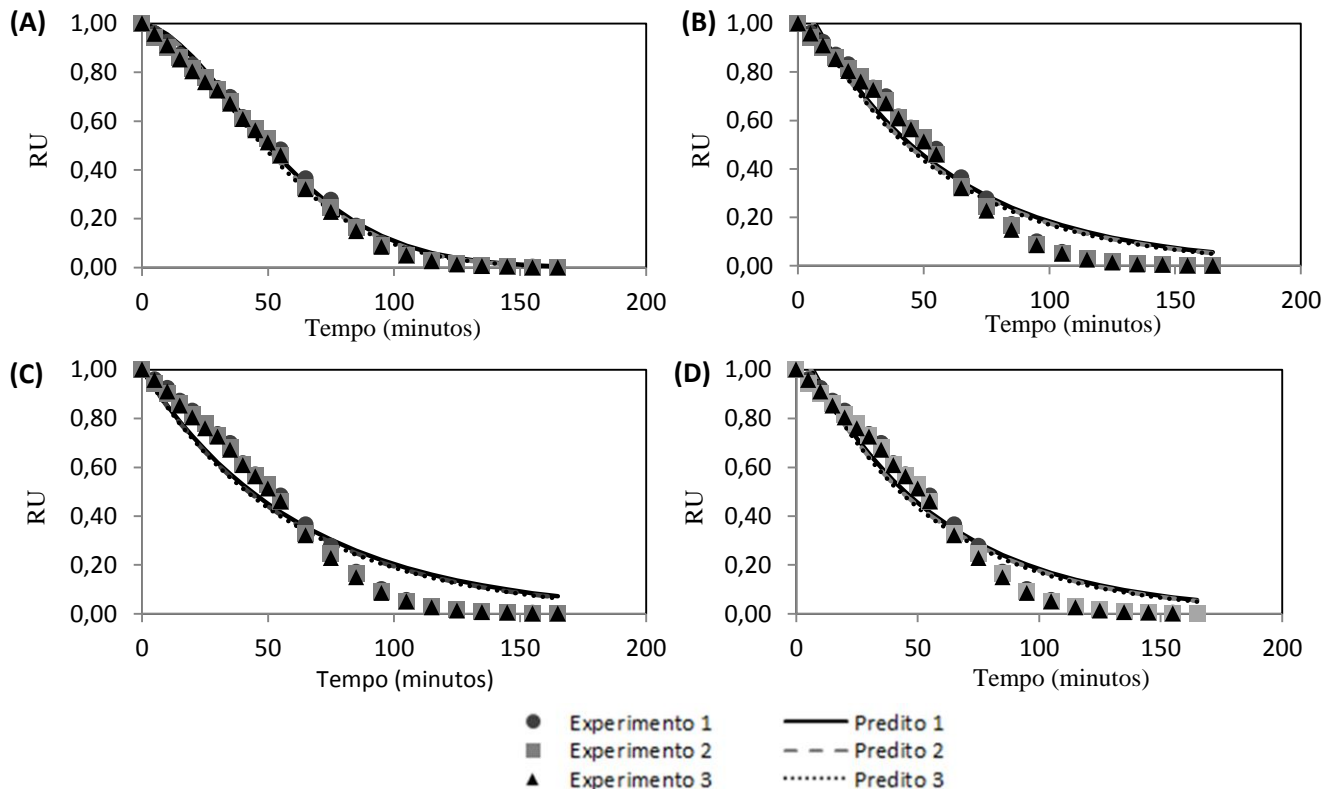
**Figura 3.3.** Ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtido da secagem do resíduo de uva orgânica à temperatura de 45°C. (A)-Modelo de Page; (B)-Modelo de Henderson e Pabis; (C)-Modelo de Lewis e (D)-Modelo de Dois termos exponencial.



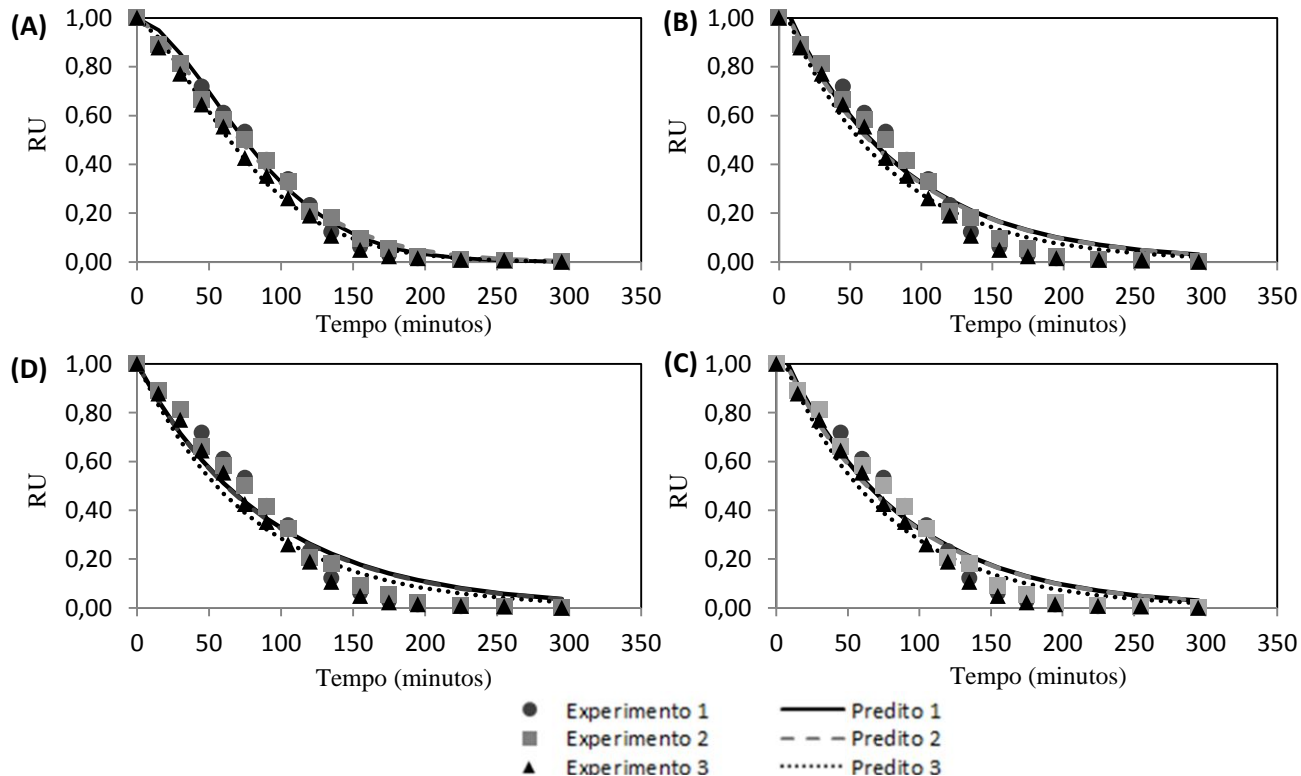
**Figura 3.4.** Ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtido da secagem do resíduo de uva orgânica à temperatura de 55 °C. (A)-Modelo de Page; (B)-Modelo de Henderson e Pabis; (C)-Modelo de Lewis e (D)-Modelo de Dois termos exponencial.



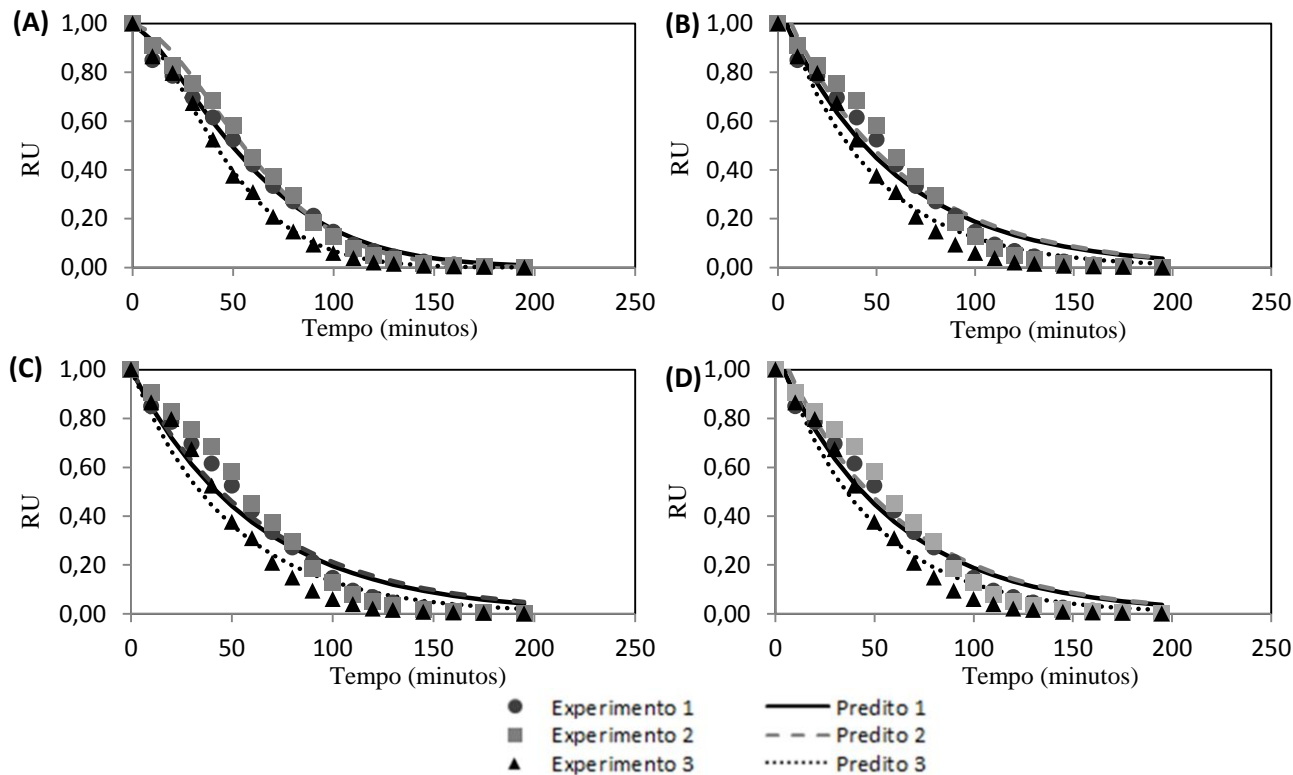
**Figura 3.5.** Ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtido da secagem do resíduo de uva orgânica à temperatura de 65 °C. (A)-Modelo de Page; (B)-Modelo de Henderson e Pabis; (C)-Modelo de Lewis e (D)-Modelo de Dois termos exponencial.



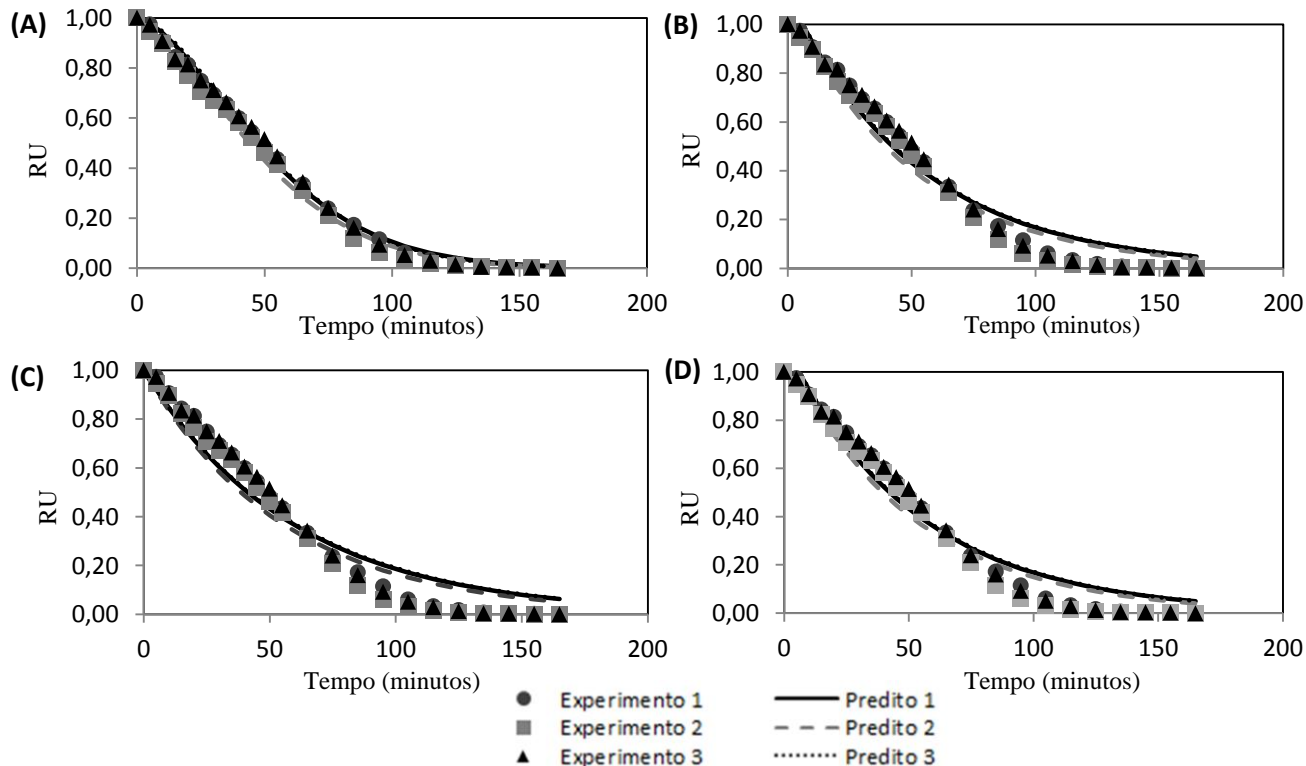
**Figura 3.6.** Ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtido da secagem do resíduo de uva convencional à temperatura de 45 °C. (A)-Modelo de Page; (B)-Modelo de Henderson e Pabis; (C)-Modelo de Lewis e (D)-Modelo de Dois termos exponencial.



**Figura 3.7.** Ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtido da secagem do resíduo de uva convencional à temperatura de 55 °C. (A)-Modelo de Page; (B)-Modelo de Henderson e Pabis; (C)-Modelo de Lewis e (D)-Modelo de Dois termos exponencial.



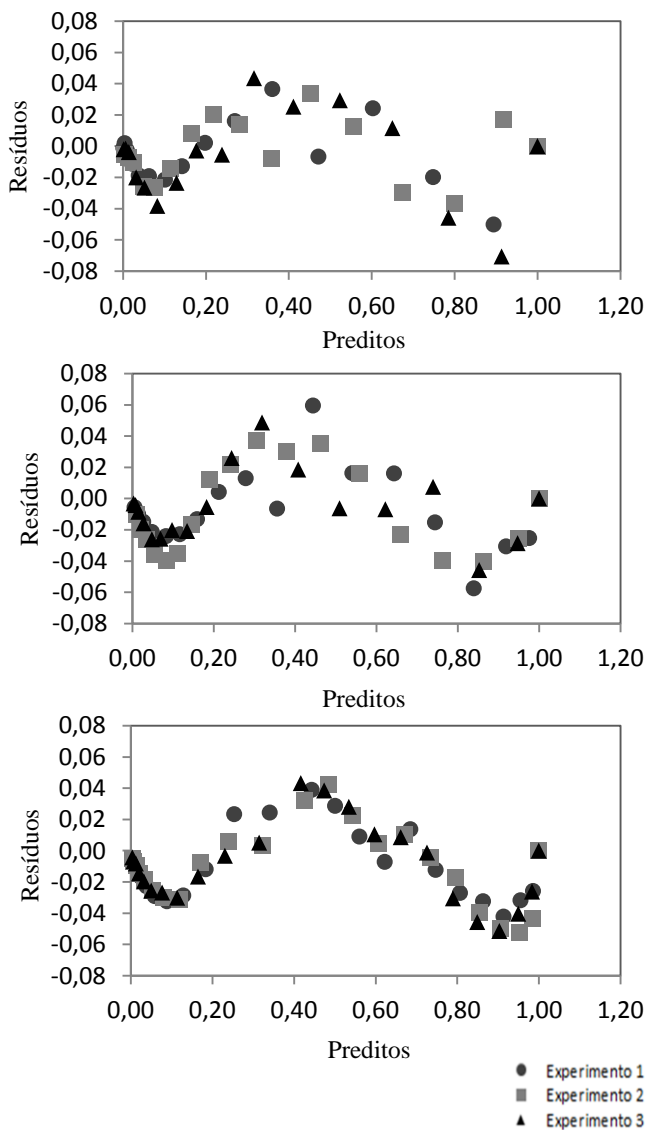
**Figura 3.8.** Ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtido da secagem do resíduo de uva convencional à temperatura de 65 °C. (A)-Modelo de Page; (B)-Modelo de Henderson e Pabis; (C)-Modelo de Lewis e (D)-Modelo de Dois termos exponencial.



Os valores preditos e residuais apresentados pelo modelo de Page contribuem para a avaliação do ajuste do modelo. Na Figura 3.9 está ilustrado o comportamento do resíduo de uva orgânica, onde a distribuição dos resíduos não foi aleatória com tendências a desvios positivos na região dos valores intermediários e desvios negativos nas extremidades. O resíduo de uva convencional apresentou o mesmo comportamento que o resíduo de uva orgânica. A distribuição dos resíduos estimou de forma satisfatória a curva de secagem ao comparar-se com outros modelos avaliados, no entanto os desvios negativos nas extremidades podem estar relacionados com a superestimação dos valores residuais preditos pelo modelo de Page. Os dados residuais obtidos para o resíduo de uva convencional tiveram desvios máximos de 0,04 e mínimos de -0,07, e no resíduo de uva orgânica os desvios máximos foram de 0,05 e mínimos de -0,07.



**Figura 3.9.** Relação dos valores preditos e resíduos do ajuste do modelo de Page. (A) Resíduo de uva orgânica desidratado a 45 °C; (B) Resíduo de uva orgânica desidratado a 55 °C e (C) Resíduo de uva orgânica desidratado a 65 °C.



### 3.3 Avaliação da estabilidade das antocianinas monoméricas totais

O processo de secagem permite melhorar a estabilidade da matéria prima durante seu armazenamento, no entanto a temperatura e o tempo de secagem podem modificar seu potencial bioativo. O teor de antocianinas monoméricas totais (AMT) e atividade de água (Aw) foram avaliados nos resíduos desidratados com circulação de ar a 45, 55 e 65 °C ao longo do processo de secagem (Tabela 3.4). De acordo com os resultados é possível observar um aumento no teor de AMT no início da secagem, seguido por uma redução. As oscilações na concentração de AMT durante o processo de secagem pode ser devido à polimerização das antocianinas monoméricas às suas formas condensadas durante o processo (MARQUEZ et al., 2012; SERRATOSA et al., 2008). A Aw do resíduo de uva convencional e orgânico reduziu gradativamente ao elevar a temperatura e no decorrer do processo de secagem.

O resíduo de uva orgânica desidratado a 45 °C apresentou maior concentração de AMT (2,71 mg/g) aos 60 minutos de secagem, mas houve redução em sua concentração a partir dos 105 minutos. O menor teor de AMT foi obtido aos 255 e 295 minutos. O resíduo desidratado a 45 °C por 295 minutos apresentou redução de 34,60% no teor de AMT ao comparar com o resíduo *in natura* (controle). O resíduo de uva orgânica desidratado a 55 °C também apresentou a maior concentração de AMT aos 60 minutos de secagem, mas a partir dos 100 minutos houve redução nesta concentração. O resíduo de uva orgânica desidratado a 55 °C por 195 minutos apresentou redução de 26,76% na concentração de AMT em relação ao resíduo *in natura* (controle).

O resíduo de uva orgânica desidratado a 65 °C apresentou maior concentração de AMT (2,85 mg/g) aos 55 minutos de secagem, mas a partir dos 95 minutos houve redução nesta concentração. O resíduo de uva orgânica desidratado a 65 °C por 165 minutos apresentou redução de 23,90% no teor de AMT em comparação com o resíduo de uva orgânica *in natura* (controle). Ao utilizar temperaturas mais elevadas foi necessário menor tempo de secagem, e menor foi a redução na concentração de AMT. De acordo com os resultados deste estudo observou-se que não é só a temperatura, mas também o tempo de exposição ao calor, que pode influenciar as propriedades bioativas (ERBAY; ICIER, 2009). De acordo García-Pérez et al. (2010) os tratamentos com menores tempos e temperaturas mais elevadas promovem a presença de compostos bioativos.

O resíduo de uva convencional desidratado a 45 °C apresentou maior concentração de AMT (11,65 mg/g) aos 105 minutos de secagem,

mas a partir dos 155 minutos observa-se a redução nesta concentração. O menor teor de AMT foi obtido aos 255 e 295 minutos de secagem. O resíduo de uva convencional desidratado a 45 °C por 295 minutos apresentou redução de 38,66% no teor de AMT quando comparado com o resíduo *in natura* (controle).

O resíduo de uva convencional desidratado a 55 °C apresentou as maiores concentrações de AMT (11,35 e 11,77 mg/g) aos 60 e 100 minutos de secagem. O resíduo de uva convencional desidratado a 55 °C apresentou menor teor de AMT aos 175 e 195 minutos de secagem. O resíduo de uva convencional desidratado a 55 °C por 195 minutos apresentou redução de 27,15% no teor de AMT quando comparado com o resíduo *in natura* (controle).

O resíduo de uva convencional desidratado a 65 °C apresentou maior teor de AMT aos 55 e 95 minutos de secagem. A menor concentração de AMT (6,91 mg/g) foi obtida aos 165 minutos de secagem. O resíduo de uva convencional desidratado a 65 °C por 165 minutos apresentou redução de 34,25% na concentração de AMT ao comparar com o resíduo *in natura* (controle).

O resíduo de uva convencional e orgânico apresentaram redução em sua  $A_w$  ao longo do processo de secagem, sendo que a  $A_w$  final destes resíduos variou de 0,501 a 0,530. A concentração de AMT no resíduo de uva orgânica e convencional desidratado a 45, 55 e 65 °C reduziu significativamente ( $p < 0,05$ ) com o decorrer do tempo de secagem. Por meio deste estudo observou-se que a temperatura utilizada, bem como a origem da matéria prima pode influenciar diretamente o comportamento dos compostos fenólicos. No caso do resíduo de uva orgânica e convencional, a temperatura de secagem mais elevada (55 e 65 °C), parece ser mais adequada para obter menores reduções na concentração de AMT. Ao utilizar a temperatura de secagem de 45 °C um tempo maior de processo é exigido e consequentemente houve maior redução na concentração de AMT.

**Tabela 3.4.** Efeito do processo de secagem na estabilidade das antocianinas monoméricas totais no resíduo de uva orgânica e convencional.

(Continua)			
<i>Tempo de secagem (min)</i>	AMT	Aw	UMD
<i>RO45</i>			
0	2,37 <sup>ab</sup> ± 0,10	0,985 <sup>a</sup> ± 0,01	72,12 <sup>a</sup> ±0,34
30	2,21 <sup>abc</sup> ± 0,11	0,981 <sup>a</sup> ± 0,01	63,42 <sup>b</sup> ±0,21
60	2,71 <sup>a</sup> ± 0,15	0,978 <sup>a</sup> ± 0,01	56,45 <sup>c</sup> ±0,24
105	2,31 <sup>ab</sup> ± 0,10	0,973 <sup>a</sup> ± 0,02	44,76 <sup>d</sup> ±0,11
155	2,14 <sup>bc</sup> ± 0,18	0,962 <sup>a</sup> ± 0,02	37,21 <sup>e</sup> ±0,16
195	1,73 <sup>cd</sup> ± 0,11	0,650 <sup>b</sup> ± 0,01	15,13 <sup>f</sup> ±0,20
255	1,54 <sup>d</sup> ± 0,16	0,553 <sup>c</sup> ± 0,02	9,67 <sup>g</sup> ±0,13
295	1,55 <sup>d</sup> ± 0,10	0,521 <sup>c</sup> ± 0,02	8,89 <sup>h</sup> ±0,12
<i>RO55</i>			
0	2,13 <sup>bc</sup> ± 0,10	0,987 <sup>a</sup> ± 0,01	72,46 <sup>a</sup> ±0,35
30	2,43 <sup>ab</sup> ± 0,11	0,984 <sup>a</sup> ± 0,02	63,84 <sup>b</sup> ±0,10
60	2,80 <sup>a</sup> ± 0,15	0,979 <sup>a</sup> ± 0,01	55,25 <sup>c</sup> ±0,40
100	2,35 <sup>ab</sup> ± 0,10	0,962 <sup>a</sup> ± 0,01	43,39 <sup>d</sup> ±0,19
130	2,15 <sup>b</sup> ± 0,11	0,943 <sup>a</sup> ± 0,03	31,96 <sup>e</sup> ±0,20
175	1,59 <sup>cd</sup> ± 0,25	0,655 <sup>b</sup> ± 0,01	11,94 <sup>f</sup> ±0,24
195	1,56 <sup>d</sup> ± 0,12	0,518 <sup>c</sup> ± 0,01	8,33 <sup>g</sup> ±0,19
<i>RO65</i>			
0	2,26 <sup>bc</sup> ± 0,10	0,989 <sup>a</sup> ± 0,02	72,28 <sup>a</sup> ±0,24
30	2,41 <sup>ab</sup> ± 0,10	0,980 <sup>a</sup> ± 0,02	63,38 <sup>b</sup> ±0,12
55	2,85 <sup>a</sup> ± 0,11	0,975 <sup>a</sup> ± 0,01	59,61 <sup>c</sup> ±0,11
95	2,03 <sup>bcd</sup> ± 0,13	0,964 <sup>a</sup> ± 0,01	39,76 <sup>d</sup> ±0,26
115	1,66 <sup>d</sup> ± 0,16	0,754 <sup>b</sup> ± 0,01	16,84 <sup>e</sup> ±0,21
155	1,70 <sup>d</sup> ± 0,12	0,580 <sup>c</sup> ± 0,02	8,71 <sup>f</sup> ±0,15
165	1,72 <sup>cd</sup> ± 0,10	0,510 <sup>d</sup> ± 0,02	7,89 <sup>g</sup> ±0,30

**Tabela 3.4.** Efeito do processo de secagem na estabilidade das antocianinas monoméricas totais no resíduo de uva orgânica e convencional.

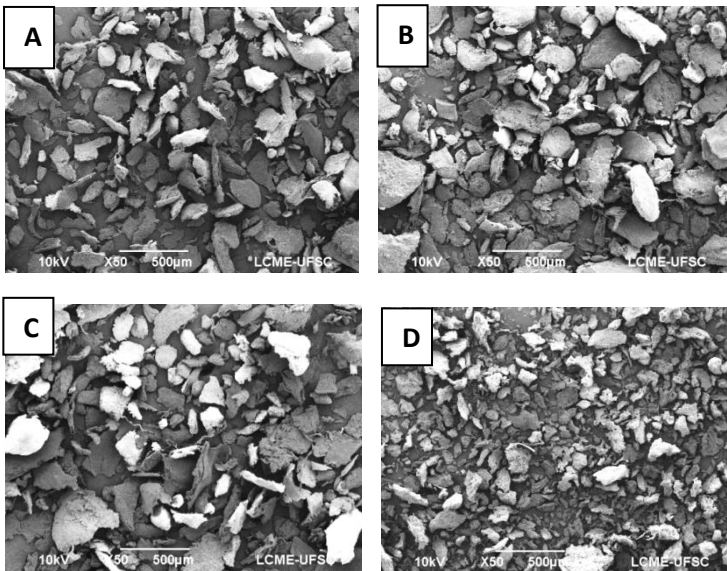
<i>Tempo de secagem (min)</i>	<i>(Conclusão)</i>		
	AMT	Aw	UMD
<i>RC45</i>			
0	10,45 <sup>c</sup> ± 0,11	0,991 <sup>a</sup> ± 0,02	75,00 <sup>a</sup> ±0,46
30	10,73 <sup>bc</sup> ± 0,14	0,990 <sup>a</sup> ± 0,01	71,20 <sup>ab</sup> ±0,44
60	11,22 <sup>ab</sup> ± 0,10	0,988 <sup>a</sup> ± 0,02	67,93 <sup>bc</sup> ± 0,38
105	11,65 <sup>a</sup> ± 0,16	0,985 <sup>a</sup> ± 0,01	65,25 <sup>c</sup> ±0,45
155	9,43 <sup>d</sup> ± 0,28	0,969 <sup>a</sup> ± 0,01	53,59 <sup>d</sup> ±0,20
195	7,98 <sup>e</sup> ± 0,20	0,677 <sup>b</sup> ± 0,01	14,18 <sup>e</sup> ±0,22
255	6,89 <sup>f</sup> ± 0,17	0,516 <sup>c</sup> ± 0,01	9,58 <sup>ef</sup> ±0,44
295	6,41 <sup>f</sup> ± 0,10	0,501 <sup>c</sup> ± 0,01	8,58 <sup>f</sup> ±0,10
<i>RC55</i>			
0	10,20 <sup>bc</sup> ± 0,10	0,994 <sup>a</sup> ± 0,02	76,21 <sup>a</sup> ±0,26
30	10,69 <sup>b</sup> ± 0,10	0,988 <sup>ab</sup> ± 0,01	68,73 <sup>b</sup> ±0,53
60	11,35 <sup>a</sup> ± 0,19	0,979 <sup>ab</sup> ± 0,01	65,84 <sup>b</sup> ±0,41
100	11,77 <sup>a</sup> ± 0,12	0,965 <sup>b</sup> ± 0,02	55,30 <sup>c</sup> ±0,23
130	9,98 <sup>c</sup> ± 0,23	0,936 <sup>c</sup> ± 0,01	38,89 <sup>d</sup> ±0,25
175	7,92 <sup>d</sup> ± 0,14	0,664 <sup>d</sup> ± 0,01	17,11 <sup>e</sup> ±0,20
195	7,43 <sup>d</sup> ± 0,20	0,502 <sup>e</sup> ± 0,01	8,43 <sup>f</sup> ±0,10
<i>RC65</i>			
0	10,51 <sup>b</sup> ± 0,12	0,992 <sup>a</sup> ± 0,02	75,87 <sup>a</sup> ±0,38
30	10,88 <sup>b</sup> ± 0,10	0,991 <sup>a</sup> ± 0,01	68,23 <sup>b</sup> ±0,46
55	11,65 <sup>a</sup> ± 0,11	0,988 <sup>a</sup> ± 0,01	65,66 <sup>c</sup> ±0,21
95	12,04 <sup>a</sup> ± 0,13	0,973 <sup>a</sup> ± 0,01	50,25 <sup>d</sup> ±0,41
115	8,35 <sup>c</sup> ± 0,21	0,724 <sup>b</sup> ± 0,01	27,89 <sup>e</sup> ±0,48
155	7,59 <sup>d</sup> ± 0,20	0,586 <sup>c</sup> ± 0,01	11,46 <sup>f</sup> ±0,47
165	6,91 <sup>e</sup> ± 0,14	0,530 <sup>d</sup> ± 0,01	7,02 <sup>g</sup> ±0,10

Os resultados são expressos em média ± desvio padrão. Letras diferentes para o mesmo parâmetro de análise representam diferenças significativas de acordo com o teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). AMT: Antocianinas monoméricas totais (mg de malvidina- 3,5-glicosídeo/g base seca), Aw: Atividade de água e UMD: umidade. RC45/RC55/RC65- resíduo convencional desidratado a 45, 55 ou 65 °C e RO45/RO55/RO65- resíduo de uva orgânica desidratado a 45, 55 e 65 °C.

### 3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias do resíduo de uva convencional desidratado com circulação de ar a 45, 55 e 65 °C estão apresentadas na Figura 4 (A-C). O efeito da secagem convectiva nas características das partículas dos resíduos foi avaliado pela comparação com o processo de liofilização (Figura D).

**Figura 4.** Micrografias do resíduo de uva convencional desidratado com circulação de ar e liofilizado. Resíduo desidratado a 45, 55 e 65 °C (A, B e C) e Resíduo liofilizado (D).



O método de desidratação bem como a temperatura de secagem pode modificar a morfologia das partículas. As partículas estão distribuídas de forma heterogênea, com aspecto granular e com diferentes formas e tamanhos. O resíduo desidratado a 65 °C apresentou partículas de tamanhos menores (Figura C) ao comparar com as amostras desidratadas a 45 e 55 °C (Figuras A e B). A taxa de secagem foi maior ao utilizar a temperatura de 65 °C, o que promoveu uma rápida evaporação da água e conseqüentemente partículas com superfícies mais

lisas e crostas duras. As temperaturas mais elevadas proporcionaram uma rápida secagem das gotículas de água, o que acarretou a formação de cristais com tamanhos menores (TONON; BRABET; HUBINGER; 2008; MAAS et al. 2011).

Para efeito comparativo entre os processos de secagem foi realizada a análise da morfologia do resíduo submetido ao processo de liofilização. Este resíduo apresentou uma estrutura porosa, que normalmente é formada como resultado da sublimação dos microcristais de gelo durante o processo de liofilização (GERSCHENSON; ROJAS; MARANGONI, 2001). As micrografias mostram que o processo de secagem e a temperatura podem modificar a estrutura da partícula do material.

## CONCLUSÃO

A taxa de secagem foi maior nos resíduos desidratados a 65 °C e a umidade crítica foram menores ao elevar a temperatura de secagem. As curvas de secagem apresentaram taxa decrescente até determinado período de tempo, seguido por um período de taxa constante. O modelo de Page apresentou o maior coeficiente de determinação ( $R^2 > 0,99$ ) e menor valor de chi-quadrado ( $\chi^2$ ) quando comparado com os demais modelos utilizados, sendo este o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais.

A concentração de antocianinas monoméricas totais reduziu significativamente ( $p < 0,05$ ) ao longo do processo de secagem. Os melhores resultados em relação à concentração de antocianinas monoméricas totais foram observados nas amostras desidratadas a 55 e 65 °C por 195 e 165 respectivamente, demonstrando a influência do tempo secagem em sua estabilidade. Por meio das micrografias foi possível observar que as temperaturas de secagens mais elevadas proporcionaram partículas com tamanhos menores.



## CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com a caracterização do resíduo de uva convencional e orgânico pode-se afirmar que estes resíduos são fontes de compostos fenólicos, minerais e monossacarídeos. Ao realizar a desidratação dos resíduos foi possível observar que o método e a temperatura de desidratação influenciam a composição fenólica e atividade antioxidante *in vitro*. Os resíduos convencional e orgânico *in natura* apresentam maior atividade antioxidante de que o resíduo liofilizado e desidratado com circulação de ar a 45, 55 e 65 °C. O resíduo liofilizado apresentou a maior atividade antioxidante *in vitro* de que o resíduo desidratado com circulação de ar quando utilizado o método ABTS. Uma correlação positiva foi encontrada entre a atividade antioxidante determinada pelos métodos ABTS, DPPH e FRAP e os polifenóis totais e taninos condensados.

As propriedades tecnológicas de capacidade de absorção de água e retenção de óleo apresentaram resultados semelhantes para os dois cultivos, no entanto o resíduo liofilizado apresentou a maior capacidade de absorção de água e retenção de óleo de que o resíduo desidratado com circulação de ar. Os resíduos deste estudo apresentam elevadas concentrações de macro e microelementos. Em relação às análises de metais o resíduo de uva convencional apresentou concentrações superiores. Os monossacarídeos estão presentes em quantidades significativas nestes resíduos.

Em relação à cinética de secagem, a taxa de secagem foi maior ao utilizar a temperatura de 65 °C. O modelo de Page apresentou o maior coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o menor valor de chi-quadrado ( $\chi^2$ ), sendo o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais. Quanto à estabilidade das antocianinas monoméricas totais durante o processo de secagem, observou-se que as amostras desidratadas utilizando temperaturas de secagem mais elevadas (55 e 65 °C) apresentaram os melhores resultados, o que pode estar relacionado com o menor tempo de processo. As micrografias demonstram que amostras desidratadas utilizando temperaturas de secagem mais elevadas resultaram em partículas com tamanhos menores.

Os resultados desta pesquisa indicam que os resíduos de uvas possuem grande potencial para serem aproveitados como fonte de compostos fenólicos, antioxidantes, minerais e monossacarídeos. A composição e o baixo custo destes resíduos, bem como os processos de desidratação podem viabilizar sua utilização pela indústria alimentícia, e

consequentemente minimizar os impactos ambientais. Considerando que ainda não foram realizados estudos quanto à composição química do resíduo obtido da centrifugação do suco, recomenda-se que um novo estudo seja realizado para avaliar sua composição fenólica individual, biodisponibilidade *in vitro* e atividade antiproliferativa *in vitro*. Sugerem-se ainda pesquisas com outras variedades de uvas utilizadas para o processamento do suco.

## REFERÊNCIAS

AFZAL, T. M.; ABE, T. Simulation of moisture changes in barley during far infrared radiation drying. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 26, p. 137-145, 2000.

AHMAD-QASEM, M.H.; BARRAJÓN-CATALÁN, E.; MICOL, V.; MULET, A.; GARCÍA-PÉREZ, J.V. Influence of freezing and dehydration of olive leaves (var. Serrana) on extract composition and antioxidant potential. **Food Research International**, v. 50, p.189–196, 2013.

AHMED, J. Drying of vegetables: principles and dryer design. **Handbook of Vegetables and Vegetable Processing**. Sinha, N. K. Ed. Blackwell Publishing Ltd, 279-298, 2011.

AKPINAR, E.K.; BICER, Y.; CETINKAYA, F. Modelling of thin layer drying of parsley leaves in a convective dryer and under open sun. **Journal of Food Engineering**, v. 75, p. 308–315, 2006.

ALONSO, A.M.; GUILLÉN, D.A.; BARROSO, C.G.; PUERTAS, B.; GARCÍA, A. Determination of antioxidant activity of wine byproducts and its correlation with polyphenolic content. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 5832-5836, 2002.

ANASTASIADI, M.; PRATSINIS, H.; KLETSAS, D.; SKALTSOUNIS, ALEXIOS-LEANDROS, HAROUTOUNIAN, S.A. Bioactive non-coloured polyphenols content of grapes, wines and vinification by-products: Evaluation of the antioxidant activities of their extracts. **Food Research International**, v. 43, p. 805-813, 2010.

AOAC. Association of Official Analytical Chemistry. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemistry**. 18. ed. Arlington: Washington, 2005.

ARNOUS, A.; MAKRIS, D.; KEFALAS, P. Correlation of pigment and flavanol content with antioxidant properties in selected aged regional wines from Greece. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 15, p. 655 – 665, 2002.

ARNOUS, A., MEYER, A.S. Comparison of methods for compositional characterization of grape (*Vitis vinifera* L) and apple (*Malus domestica*) skins. **Food and Bioproducts Processing**, v.86, p.79–86, 2008.

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry**, v. 99, n. 1, p. 191-203, 2006.

BARNABÉ, D.; VENTURINI, W.G.; BOLINI, H.M.A. Análise descritiva quantitativa de vinhos produzidos com uvas Niágara Rosada e Bordô. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 10, n. 2, p. 122-129, 2007.

BRASIL. Lei nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003. Dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Diário Oficial da União**, Brasília, 23 dez. 2003.

BeMILLER, J.N. **Plant Cell Walls: Economic Significance**. Encyclopedia of Life Sciences. John Wiley & Sons, 5 p., 2001a.

BeMILLER, J.N. **Polysaccharides**. Encyclopedia of Life Sciences. John Wiley & Sons, 7 p., 2001b.

BENZIE, I.F.F.; STRAIN, J.J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power: The FRAP assay. **Analytical Biochemistry**, v. 239, p. 70 – 76, 1996.

BIERMANN, C.J. Hydrolysis and the other cleavage of glycosidic linkages. In: BIERMANN, C.J.; MCGINNIS, G.D. **Analysis of Carbohydrates by GLC and MS**. Florida: CRC Press, p. 27-41, 1989.

BINDON, K.A., SMITH, P.A.; HOLT, H.; KENNEDY, J.A. Interaction between grape-derived proanthocyanidins and cell wall material 2. Implications for vinification. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 19, p.10736-10746, 2010.

BLUMENKRANTZ, N.; ASBOE-HANSEN, G. New method for quantitative determination of uronic acids. **Analytical Biochemistry**, v. 54, n.2, p. 484-489, 1973.

BOOTS, A.W.; HAENEN, G. R. M. M.; BAST, A. Health effects of quercetin: From antioxidant to nutraceutical. **European Journal of Pharmacology**, v. 585, p. 325-337, 2008.

BRUCE, D.M. Exposed-layer barley drying, three models fitted to new data up to 150 °C. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 32, p. 337-347, 1985.

BUSSE-VALVERDE, N.; GOMEZ-PLAZA, E.; LOPEZ-ROCA, J.M.; GIL-MUNOZ, R.; BAUTISTA-ORTIN, A.B. The extraction of anthocyanins and proanthocyanocins from grapes to wine during fermentative maceration is affected by the enological technique. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 5450-5455, 2011.

CAFFALL, K.H.; MOHNEN, D. The structure, function, and biosynthesis of plant cell wall pectic polysaccharides. **Carbohydrate Research**, v. 344, n. 14, p. 1879-1900, 2009.

CAMARGO, U.A. **Porta-enxertos e cultivares de videira**. Bento Gonçalves: EMBRAPA Uva e Vinho, 2008.

CAMARGO, U. A. Variedade de uva. In: GUERRA et al. **Conhecendo o essencial sobre uvas e vinhos**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, p.17-30, 2009.

CAMARGO U, A.; TONIETTO, J.; HOFFMANN, A. Progressos na viticultura brasileira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, p.144-149, 2011.

CAMPOS, L. Obtenção de extratos de bagaço de uva Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera*): parâmetros de processo e modelagem matemática. 2005. **Dissertação de mestrado em Engenharia de Alimentos**- Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CAMPOS, E.M.F.; ROGONI, T.T.; MASSOCATTO, C.L.; DINIZ, K.M.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D.C. Quantificação de minerais em sucos industrializados. **Arquivos de Ciência da Saúde**, v.14, n. 1, p. 11-16, 2010.

CARPITA, N.; MCCANN, M. The cell wall. In B. B. Buchanan, W. Gruissem, & R. L. Jones (Eds.), *Biochemistry and molecular biology of plants*. **Rockville: American Society of Plant Physiologists**, p. 52-108, 2000.

CASTAÑEDA-OVANDO, A.; HERNÁNDEZ-PACHECO, M.L.; PÁEZ-HERNÁNDEZ, M.E.P.; RODRÍGUEZ, J.A.; GALÁN-VIDAL, C.A. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, v. 113, p. 859-871, 2009.

CATARINO, S.; CURVELO-GARCIA, A.S.; DE SOUSA, R.B. Measurements of contaminant elements of wines by inductively coupled plasma-mass spectrometry: a comparison of two calibration approaches. **Talanta**, v. 70, p. 1073-1080, 2006.

CELMA, A.R.; LÓPEZ-RODRÍGUEZ, F.; BLÁZQUEZ, F.C. Experimental modelling of infrared drying of industrial grape by-products. **Food and Bioproducts Processing**, v. 87, p. 247-253, 2009.

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

DANI, C.; OLIBONI, L.S.; VANDERLINDE, R.; BONATTO, D.; SALVADOR, M.; HENRIQUES, J. A.P. Phenolic content and antioxidant activities of white and purple juices manufactured with organically- or conventionally- produced grapes. **Food and Chemical Toxicology**, v. 45, p. 2574-2580, 2007.

DANI, C.; OLIBONI, L.S.; PASQUALI, M.A.B.; OLIVEIRA, M.R.; UMEZU, F.M.; SALVADOR, M.; MOREIRA, J.C.F.; HENRIQUES, J. A. Intake of purple juice a hepatoprotective agente in wistar rats. **Journal of Medicinal Food**, v. 11, p. 127-132, 2008.

DELOIRE, A.; VAUDOUR, E.; CAREY, V.; BONNARDOT, V.; VAN LEEUWEN, C. Grapevine responses to terroir: A global approach. **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin**, v. 39, p. 149-162, 2005.

DENG, Q.; PENNER, M.H.; ZHAO, Y. Chemical composition of dietary fiber and polyphenols of five different varieties of wine grape pomace skins. **Food Research International**, v. 44, p. 2712-2720, 2011.

DOYMAZ, I.; PALA, M. The thin-layer characteristics of corn. **Journal of Food Engineering**, v. 60, p. 125-130, 2003.

DOYMAZ, I. Drying behaviour of green beans. **Journal of Food Engineering**, v. 69, p. 161–165, 2005.

DOYMAZ, I. Drying kinetics of black grapes treated with different solutions. **Journal of Food Engineering**, v. 76, p. 212–217, 2006.

EMATER. Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Rio Grande do Sul.

EMATER. Produção de uva orgânica. 6º Seminário Regional da Uva Orgânica. Bento Gonçalves, 2012. Disponível em:

<http://www.emater.tche.br/site/noticias.php?id=14899>. Acesso em 05 dez. 2014.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Suco de uva**. Embrapa Informação Tecnológica- Brasília, p. 17-32, 2007.

ERBAY, Z., ICIER, F. Optimization of hot air drying of olive leaves using response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 91, p. 533–541, 2009.

FALCHI, M.; BERTELLI, A.; LO SCALZO, R.; MORASSUT, M.; MORELLI, R. Comparison of cardioprotective abilities between the flesh and skin of grapes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 6613-6622, 2006.

FENNELL, C.W., LIGHT M.E., SPARG, S.G, STAFFORD G.I, VAN STADEN, J. Assessing African medicinal plants for efficacy and safety: agricultural and storage practices. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 9, p. 113-121, 2004.

FERNÁNDEZ-MAR, M.I.; MATEOS, R.; GARCÍA-PARRILLA, M.C.; PUERTAS, B.; CANTOS-VILLAR, E. Bioactive compounds in wine: Resveratrol, hydroxytyrosol and melatonin: A review. **Food Chemistry**, v. 130, p. 797-813, 2012.

FRANCIS, F.J. Anthocyanins and betalains: composition and applications. **Cereal Foods World**, v. 45, p. 208-213, 2000.

FRANKEL, E.N.; BOSANEK, C.A.; MEYER, A.S.; SILLIMAN, K.; KIRK, L.L. Commercial grape juices inhibit the in vitro oxidation of human low-density lipoproteins. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 46, p. 834-838, 1998.

GARCÍA-PÉREZ, J.V.; GARCÍA-ALVARADO, M.A.; CÁRCCEL, J.A.; MULET, A. Extraction kinetics modeling of antioxidants from grape stalk (*Vitis vinifera* var. Bobal): influence of drying conditions. **Journal of Food Engineering**, v. 101, p. 49-58, 2010.

GERSCHENSON, L.; ROJAS, A.; MARANGONI, A. Effects of processing on kiwi fruit dynamic rheological behaviour and tissue structure. **Food Research International**, v. 34, p. 1-6, 2001.

GIUSTI, M.M.; WROLSTAD, R.E. **Anthocyanins: characterization and measurement with UV-visible spectroscopy**, F1.2.1-13. In: Wrolstad, R.E. Current protocols in food analytical chemistry. New York: John Wiley & Sons Inc., 2001.

GLÓRIA, M.M.; REGITANO-d' ARCE, M.A.B. Concentrado e isolado proteico de torta de castanha do Pará: obtenção e caracterização química e funcional. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, p. 1-8, 2000.

GÓMEZ-ALONSO, S.; GARCÍA-ROMERO, E.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. HPLC analysis of diverse grape and wine phenolics using direct injection and multidetection by DAD and fluorescence. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.20, p.618-626, 2007.

GONZÁLEZ-CENTENO, C.; ROSSELLÓ, S.; SIMAL, M.C.; GARAU, F.; LÓPEZ, A. Physico-chemical properties of cell wall materials obtained from ten grape varieties and their byproducts: grape pomaces and stems. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, p. 1580-1586, 2010.



GRINDER-PEDERSEN, L.; RASMUSSEN, S.E.; BUGEL, S.; JORGENSEN, L.V.; DRAGSTED, L.O.; GUNDERSEN, V.; SANDSTRÖM, B. Effect of diets based on foods from conventional versus organic production on intake and excretion of flavonoids and markers of antioxidative defense in humans. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 51, p. 5671-5676, 2003.

HANASAKI, Y.; OGAWA, S.; FUKUI, S. The correlation between active oxygens scavenging and antioxidative effects of flavonoids. **Free Radical Biology and Medicine**, v.16, p.845-850, 1994.

HATAMIPOUR, M.S.; KAZEMI, H.H; NOORALIVAND,A.; NOZARPOOR, A. Drying characteristics of six varieties of sweet potatoes in different dryers. **Food and Bioproducts Processing**, v. 85 p. 171–177, 2007.

HAWLADER, J.N.A.; UDDIN, M. S.; HO, J. C.; TENG, A. B. W. Drying characteristics of tomatoes. **Journal of Food Engineering**, v. 14, p. 265-268, 1991.

HENDERSON, S. M; PABIS, S. Grain drying theory II. Temperature effects on drying coefficients. **Journal of Agricultural**, v. 44, p. 1111–1122, 1961.

HEREDIA, A.; BARRERA, C.; ANDRÉS, A. Drying of cherry tomato by a combination of different dehydration techniques. Comparison of kinetics and other related properties. **Journal of Food Engineering**, v.80, p. 111-118, 2007.

HOLLMAN, P.C.H.; ARTS, I.C.W. Flavonols, flavones and flavanols – nature, occurrence and dietary burden. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, p. 1081-1093, 2000.

IGARTUBURU, J.M.; PANDO, E.; RODRIGUEZ, L.; GIL SERRANO, A. An acidic xyloglucan from grape skins. **Phytochemistry**, v.46, p. 1307–1312, 1997.

JACKSON, R.S. **Wine Science – Principles and Applications**. London, UK. 3ed. Academic Press, p. 789, 2008.

- JAYAPRAKASHA, G. K.; SELVI, T.; SAKARIAH, K. K. Antibacterial and antioxidant activities of grape (*Vitis vinifera*) seed extracts. **Food Research International**, v. 36, p. 117–122, 2003.
- KATSUBE, N.; KEIKO, I.; TSUSHIDA, T.; YAMAKI, K.; KOBORI, M. Induction of apoptosis in cancer cells by bilberry (*Vaccinium myrtillus*) and the anthocyanins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 68-75, 2003.
- KIM, Y.K.; GUO, Q.; PACKER, L. Free radical scavenging activity of red ginseng aqueous extracts. **Toxicology**, v. 172, p. 149-156, 2002.
- KONG, J.M.; CHIA, L.S.; GOH, N.K.; BROUILLARD, R. Analysis and biological activities of anthocyanins. **Phytochemistry**, v. 65, p. 923-933, 2003.
- LARRAURI, J.A.; RUPÉREZ, P.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of drying temperature on the stability of polyphenols and antioxidant activity of red grape pomace peels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 1390-1393, 1997.
- LARRAURI, J.A.; SANCHEZ-MORENO, C.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of temperature on the free radical scavenging capacity of extracts from red and white grape pomace peels. **Journal of Agricultural & Food Chemistry**, v. 46, p. 2694–2697, 1998.
- LAVELLI, V.; SRI HARSHA, P.S.; TORRI, L.; ZEPPA, G. Use of winemaking by-products as an ingredient for tomato puree: The effect of particle size on product quality. **Food Chemistry**, v. 152, p. 162–168, 2014.
- LEE, S.J.; UMANO, K.; SHIBAMOTO, T.; LEE, K.G. Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme leaves (*Thymus vulgaris* L.) and their antioxidant properties. **Food Chemistry**, v. 91, p. 131-7, 2005.
- LEMBERKOVICS, E.; CZINNERA, E.; SZENTMIHÁLYIB, K.; BALÁZSA, A.; SZOKEA, E. Comparative evaluation of Helichrysi flos herbal extracts as dietary sources of plant polyphenols, and macro- and microelements. **Food Chemistry**, v. 78, p. 119–12, 2002.

LEWICKI, P.P. Design of hot air drying for better foods. **Trends in Food Science and Technology**, v. 17, p. 153-163, 2006.

LI, W.; WEI, C.; WHITE, P.J.; BETA, T. High- Amylose corn exhibits better antioxidant activity than typical and waxy genotypes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 291-298, 2007.

LLOBERA, A.; CAÑELLAS, J. Dietary fibre content and antioxidant activity of Manto Negro red grape (*Vitis vinifera*): pomace and stem. **Food Chemistry**, v. 101, p. 659-666, 2007.

LOULI, V.; RAGOUSSIS, N.; MAGOULAS, K. Recovery of phenolic antioxidants from wine industry by-products. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 201-208, 2004.

MAAS, S.G. et al. The impact of spray drying outlet temperature on the particle morphology of mannitol. **Powder Technology**, v. 213, p. 27–35, 2011.

MADAMBA, P.S. Thin layer drying models for osmotically pré-dried young coconut. **Drying technology**, v. 21, p. 1759-1780, 2003.

MAIA, J.D.G.; CAMARGO, U.A. **Sistema de produção de uvas rústicas para processamento em regiões tropicais do brasil**. Bento Gonçalves: EMBRAPA Uva e Vinho, 2005. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Uva/UvasRusticasParaProcessamento/cultivares.htm>>. Acesso em: 08. dez.2014.

MAIER, T.S.; ANDREAS, K.; DIETMAR, R. C. Residues of grape (*Vitis vinifera* L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants. **Food Chemistry**, v. 112, p. 551-559, 2009.

MARINOVA, E. M.; YANISHLIEVA, N. V. Antioxidant activity and mechanism of action of some phenolic acids at ambient and high temperatures. **Food Chemistry**, v. 81, p. 189-197, 2003.

MARQUES, L.G.; PRADO, M. M.; FREIRE, J. T. Rehydration characteristics of freeze-dried tropical fruits. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, p. 1232–1237, 2009.

MARQUEZ, A., SERRATOSA, M.P., LOPEZ-TOLEDANO, A., MERIDA, J. Colour and phenolic compounds in sweet red wines from Merlot and Tempranillo grapes chamber-dried under controlled conditions. **Food Chemistry**, v. 130, p. 111–120, 2012.

MARZAROTTO, V. **Suco de Uva**. In: VENTURINI FILHO, W. G. Tecnologia de bebidas: Matéria-prima, processamento, BPF/APPCC, legislação, mercado. São Paulo: Edgard Blücher, p. 311-345, 2005.

MATTIVI, F., FERREIRA, A.E., VRHOVSEK, U.; PEDROSA, C.R., BORDIGNON-LUÍS, T.M., GRIS, F.E. Proanthocyanidin profile and antioxidant capacity of Brazilian *Vitis vinifera* red wines. **Food Chemistry**, v. 126, p. 213-220, 2011.

MEJIA-MEZA, E.I., YANEZ, J.A., DAVIES, N.M., RASCO, B., YOUNCE, F., REMSBERG, C.M. Improving nutritional value of dried blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.) combining microwave-vacuum, hot-air drying and freeze drying technologies. **International Journal of Food Engineering**, v. 4, n. 5, 2008.

MELLO, L.M.R. (2013). Vitivinicultura brasileira: Panorama 2012 (Vol. 137). Comunicado Técnico [Available from: <http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/comunicado/#a2013>].

MERKEN, H.M.; BEECHER, G.R. Measurement of food flavonoids by high-performance liquid chromatography: A review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 577-599, 2000.

MIDILLI, A. Determination of pistachio drying behaviour and conditions in a solar drying system. **International Journal Energy Research**, v. 25, p. 715–725, 2001.

MIDILLI, A.; KUCUK, H. Mathematical modelling of thin layer drying of pistachio by using solar energy. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 1111–1122, 2003.

MILLOUR, S.; NOEL, L.; KADAR, A.; CHEKRI, R.; VASTEL, C.; GUÉRIN, T. Simultaneous analysis of 21 elements in foodstuffs by ICP-MS after closed-vee microwave digestion: Method validation. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, p. 111–120, 2011.

MIGNÉ, C.; PRENSIER, G.; GRENET, E. Immunogold labelling of xylans and arabinoxylans in the plant cell walls of maize stems. **Biology of the Cell**, v. 91, p. 267-276, 1994.

MOHNEN, D. Pectin structure and biosynthesis. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 11, p. 266-277, 2009.

MONAGAS, M.; SUÁREZ, R.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C.; BARTOLOMÉ, B. Simultaneous determination of nonanthocyanin phenolic compounds in red wine by HPLC-DAD/ESI-MS. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 56, p. 139- 147, 2005.

MORENO-ARRIBAS, M.V.; POLO, M.C. **Wine Chemistry and Biochemistry**. Springer Science, New York, USA, 2009.

MORRISON, I.M. **Polysaccharides: Plant Noncellulosic**. Encyclopedia of Life Sciences. John Wiley & Sons, 7 p., 2001.

MUJUMDAR, A.S. Principles, classification, and selection of dryers. In: MUJUMDAR, A.S. et al. **Hand-book of Industrial Drying**. New York: Taylor & Francis Group, LLC, 3 ed, p. 4-31, 2006.

MUJUMDAR, A.S. **Handbook of industrial drying**. New York: Marcel Dekker. V.1, 1995.

MURGA, R.; RUIZ, R.; BELTRÁN, S.; CABEZAS, J.L. Extraction of natural complex phenols and tannins from grape seeds by using supercritical mixtures of carbon dioxide and alcohol. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 48, p. 3408-3412, 2000.

NIXDORF, S.L.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. Brazilian red wines made from the hybrid grape cultivar Isabel: Phenolic composition and antioxidant capacity. **Analytica Chimica Acta**, v. 659, p. 208-215, 2010.

ORDOÑES, J. A. Tecnología de Alimentos, v.1- **Componentes dos Alimentos e Processos**. Porto Alegre: Atmed, p. 274, 2005.

- PAGE, G.E. **Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers.** Department of Mechanical Engineering, Purdue University, USA, 1949.
- PANCHARIYA, P. C.; POPOVIC, D.; SHARMA, A. L. Thin-layer modeling of black tea drying process. **Journal of Food Engineering**, v.52, p.349-357, 2002.
- PANGAVHANE, D.R.; SAWHNEY, R.L.; SARSAVADIA, P. N. Effect of various dipping pretreatment on drying kinetics of Thompson seedless grapes. **Journal of Food Engineering**, v. 39, p. 211-216, 1999.
- PANORETTO, L. Polifenoli e tecnica enologica, **Selepress: Milan**, p.101-132, 1977.
- PORTER, L.J.; HRSTICH, L.N.; CHAN, B.G. The conversion of procyanidins and prodelphinidins to cyaniding and delphinidin. **Phytochemistry**, v. 1, v. 25,p. 223-230, 1986.
- PRAKASH, S.; JHA, K.S.; DATTA, N. Performance evaluation of blanched carrots dried by three different dries. **Journal of Food Engineer**, v. 63, p. 305-313, 2004.
- PRIEUR, C.; RIGAUD, J.; CHEYNIER, V.; MOUTOUNET, M. Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds. **Phytochemistry**, v. 36, p. 781-784, 1994.
- PROTAS, J.F.S.; CAMARGO, U.A; MELLO, L.M.R. **A viticultura brasileira: realidade e perspectivas.** Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2008.
- PROTAS, J. F. S; CAMARGO, U. A. **Vitivinicultura Brasileira: Panorama Setorial de 2010.** Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, p. 110, 2010.
- RATTI, C. Hot air and freeze- drying of high-value foods: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 49, n. 4,p. 311-319, 2001
- RANGANNA, S. Manual of analysis of fruit and vegetable products. **New Delhi: Tata McGraw Hill Publishing Company Ltd**, p. 634, 1977.

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

RIBÉREAU-GAYON, P.; DUBOURDIEU, D.; DONÉCHE, B.; LONVAUD, A. **Handbook of Enology: the microbiology of wine and vinifications**. 2ed. Wiley & Sons, p. 429, 2006.

RIVERO-PÉREZ, M.D.; MUÑIZ, P.; GONZÁLEZ-SANJOSÉ, M.L. Antioxidant profile of red wines evaluated by total antioxidant capacity, scavenger activity and biomarkers of oxidative stress methodologies. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 5476-5793, 2007.

RIZZON, L.A.; MANFROI, V.; MENEGUZZO, J. **Elaboração de suco de uva na propriedade vitícola**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, p. 24, 1998.

RIZZON, L.A.; MENEGUZZO, J. **Suco de uva**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2007.

ROBERTS, J.S, KIDD, D.R, PADILLA-ZAKOUR, O. Drying kinetics of grape seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 89, p. 460–465, 2008.

ROCKENBACH, I.I., RODRIGUES, E., GONZAGA, L.V., CALIARI, V., GENOVESE, M.I., GONÇALVES, A.E.S.S., FETT, R. Phenolic compounds content and antioxidant activity in pomace from selected red grapes (*Vitis vinifera* L. and *Vitis labrusca* L.) widely produced in Brazil. **Food Chemistry**, v. 127, p. 174-179, 2011.

ROMERO-CASCALES, I.; ROS-GARCÍA, L. M.; LÓPEZ-ROCA, J. M.; GÓMEZ-PLAZA, E. The effect of a commercial pectolytic enzyme on grape skin cell wall degradation and colour evolution during the maceration process. **Food Chemistry**, v. 130, p. 626-631, 2012.

SÁNCHEZ-ALONSO, I.; BORDERÍAS, A.J. Technological effect of red grape antioxidant dietary fibre added to minced fish muscle. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 43, p. 1009–1018, 2008.

SANTANA, M.T.A. Caracterização físico-química, química e sensorial de frutos e vinhos de cv. Patrícia (*Vitis labrusca* L.). 2005. 94 p.

**Dissertação de mestrado em Ciência dos Alimentos**- Universidade Federal de Lavras, 2005.

SERRATOSA, A.P.; LOPEZ-TOLEDANO, A.; MERIDA, J.; MEDINA, M. Changes in color and phenolic compounds during the raisining of grape cv. Pedro Ximenez. **Journal of Agricultura and Food Chemistry**, v. 63, p. 2810–2816., 2008.

SCHWARTZ, S.J.; VONELBEE, J.H; GIUSTI, M.M. Corantes. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L.; FENNEMA, O.R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4 Ed. Porto Alegre: Artmed, p. 445-498, 2010.

SHARAF-ELDEN, Y. I.; BLAISDELL, J. L.; HAMDY, M. Y. A model for ear corn drying. **Transactions of the ASAE**, v. 5, p. 1261–1265, 1980.

SHARMA, R.; CHANDRESHWOR, L.; LAWRENCE, A.; TANEJA, A.; KUMAR, A. Evaluation of trace metal contents in food products within the network of shops and local markets of Agra, India. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 74, p. 195, 2005.

SHOJAEI-ALIABADI, S.; HOSSEINI, S. M .; TIWARI, B.; HASHEMI, M.; FADAVI, G.; KHAKSAR, R. Polyphenols content and antioxidant activity of Ghure (unripe grape) marc extract: Influence of extraction time, temperature and solvent type. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 48, p. 412–418, 2013.

SILVA, L. M. L. R. Caracterização dos Subprodutos da Vinificação. Revista do ISPV – nº 28. Outubro de 2003. Disponível em: <<http://www.ipv.pt/millennium/Millennium28/10.pdf>> Acesso em 09 dez 2014.

SINGH, B.; KUMAR, A.; GUPTA, A. K. Study of mass transfer kinetics and effective diffusivity during osmotic dehydration of carrot cubes. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 471-480, 2007.



SINGLETON, V.L.; ROSSI, J.A. Colourimetry of total phenolics with phosphomolibdicphosphotungstic acid reagent. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, p. 144-158, 1965.

SINGLETON, K.W.; STANSBURY, M.J.; GIUSTI, M.; VAN BREEMEN, R.B.; WALLIG, M.; RIMANDO, A. Inhibition of Mammary Tumorigenesis by Concord Grape Juice Constituents. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 7280-7286, 2003.

SPÁCIL, Z.; NOVÁKOVÁ, L.; SOLIDH, P. Analysis of phenolic compounds by high performance liquid chromatography. **Talanta**, v. 76, p. 189-199, 2008.

SPANGHERO, M.; SALEM, A.Z.M.; ROBINSON, P.H. Chemical composition, including secondary metabolites, and rumen fermentability of seeds and pulp of Californian (USA) and Italian grape pomaces. **Animal Feed Science and Technology**, v. 152, p. 243–255, 2009.

SRI HARSHA, P.S.C, GARGANA, C., SIMONETTI, P., SPIGNO, G., LAVELLI, V. Characterization of phenolics, in vitro reducing capacity and anti-glycation activity of red grape skins recovered from winemaking by-products. **Bioresource Technology**, v.140, p. 263–268, 2013.

STAUB, G.A. O financiamento do banco do Brasil à agricultura orgânica e preservação ambiental do estado do Paraná. 2003. 139 f. **Dissertação de mestrado** – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

STRUMILLO, C; KUDRA, T. **Drying: Principles, applications and design**. New York: Gordon and Breach Science Publishers, p. 448, 1986.

SZYMCZYCHA-MADEJA, A.; WELNA, M.; JEDRYCZKO, D., POHL, P. Developments and strategies in the spectrochemical elemental analysis of fruit juices. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 55, p. 68–80, 2014.

TOALDO, I.M., FOGOLARI, O., PIMENTEL, G.C.; GOIS, J.S., BORGES, D.L.G., CALIARI, V., BORDIGNON-LUIZ, M.T Effect of grape seeds on the polyphenol bioactive content and elemental composition by ICP-MS of grape juices from *Vitis labrusca* L. **LWT - Food Science and Technology**, v. 53, p. 1-8, 2013

TOALDO, I.M.; CRUZ, F.A.; ALVES, T.L.; GOIS, J.S.; BORGES, D.L.G., CUNHA, H.P., SILVA, E.L. Bordignon-Luiz, M.T. Bioactive potential of *Vitis labrusca* L. grape juices from the Southern Region of Brazil: Phenolic and elemental composition and effect on lipid peroxidation in healthy subjects. **Food Chemistry**, v. 173, p. 527–535, 2015.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M.D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p. 411–418, 2008.

TRAVAGLIA, F.; BORDIGA, M.; LOCATELLI, M.; COISSON, J.D.; ARLORIO, M. Polymeric proanthocyanidins in skins and seeds of 37 *Vitis vinifera* L. cultivars: a methodological comparative study. **Food Chemistry**, v. 76, p. 742– 749, 2011.

VELARDI, A.S., BARRESI, A.A. Desenvolvimento de modelos simplificados para o processo de liofilização e investigação das condições ideais de operação. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 86, p. 9-22, 2008.

VERSARI, A.; BOULTON, R. B.; PARPINELLO, G. P. A comparison of analytical methods for measuring the color components of red wines. **Food Chemistry**, v. 106, p. 397-402, 2008.

VENTURIN, L. Influência da temperatura de extração na elaboração de suco de uva Isabel (*Vitis labrusca*) pelo método de arraste de vapor. 2004. 31 f. **Monografia**- Centro Federal de Educação Tecnológica, Bento Gonçalves, 2004.

VIDAL, S.; WILLIAMS, P.; O'NEILL, M.A.; PELLERIN, P. Polysaccharides from grape berry cell walls. Part I: tissue distribution and structural characterization of the pectic polysaccharides. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 315–323, 2001.

VILANOVA, M.; MASA, A. Flavonoid and aromatic characterisation of cv. Albarín blanco (*Vitis vinifera* L.). **Food Chemistry**, v. 107, p. 273-281, 2008.

YI, C.; SHI, J.; KRAMER, J.; XUE, S.; JIANG, Y.; ZHANGC, M.; MA, Y.; POHORLYE, J. Fatty acid composition and phenolic antioxidants of winemaking pomace powder. **Food Chemistry**, v. 114, p. 570–576, 2009.

XIAO, H-W.; PANG, C-L.; WANG, L-H.; BAI, J-W.; YANG, W-X.; GAO, Z-J. Drying kinetics and quality of Monukka seedless grapes dried in an air-impingement jet dryer. **Biosystems Engineering**, v. 105, p. 233–240, 2010.

WATERHOUSE, A.T. Determination of Total Phenolics. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**. v.II.1(8), 2002.

WHITAKER, J. Enzymes. In: FENNEMA, O. R. (Ed.). **Food Chemistry**. 3 ed. New York: Marcel Dekker, p. 431-530, 1996.

WOJDYLO, A.; FIGIEL, A.; OSZMIANSKI, J. Effect of drying methods with the application of vacuum microwaves on the bioactive compounds, color, and antioxidant activity of strawberry fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 1337-1343, 2009.

WOLFROM, M.L.; THOMPSON, A. Acetylation. **Methods in Carbohydrate Chemistry**, v. 2, p. 211-215, 1963a.

WOLFROM, M.L.; THOMPSON, A. Reduction with sodium borohydride. **Methods Carbohydrate Chemistry**, v. 2, p. 65-68, 1963b.

ZHONG, R.; YE, Z. **Secondary Cell Walls**. Encyclopedia of Life Sciences. John Wiley & Sons, 9 p., 2009.



## **APÊNDICES**



**Apêndice A.** Parâmetros de ajuste dos modelos matemáticos, coeficiente de determinação e chi-quadrado para resíduos de uva convencional desidratada a 45 °C.

Amostras 45°C	Modelo	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>
RU 1	Lewis k= 0,011155 <sup>(min-1)</sup>	0,9721	0,00692
RU 2	Lewis k= 0,011277 <sup>(min-1)</sup>	0,9815	0,00432
RU 3	Lewis k= 0,012622 <sup>(min-1)</sup>	0,9835	0,00384
RU 1	Henderson-Pabis k= 0,012221 <sup>(min-1)</sup> , a= 1,100080	0,9777	0,00594
RU 2	Henderson-Pabis k= 0,012215 <sup>(min-1)</sup> , a= 1,085124	0,9857	0,00359
RU 3	Henderson-Pabis k= 0,013593 <sup>(min-1)</sup> , a= 1,081239	0,9871	0,00322
RU 1	Page k= 0,000621 <sup>(min-1)</sup> , n= 1,628227	0,9961	0,00105
RU 2	Page k= 0,001406 <sup>(min-1)</sup> , n= 1,453719	0,9974	0,00065
RU 3	Page k= 0,001708 <sup>(min-1)</sup> , n= 1,444138	0,9980	0,0005
RU 1	Dois termos k= 0,012220 <sup>(min-1)</sup> , a= 0,548665, b= 0,551390	0,9777	0,00693
RU 2	Dois termos k= 0,012215 <sup>(min-1)</sup> , a= 0,560364, b= 0,524752	0,9857	0,00418
RU 3	Dois termos k= 0,013593 <sup>(min-1)</sup> , a= 0,542279, b= 0,538948	0,9871	0,00376

RU 1/ RU2/ RU3 correspondem à razão de umidade de cada experimento; *a*, *b*, *k* e *n* são os coeficientes de ajustes dos modelos; R<sup>2</sup> corresponde ao coeficiente de determinação e χ<sup>2</sup> ao chi-quadrado.

**Apêndice B.** Parâmetros de ajuste dos modelos matemáticos, coeficiente de determinação e chi-quadrado para resíduos de uva convencional desidratada a 55 °C.

Amostras 55 °C	Modelo	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>
RU1	Lewis k= 0,016321 <sup>(min-1)</sup>	0,9833	0,00359
RU 2	Lewis k= 0,015513 <sup>(min-1)</sup>	0,9685	0,0077
RU 3	Lewis k= 0,020257 <sup>(min-1)</sup>	0,9811	0,0043
RU 1	Page k= 0,003009 <sup>(min-1)</sup> , n= 1,395775	0,9966	0,00078
RU 2	Page k= 0,000780 <sup>(min-1)</sup> , n= 1,696526	0,9972	0,00072
RU 3	Page k= 0,002361 <sup>(min-1)</sup> , n= 1,528480	0,9987	0,0003
RU 1	Henderson- Pabis k= 0,017360 <sup>(min-1)</sup> , a= 1,067373	0,9859	0,00322
RU 2	Henderson- Pabis k= 0,017167 <sup>(min-1)</sup> , a= 1,116369	0,9757	0,00632
RU 3	Henderson- Pabis k= 0,021971 <sup>(min-1)</sup> , a= 1,096101	0,9856	0,0035
RU 1	Dois termos k= 0,017360 <sup>(min-1)</sup> , a= 0,518813, b= 0,548562	0,9859	0,00368
RU 2	Dois termos k= 0,017168 <sup>(min-1)</sup> , a= 0,579919, b= 0,536477	0,9757	0,00723
RU 3	Dois termos k= 0,021971 <sup>(min-1)</sup> , a= 0,583069, b= 0,513033	0,9856	0,00400

RU 1/ RU2/ RU3 correspondem à razão de umidade de cada experimento; a, b, k e n são os coeficientes de ajustes dos modelos; R<sup>2</sup> corresponde ao coeficiente de determinação e χ<sup>2</sup> ao chi-quadrado.



**Apêndice C.** Parâmetros de ajuste dos modelos matemáticos, coeficiente de determinação e chi-quadrado para resíduos de uva convencional desidratada a 65 °C.

Amostras 65 °C	Modelo	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>
RU 1	Lewis k= 0,016831 <sup>(min-1)</sup>	0,9750	0,00635
RU 2	Lewis k= 0,018034 <sup>(min-1)</sup>	0,9753	0,00621
RU 3	Lewis k= 0,016662 <sup>(min-1)</sup>	0,9711	0,00746
RU 1	Page k= 0,001725 <sup>(min-1)</sup> , n= 1,558636	0,9983	0,00045
RU 2	Page k= 0,002077 <sup>(min-1)</sup> , n=1,535791	0,9963	0,00099
RU 3	Page k= 0,001359 <sup>(min-1)</sup> , n= 1,612831	0,9972	0,00076
RU 1	Henderson-Pabis k= 0,018976 <sup>(min-1)</sup> , a= 1,116610	0,9830	0,00454
RU 2	Henderson-Pabis k= 0,020030 <sup>(min-1)</sup> , a= 1,103162	0,9814	0,00491
RU 3	Henderson-Pabis k= 0,018820 <sup>(min-1)</sup> , a= 1,119241	0,9794	0,00558
RU 1	Dois termos k= 0,018980 <sup>(min-1)</sup> , a= 0,564481, b= 0,552148	0,9830	0,00502
RU 2	Dois termos k= 0,020030 <sup>(min-1)</sup> , a= 0,551427, b= 0,551751	0,9814	0,00543
RU 3	Dois termos k= 0,018819 <sup>(min-1)</sup> , a= 0,565125, b= 0,554110	0,9794	0,00617

RU 1/ RU2/ RU3 correspondem à razão de umidade de cada experimento; *a*, *b*, *k* e *n* são os coeficientes de ajustes dos modelos; R<sup>2</sup> corresponde ao coeficiente de determinação e χ<sup>2</sup> ao chi-quadrado.

**Apêndice D.** Parâmetros de ajuste dos modelos matemáticos, coeficiente de determinação e chi-quadrado para resíduos de uva orgânica desidratada a 45 °C.

Amostras 45 °C	Modelo	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>
RU 1	Lewis k= 0,014111 <sup>(min-1)</sup>	0,9875	0,0028
RU 2	Lewis k= 0,011634 <sup>(min-1)</sup>	0,9856	0,00331
RU 3	Lewis k= 0,012793 <sup>(min-1)</sup>	0,9831	0,00385
RU 1	Page k=0,002705 <sup>(min-1)</sup> , n= 1,373948	0,9980	0,00047
RU 2	Page k= 0,002023 <sup>(min-1)</sup> , n=1,383736	0,9981	0,00045
RU 3	Page k= 0,001940 <sup>(min-1)</sup> , n=1,418770	0,9959	0,00099
RU 1	Henderson-Pabis k=0,014976 <sup>(min-1)</sup> , a= 1,065616	0,9897	0,00245
RU 2	Henderson-Pabis k=0,012616 <sup>(min-1)</sup> , a=1,085892	0,9898	0,00251
RU 3	Henderson-Pabis k= 0,013590 <sup>(min-1)</sup> , a=1,065840	0,9855	0,00354
RU 1	Dois termos k=0,014976 <sup>(min-1)</sup> , a=0,539263, b=0,526346	0,9897	0,00286
RU 2	Dois termos k= 0,012616 <sup>(min-1)</sup> , a=0,546073, b=0,539816	0,9898	0,00293
RU 3	Dois termos k=0,013592 <sup>(min-1)</sup> , a=0,533103, b=0,532740	0,9855	0,00413

RU 1/ RU2/ RU3 correspondem à razão de umidade de cada experimento; *a*, *b*, *k* e *n* são os coeficientes de ajustes dos modelos; R<sup>2</sup> corresponde ao coeficiente de determinação e χ<sup>2</sup> ao chi-quadrado.

**Apêndice E.** Parâmetros de ajuste dos modelos matemáticos, coeficiente de determinação e chi-quadrado para resíduos de uva orgânica desidratada a 55 °C.

Amostras 55 °C	Modelo	R <sup>2</sup>	$\chi^2$
RU 1	Lewis K= 0,013149 <sup>(min-1)</sup>	0,9596	0,01017
RU 2	Lewis K= 0,014603 <sup>(min-1)</sup>	0,9757	0,00559
RU 3	Lewis K= 0,016391 <sup>(min-1)</sup>	0,9753	0,00588
RU 1	Page k= 0,000372 <sup>(min-1)</sup> , n= 1,809246	0,9973	0,00072
RU 2	Page k= 0,001569 <sup>(min-1)</sup> , n= 1,512464	0,9963	0,0009
RU 3	Page k= 0,001431 <sup>(min-1)</sup> , n=1,572958	0,9977	0,00056
RU 1	Henderson-Pabis k= 0,014918 <sup>(min-1)</sup> , a= 1,140002	0,9708	0,00786
RU 2	Henderson-Pabis k= 0,015989 <sup>(min-1)</sup> , a= 1,099227	0,9814	0,00456
RU 3	Henderson-Pabis k= 0,018035 <sup>(min-1)</sup> , a= 1,109767	0,9816	0,00466
RU 1	Dois termos k= 0,014917 <sup>(min-1)</sup> , a= 0,568865, b= 0,571135	0,9708	0,00898
RU 2	Dois termos k= 0,015991 <sup>(min-1)</sup> , a= 0,550157, b= 0,549045	0,9814	0,00521
RU 3	Dois termos k= 0,018036 <sup>(min-1)</sup> , a=0,555266, b= 0,554494	0,9816	0,00533

RU 1/ RU2/ RU3 correspondem à razão de umidade de cada experimento; *a*, *b*, *k* e *n* são os coeficientes de ajustes dos modelos; R<sup>2</sup> corresponde ao coeficiente de determinação e  $\chi^2$  ao chi-quadrado.

**Apêndice F.** Parâmetros de ajuste dos modelos matemáticos, coeficiente de determinação e chi-quadrado para resíduos de uva orgânica desidratada a 65 °C.

Amostras 65 °C	Modelo	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>
RU 1	Lewis K= 0,015943 <sup>(min-1)</sup>	0,9666	0,00883
RU 2	Lewis K=0,016426 <sup>(min-1)</sup>	0,9679	0,00835
RU 3	Lewis K=0,016716 <sup>(min-1)</sup>	0,9689	0,00813
RU 1	Page k=0,000925 <sup>(min-1)</sup> , n= 1,691196	0,9977	0,00062
RU 2	Page k=0,001036 <sup>(min-1)</sup> , n=1,674506	0,9972	0,00075
RU 3	Page k= 0,001120 <sup>(min-1)</sup> , n=1,662021	0,9973	0,00074
RU 1	Henderson-Pabis k= 0,018208 <sup>(min-1)</sup> , a= 1,130442	0,9767	0,00648
RU 2	Henderson-Pabis k= 0,018547 <sup>(min-1)</sup> , a=1,119252	0,9763	0,00648
RU 3	Henderson-Pabis k= 0,018923 <sup>(min-1)</sup> , a=1,122348	0,9776	0,00616
RU 1	Dois termos k= 0,018207 <sup>(min-1)</sup> , a=0,565195, b= 0,565246	0,9767	0,00717
RU 2	Dois termos k=0,018547 <sup>(min-1)</sup> , a=0,552456, b=0,566789	0,9763	0,00716
RU 3	Dois termos k=0,018923 <sup>(min-1)</sup> , a=0,547679, b=0,574651	0,9776	0,0068

RU 1/ RU2/ RU3 correspondem à razão de umidade de cada experimento; *a*, *b*, *k* e *n* são os coeficientes de ajustes dos modelos; R<sup>2</sup> corresponde ao coeficiente de determinação e χ<sup>2</sup> ao chi-quadrado.